

А. Т. МАРХ и Р. В. КРЖЕВОВА

# ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КОНСЕРВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*5-е ИЗДАНИЕ  
ПЕРЕРАБОТАННОЕ  
И ДОПОЛНЕННОЕ*

*Допущено  
Министерством высшего и среднего  
специального образования РСФСР  
в качестве учебника  
для высших учебных заведений  
пищевой промышленности*



ПИЩЕПРОМИЗДАТ

Москва · 1962

В настоящем пятом издании книги изложены методы определения в консервируемом растительном и животном сырье, а также в готовой продукции: сухих веществ, кислотности, спирта, минеральных веществ, углеводов, жира, азотистых соединений, витаминов, тяжелых металлов, химических консервантов и т. д.

Приведены способы анализа жесты, тары, вспомогательных материалов и воды.

Описана организация лаборатории и работ по химико-техническому контролю производства различных консервов из плодов, овощей, мяса и рыбы.

Книга написана в соответствии с программой курса «Химико-технический контроль консервного производства».

Все главы нового издания подверглись переработке и дополнены новейшими методами контроля.

При переработке учтены замечания, полученные по четвертому изданию книги от научных учреждений, заводских лабораторий и отдельных лиц, работников предприятий и вузов.

Пятое издание книги переработал и дополнил А. Т. Марх.

---

*Рецензент проф. САБУРОВ Н. В.*

## ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА

Большие и очень ответственные задачи поставлены перед пищевой промышленностью XXII съездом КПСС по созданию в стране изобилия продуктов питания высокого качества и широкого ассортимента.

В консервной промышленности, как и во всех отраслях пищевой промышленности, эти задачи могут быть решены только на основе механизации и автоматизации производства. Важной предпосылкой для выполнения предприятием плана по качественным и количественным показателям является стандартизация выпускаемых заводом фабрикатов.

В СССР стандарт имеет силу закона, обязательного для всех предприятий страны, и по существу является не только техническим документом, в котором собраны наиболее типизированные качественные показатели продукции, но и хозяйственно-плановым обязательством, подлежащим безусловному выполнению. Это положение не исключает, однако, необходимости периодического пересмотра стандартов с целью повышения требований к качеству продуктов в связи с достижениями науки и техники и совершенствованием производства.

Помимо положительного влияния на качество и выполнение плана, стандартизация способствует увеличению выходов, уменьшению потерь, брака и снижению себестоимости.

Важнейшим условием, обеспечивающим рациональное ведение процесса производства и высокое качество продукции по установленным для консервной промышленности стандартам, является хорошо организованный химико-технический и бактериологический контроль производства.

Контроль консервного производства сводится в основном к проверке качества сырья (основного и вспомогательного) и готовой продукции, а также к проверке правильности ведения технологических процессов.

К переработке нельзя допускать некондиционное и не отвечающее техническим требованиям сырье и полуфабрикаты, а также сырье и полуфабрикаты, не подвергшиеся химико-бактериологическому анализу.

Качество готового продукта прежде всего зависит от качества сырья, поэтому необходимо не только контролировать принимаемое сырье, но и следить за соблюдением нормальных условий хранения его и за графиком очередности переработки отдельных партий сырья.

Организацию контроля сырья надо начинать с колхозных и совхозных полей, рыболовных хозяйств и перевалочных пунктов заводов.

О важности задач дальнейшего полного обеспечения быстро растущей пищевой промышленности высококачественным сырьем неоднократно указывалось в решениях нашей партии.

Из вполне кондиционного сырья может получиться недоброкачественная продукция, если неправильно организован технологический процесс, нарушается санитарно-гигиенический режим.

Необходимо постоянно следить, чтобы все оборудование, аппаратура и инвентарь пищевых предприятий находились в образцовом состоянии; нужно своевременно лудить котлы, заменять аппаратуру и оборудование, не соответствующие санитарным требованиям, широко внедрять в консервной промышленности аппаратуру из нержавеющей стали и других некорродирующих материалов.

Отрицательное влияние на качество консервов оказывают простои в цехах; при задержках более 30 мин все быстро портящиеся полуфабрикаты, в зависимости от их состояния, должны вторично перерабатываться или направляться в утильцех.

Контроль в цехе должен охватить все производственные процессы. Основные точки контроля: мойка, разделка и очистка сырья, бланшировка, посол, обжарка, изготовление заливок, приемка тары, расфасовка, закатка, стерилизация и пр.

Мойка должна быть механизирована и производиться в проточной воде. В зависимости от вида сырья и степени загрязненности его моют или до очистки и разделки, или после них.

Вода, используемая для мойки и других технологических целей, подвергается микробиологическому, химическому и техническому анализу.

Чистоту продуктов устанавливают методами исследования обсемененности их, определения механических примесей и пр. Кроме того, определяют сухой остаток промывных вод (иногда и химический состав остатка) и их бактериальную обсемененность.

В процессе контроля учитывается и количество отходов, получаемых при разделке и очистке сырья; очищать его необходимо тщательно и с наименьшими потерями.

При бланшировке контролируют сменяемость воды, ее температуру, время бланшировки, количественное отношение воды к сырью. В зависимости от химического состава и физико-химического состояния продукта при бланшировке возможны большие или

меньшие потери питательных и вкусовых веществ, в частности водорастворимых витаминов.

При посоле контролируют чистоту и плотность рассола и продолжительность посола; кроме того, определяют содержание соли в продукте, проверяют качество и соответствие соли стандартным показателям. Необходимо также тщательно следить за режимом посола и влиянием его на потери.

При обжарке контролируют количество загружаемого сырья, температуру и длительность обжарки, процент ужарки, давление пара, а также тщательность очистки змеевиков. В паромасляных печах контролируют коэффициент сменности и кислотность масла. Качество обжаренного продукта устанавливают органолептическим и химическим методами.

При изготовлении соусов, бульонов, рассолов и сиропов контролируют соотношение составных частей, их качество, режим варки, санитарное состояние аппаратуры и химический состав полуфабриката (сухой остаток, кислотность, количество соли, жира и пр.).

При уваривании контролируют концентрацию сухих веществ, режим процесса, его продолжительность.

При расфасовке готового продукта в тару контролируют правильность и своевременность наполнения банок, а также количественное соотношение составных частей консервов; своевременность подачи отдельных ингредиентов, температуру заливки или бульона, санитарное состояние инвентаря, а также своевременность подачи банок на закатку. До укладки проверяют качество тары и ее соответствие техническим условиям. Весьма важна при этом процессе проверка личной гигиены рабочих.

В процессе укупорки и закатки контролируют герметичность, а также правильность шва жестяной тары.

В стерилизационном отделении следят, чтобы после закатки продукт сразу же направлялся на стерилизацию, проверяют работу автоклавов (температура и давление), продолжительность стерилизации и правильность показаний контрольно-измерительных приборов.

На всех этапах производства, где полуфабрикат соприкасается с тяжелыми металлами (медь, олово), необходимо следить за чистотой оборудования, кроме того, систематически анализировать полуфабрикаты и готовые продукты на содержание тяжелых металлов.

Помимо сырья и полуфабрикатов, лаборатория контролирует воду, топливо и другие материалы (тара, масло, сахар, соль, специи и пр.) и, что особенно важно, качество готовых консервов.

Систематически контролируя нормы расхода сырья и материалов, сопоставляя фактический расход с нормативным, лаборатория при помощи цехового контрольного аппарата оказывает содействие в рациональном, экономном использовании сырья и

материалов и получает данные для периодического составления единого технoхимического отчета работы предприятия.

Технохимический отчет объединяет все важнейшие качественные и количественные итоги работы завода за определенный период; в частности, он содержит данные о производительности труда, расходе топлива, сырья и материалов, фактической производительности цеха и завода. Анализ технохимического отчета, таким образом, помогает правильно и эффективно осуществлять хозяйственное и техническое руководство заводом.

Этот основной перечень вопросов технохимического контроля консервного производства показывает, какую важную роль играет в производстве отдел контроля и лаборатория. Но кроме выполнения этих основных контрольных функций, лаборатория должна проводить и научно-исследовательскую работу, содержание которой зависит от конкретных местных условий (кадровый состав, помещение, оборудование и пр.). Эта работа, проводимая в полном контакте с научно-исследовательскими и учебными институтами консервной промышленности, ведет к совершенствованию производства и уменьшению брака.

В результате согласованной исследовательской работы заводских лабораторий могут быть улучшены рецептуры и технологические процессы, расширен ассортимент за счет выработки новых видов консервов, ускорены методы исследований, разработаны новые стандарты, ТУ и т. д.

Для получения сравнимых результатов анализа и правильной оценки качества консервов все заводские лаборатории должны пользоваться единой методикой исследования консервной продукции.

Заключение о качестве продукта и его пищевой ценности составляется на основе комплекса показателей, которые должны определять его полную безвредность, усвояемость, калорийность, витаминность, химический состав, вкусовые достоинства и полное соответствие требованиям стандарта.

Для пищевых продуктов, помимо физико-химических свойств, важным показателем их качества являются органолептические признаки. К числу таких признаков относятся запах, цвет, вкус, общее состояние продукта, его консистенция и пр.

Данное учебное пособие посвящено главным образом изложению основных химических и физико-химических методов исследования продукта, при помощи которых устанавливают его пищевые достоинства.

При исследовании плодоовощного, рыбного, мясного сырья, полуфабрикатов и готовых консервов определяют:

- 1) количество сухих веществ или влаги;
- 2) кислотность (общую, активную и в некоторых случаях — количество летучих кислот);

- 3) общее количество золы, количество минеральных примесей и хлоридов;
- 4) количество углеводов (сахаров, крахмала, клетчатки, пентозанов, пектиновых веществ);
- 5) общее количество жира;
- 6) количество азотистых составных частей (общее количество азота, белковый, аминокислотный и аммиачный азот);
- 7) наличие и количество тяжелых металлов, в первую очередь — свинца, меди и олова;
- 8) наличие и количество химических консервантов;
- 9) количество витаминов;
- 10) органолептические показатели;
- 11) технические показатели.

Определением этих показателей исчерпываются основные факторы, характеризующие качество пищевого продукта. Во многих случаях, однако, вполне возможно ограничиться определением части показателей. Конкретная программа исследования различных видов сырья и консервов должна основываться на их химическом составе и способе технологической переработки, причем в первую очередь следует установить те физико-химические показатели, которые нормируются соответствующими стандартами.

В стандартах на готовые продукты, как правило, содержатся только те показатели качества, которые в зависимости от характера сырья, хода технологического процесса или нарушений рецептуры могут заметно измениться. Так, например, в стандартах на мясные и рыбные консервы нет показателя содержания белков, хотя белки являются основной и ценнейшей составной частью этих продуктов, а содержатся показатели количества жира и соли, так как только эти показатели легко могут быть нарушены в ходе технологического процесса.

Советское законодательство, утвержденные санитарно-гигиенические нормы и стандарты на пищевые продукты предусматривают не только доброкачественность, но и высокую биологическую ценность пищевых продуктов. Никакая капиталистическая страна, производящая для питания много заменителей и фальсификатов, не заинтересована в таком контроле пищевых производств.

Только в СССР создана строгая научно-обоснованная система контроля качества пищевых продуктов. Многие отечественные ученые принимали и принимают участие в разработке методов пищевого контроля. Широко известны в этой области работы А. И. Опарина и его школы, Ф. В. Церевитинова, Н. В. Сабурова, В. Н. Букина, Б. С. Грживо и др.

## ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ И ПОДГОТОВКА ЕЕ К АНАЛИЗУ

Обычно для анализа (технического, химического или бактериологического) отбирают относительно небольшое количество исследуемого вещества от каждой однородной партии и результаты анализа распространяют затем на всю партию.

Для консервированных пищевых продуктов однородной считается партия, состоящая из продуктов одного вида и сорта, в таре одного типа и размера, одной даты выработки, изготовленная одним заводом. Взятый образец, называемый средней пробой, должен отражать средний состав всей исследуемой партии продукта. Обычно анализируют либо всю среднюю пробу, либо некоторую ее часть. Если средняя проба взята неправильно, то результаты анализов, проведенных с большой точностью, могут дать ложное представление о физическом состоянии и химическом составе сырья, материалов или готового продукта.

Среднюю пробу отбирают после предварительного осмотра прибывшей партии товара и установления ее соответствия сертификату. Чем неоднороднее партия, тем труднее отбирать среднюю пробу. Правила отбора пробы в каждом отдельном случае могут быть разными в зависимости от характера, величины, условий хранения материала и цели, какую преследует исследование данного образца.

Общие приемы отбора средней пробы удобнее сгруппировать по признаку консистенции материала, составляющего партию (твердая, жидкая, вязкая и т. д.).

Все материалы, используемые в консервном производстве, по методике и приему отбора средней пробы можно разделить на 6 групп:

первая группа — жидкие однородные материалы (например, уксусная эссенция);

вторая группа — жидкие неоднородные материалы, способные образовывать эмульсии (растительные масла, жидкое топливо, молоко и др.);

третья группа — материалы мажущей консистенции (повидло, джем, пюре, желе и др.);

четвертая группа — сыпучие материалы (соль, сахар, мука, бобовые);

пятая группа — плоды, овощи, мелкая рыба, консервы;

шестая группа — мясо, крупная рыба и др.

Легче всего отбирать пробу от жидких и полужидких веществ (масло, уксус, протертая томатная масса). Перед отбором пробы жидкость, особенно если она представляет собой эмульсию или смесь жидкостей разного удельного веса, например томатный соус, нужно тщательно перемешать. Если среднюю пробу берут от жидкостей большой вязкости, таких, как мазут, то специальными пробоотборниками отмеривают одинаковые пробы из слоев, лежащих на разном уровне, и затем тщательно их перемешивают.

Способ перемешивания зависит от тары, в которой находится жидкость — бочки и бутылки перекачивают с места на место, содержимое бидонов переливают из одного в другой или перемешивают мешалкой.

Если тара очень большой емкости, например цистерна, то пробу отбирают при выгрузке и загрузке из струи жидкости, опуская в нее согнутую под некоторым углом отводную трубку. Для получения средней пробы в этом случае смешивают образцы, взятые в начале, середине и конце выгрузки тары.

Количество отбираемой средней пробы зависит от степени однородности партии, вида тары, размеров партии и числа определений, какие необходимо произвести.

Для анализа сыпучих, мелкозернистых веществ (мука, соль, сахар, бобы и т. п.) среднюю пробу берут щупом — специальным прибором, который представляет собой металлический стержень конусообразной формы, полый внутри, заостренный на конце, по длине стержня имеется глубокая выемка, в которой задерживается исследуемый материал при извлечении щупа из мешка.

Среднюю пробу сыпучих веществ отбирают из разных мест — снизу, из середины, сверху, из внутренних и внешних слоев, через каждый третий, пятый или десятый мешок (в зависимости от размера партии). Такие материалы, как соль, бобы, часто ссыпают в кучи. В этих случаях отбирают равные пробы из разных мест, перемешивают и получают общую пробу, а из нее отбирают нужное количество средней пробы.

Гораздо труднее отобрать среднюю пробу от партии плодов, овощей, ягод и пр. Это обусловлено тем, что химический состав, соотношение съедобной и несъедобной частей и другие показатели зависят от размера отдельных плодов; следовательно, в пробе необходимо сохранить такое соотношение крупных, мелких и средних плодов, какое имеется во всей партии.

В данном случае среднюю пробу для анализа получают из общей пробы либо составлением ее на основании установленного процентного соотношения при сортировке общей пробы, либо разделением последней на части после тщательного перемешивания

без сортировки. Последнее допускается при большой опытности лица, отбирающего пробу. Так, для получения средней пробы картофеля из вагона берут подряд 200 клубней (по 25 из восьми точек, находящихся в разных местах и слоях), из машины или воза — по 50 клубней, из тары — по 25 клубней (из 5—10% единиц упаковки). Отобранные клубни смешивают и получают среднюю пробу.

Аналогично отбирают средние пробы для другого плодовоовощного сырья — яблок, груш, вишен, слив и ягод.

Для заключения о составе и соответствии стандарту партии рыбы отбирают пробы из 10% мест, намеченных для осмотра, но в случае надобности это количество можно увеличить.

При взятии пробы от частичковой рыбы, если вес отдельных экземпляров не превышает 3 кг, отбирают по целой рыбе из каждого обследуемого места. Если вес рыбы достигает 5 кг, отобранную рыбу разрезают вдоль позвоночника на две части и образец составляют из половинок. Если вес рыбы превышает 5 кг, то перпендикулярно позвоночнику вырезают из средней и хвостовой частей куски весом до 1 кг.

В особых случаях, например, когда нужно дать химическую характеристику какого-нибудь вида рыбы (судака, карпа, бычков), отбирают экземпляры, близкие по биофизическим признакам (возрасту, размерам, иногда полу и т. п.)

Число экземпляров, составляющих среднюю пробу, зависит от размера рыбы и может значительно меняться, например, для судака 4—6, для кильки 30—40, воблы 10—15; проба не должна весить меньше 500 г.

Партию мяса, поступающую на завод, оценивают, прежде всего, на основании тщательного осмотра всех туш, пробу же для исследований берут только от подозрительных туш в следующих местах: у зареза — против четвертого и пятого позвонков, из мышц — в области лопатки и из толстых частей мышц бедра.

Пробы готовых консервов отбирают согласно ГОСТу на методы испытания овощных, фруктовых, рыбных и мясных консервов. При приемке, сдаче или осмотре партии консервов, упакованных в бочки или ящики, отбирают и вскрывают 3% от всего числа единиц упаковки, но по количеству не менее 3. Из каждой вскрытой единицы упаковки отвешивают по 200 г содержимого, перемешивают и получают таким образом общую пробу.

Из отобранного исходного образца (общей пробы) в средний образец выделяют:

1) при расфасовке консервов в мелкую жестяную или стеклянную тару (до 1 л) — 6 единиц упаковки;

2) при упаковке в крупную жестяную или стеклянную тару — 3 единицы упаковки (при емкости до 3 л) и 1 единица при емкости более 3 л.

3) при упаковке в бочки или ящики (кроме соленых, квашеных

и сушеных овощей и фруктов) 500г тщательно перемешанного исходного образца отбирают в чистую и сухую банку с плотно пригнанной пробкой.

При неудовлетворительных результатах анализа средней пробы образцы для исследования отбирают вторично и в удвоенном количестве.

Содержимое бочек, на поверхности которых обнаружена плесень, исследуют отдельно после удаления плесени.

Среднюю пробу от сушеных фруктов или овощей отбирают в соответствии с результатами их предварительного осмотра. Если в сухих фруктах и овощах не обнаружены вредители, то для анализа в широкогорлую, с хорошо пригнанной пробкой склянку отбирают 1200 г средней пробы. При обнаружении вредителей дополнительно отбирают 500 г исследуемого продукта в отдельную банку для установления степени зараженности продукта вредителями.

Чтобы взять среднюю пробу от соленых, квашеных и маринованных овощей, упакованных в бочечную тару, вскрывают от 1 до 3 бочек, в зависимости от количества их в партии. Из каждой вскрытой бочки берут из разных слоев пробу следующих размеров: для огурцов и томатов — до 1 кг плодов и до 0,5 л рассола или маринада, для капусты — до 1 кг с соком (рассолом).

При определении качества жидких продуктов (сиропов, соков, томат-пюре, соусов и др.) выделяют для отбора образца 5% единиц упаковки и из каждой единицы упаковки (баллон, бутылка, бочка) отбирают, пропорционально емкости тары, 100—200 мл продукта. Тщательно смешанные образцы из всех выделенных мест составят среднюю пробу. Общий размер средней пробы установлен — для экстрактов 300 мл, для остальных жидких продуктов 600 мл.

До отбора проб каждую однородную партию осматривают и отмечают недостатки тары (загрязненность, утечка, отсутствие маркировки и пр.), а в среднем образце консервов определяют путем осмотра количество банок мятых, негерметичных по внешним признакам и с другими дефектами.

В зависимости от цели среднюю пробу направляют на анализ либо всю (например, для установления сортности по органолептическим признакам и соотношению составных веществ), либо небольшую часть ее (для отдельных определений), которая должна представлять собой средний состав всей пробы, следовательно, и всей партии.

После проведения технического анализа и органолептической оценки дают заключение о стандартности продукта по этим показателям и только затем направляют его на дальнейшее исследование.

Методика подготовки средней пробы для химического анализа зависит от особенностей материала. Так, например, разнородную среднюю пробу необходимо предварительно превратить в возмож-

но более однородную массу, что достигается тщательным измельчением и последующим перемешиванием пробы. Чем тоньше измельчение, тем выше однородность и тем правильнее будут результаты анализа.

Если химический состав продукта от действия температуры не изменяется, то в случае надобности его можно перед измель-

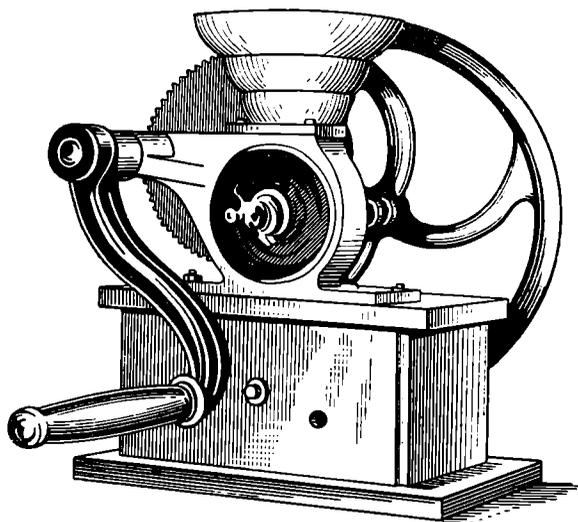


Рис. 1. Лабораторная мельница.

чением подсушить (сухой продукт легче и лучше измельчается). В этом случае необходимо учитывать начальное содержание влаги в продукте.

Способы измельчения зависят от консистенции вещества. Так, твердые или сухие продукты (сушеные овощи, сухие бобы, крупа, сухой горох, крупная соль и др.) размалывают в специальной лабораторной мельнице (рис. 1). Если необходимо провести тонкое измельчение, то полученный размол просеивают через сито с отверстиями диаметром обычно 1 мм, а оставшиеся на сите крупные частицы снова пропускают через мельницу или растирают в ступке, затем присоединяют их к основной массе размолотого вещества и хорошо перемешивают.

Корнеплоды и овощи (картофель, морковь, кабачки, тыкву и др.) после очистки от кожицы трут на обыкновенной металлической терке и перемешивают пестиком в фарфоровой ступке до получения однородной массы.

Плоды и ягоды обрабатывают таким же путем после удаления из них несъедобных частей: плодоножек и косточек, а у цитрусовых также и корок.

Для измельчения в жидкой среде животных и растительных тканей (органы животных, овощи, фрукты и т. д.) и их гомогенизации хорошо пользоваться настольным лабораторным электрическим размельчителем ЭМИБ (Киев), имеющим емкость сосуда 800 мл (рис. 2)

Такие продукты, как мясо, рыба, мякоть овощей, фруктов и ягод, пропускают обычно через мясорубку несколько раз подряд, а затем растирают в ступке до получения однородной массы. Задержавшиеся сухожилия (говяжьего мяса) или клетчатку (плодов, овощей) измельчают отдельно ножом и присоединяют к основной массе продукта.

При подготовке к анализу содержимого жестяных банок донышко банки прорезают ножом примерно на  $\frac{3}{4}$  длины окружности и отгибают его настолько, чтобы через образовавшийся зазор не проходили твердые составные части консервов. Затем жестянку наклоняют и сливают жидкую часть консервов в фарфоровую чашку, а твердую часть вынимают, быстро пропускают через мясорубку, смешивают с жидкой частью и растирают (по частям) в фарфоровой ступке до получения однородной массы. Всю массу роговой или фарфоровой ложкой переносят в банку с притертой пробкой.

При подготовке для анализа образца консервов «Томаты цельные» все содержимое жестянки протирают резиновым пестиком (резиновая пробка с прикрепленной к ней ручкой) через сито с отверстиями диаметром 1—1,5 мм, не пропускающими томатных семян. Протертую массу тщательно перемешивают и быстро отбирают навески для отдельных определений.

Из фруктовых консервов, перед тем как пропустить их через мясорубку, удаляют косточки.

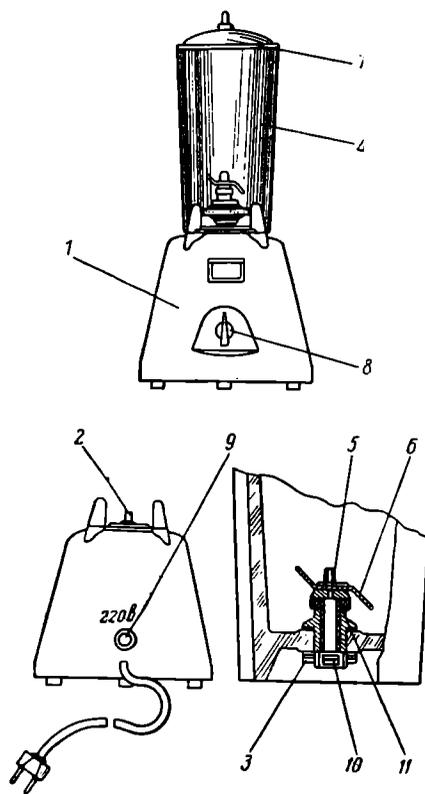


Рис. 2. Настольный размельчитель тканей:

1 — корпус, 2 — муфта, 3 — привод ножей, 4 — дно сосуда, 5 и 6 — ножи, 7 — крышка, 8 — переключатель, 9 — корпус предохранителя, 10 — гнездо привода ножей, 11 — сальник.

При исследовании рыбных презервов (кильки, анчоусы и др.) от мяса отделяют специи (лук, перец и пр.) и измельчают только мясо.

Пюреобразные продукты (овощная икра, томат-пюре, томат-паста, паштеты, фарши, повидло и т. п.) и варенье перемешивают, тщательно растирают в ступке и вносят в банку с притертой пробкой. Из варенья косточковых плодов предварительно удаляют косточки.

В консервах из кур и дичи предварительно удаляют кости.

Овощные обеденные консервы перед пропусканьем через мясорубку нагревают.

Сушеные фрукты освобождают от косточек и разрезают ножами на мелкие кусочки, а затем помещают в банку с притертой пробкой.

Отобранные пробы служат для всех необходимых и предусмотренных соответствующим стандартом анализов, причем перед каждым отбором пробы для анализа содержимое банки тщательно перемешивают. При исследовании соленых или квашеных овощей анализируют рассол или сок.

Подготовленную однородную массу сохраняют в стеклянных банках с притертыми пробками, прибавляя к ней, в случае необходимости, в качестве консерванта толуол, хлороформ или их смесь, реже — слабые растворы формалина, фенола и др. Вообще при выборе антисептика следует учитывать, какое влияние он может оказать как на самый продукт, так и на результаты анализа. Наиболее подходящим в этом отношении можно считать толуол. Образец для анализа, с антисептиком или без него, лучше держать при температуре около 0° С.

Иногда измельченный продукт, если он не очень влажен, доводят до воздушно-сухого состояния. Для этого измельченное вещество растиляют тонким слоем на листе бумаги и оставляют лежать несколько дней; для предохранения от загрязнения извне его накрывают листом фильтровальной бумаги. В воздухе помещения, в котором сушится продукт, не должно быть паров и газов (кислот, аммиака и т. п.), влияющих на химический состав этого продукта. Воздушно-сухое вещество хранится довольно долго без применения консервантов. Перед тем как взять навеску для анализа, часть вещества растирают в ступке.

При работах по сортоиспытанию плодов и овощей часто требуется в короткий срок провести химический анализ большого количества образцов. Чтобы справиться с этой задачей, рациональнее заготовить образцы для анализа, законсервировав их спиртом. Такие образцы можно анализировать после окончания летнего сезона. Н. В. Сабуровым и М. И. Калебиным предложен метод такого анализа. По этому методу в свежих образцах определяют содержание воды, кислотность и рН. Затем навеску образца в 30—50 г консервируют спиртом — общую концентра-

цию спирта в залитом образце доводят до 80°, образец нейтрализуют и прогревают короткое время на водяной бане. В таком законсервированном образце можно определять сахара, дубильные и пектиновые вещества. Если необходимо определить только сумму сахаров или пектиновых веществ, то для сохранения заготавливаемых для анализа образцов достаточно их простерилизовать.

В простерилизованных образцах могут быть также сделаны определения влажности, кислотности, общего количества азотистых веществ, клетчатки, зольности, каротина. Аскорбиновая кислота определяется обязательно в свежем образце.

Более подробно методика химического анализа овощей, плодов и ягод описана в инструкции по их химико-технологическому испытанию (ЦНИИКОП, 1958).

Описанные стандартные методы отбора средних проб вполне применимы при осуществлении задач заводского контроля.

При проведении научных исследований в зависимости от цели увеличивается число отбираемых образцов и уточняется самая методика их отбора.

---

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ ИЛИ ВЛАГИ

Для каждого вида консервов установлены нормы содержания сухих веществ, которые введены в соответствующие стандарты.

В высококонцентрированных продуктах (например, сухофруктах и сушеных овощах) вместо сухих веществ нормируется содержание влаги.

Сухими веществами, или сухим остатком, обычно называют все то, что остается после удаления влаги из исследуемого продукта. Таким образом, химический состав сухого остатка определяется химическим составом анализируемого объекта, например, для растительных и животных продуктов — количеством углеводов, белков, жиров, азотистых и безазотистых экстрактивных веществ, минеральных солей и пр.

Для определения сухого остатка и влаги служат физико-химические, химические и физические методы, причем прямые методы определения сухого остатка являются в то же время косвенными методами определения влаги, и наоборот.

Полное удаление из продукта гигроскопической влаги и притом без каких-либо химических изменений его составных частей не всегда достигается даже для химически чистых веществ. Тем большие затруднения встречаются при удалении влаги из пищевых продуктов, весьма сложных по своему составу, содержащих к тому же почти всегда вещества коллоидной природы. Кроме свободной влаги, в таких продуктах находится также связанная коллоидами вода, которая удаляется труднее.

Степень удаления влаги зависит от ряда факторов — от температуры, давления, времени высушивания, абсорбционных свойств продукта и др., а потому, поскольку эти факторы часто являются переменными, употребляющиеся методы определения сухого остатка и влаги условны.

Мы различаем два основных физико-химических метода определения сухих веществ и влаги, причем каждый из них применяется в многочисленных модификациях:

- 1) удаление влаги высушиванием продукта;
- 2) удаление влаги отгонкой.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХИХ ВЕЩЕСТВ ИЛИ ВЛАГИ ВЫСУШИВАНИЕМ

Этот наиболее распространенный метод основан на способности каждого вещества отдавать свою гигроскопическую влагу, если его поместить в такие условия давления и температуры, при которых вода испаряется. Так, например, высушивание можно проводить как при атмосферном давлении и температуре  $100^{\circ}\text{C}$ , так и при пониженном давлении и соответственно более низкой температуре.

Вообще термическая сушка возможна в случаях, когда давление водяного пара в анализируемом образце выше, чем его парциальное давление в условиях сушильного шкафа. Эту разницу в давлениях можно увеличить путем повышения температуры образца или удалением влаги из атмосферы. Можно применить комбинированный метод. Нагревание возможно производить лишь при таких температурах, при которых практически нет разложения анализируемого образца.

Чаще всего содержание сухих веществ в продукте определяют высушиванием его до постоянного веса при атмосферном давлении и температуре  $98-100$  или  $100-105^{\circ}\text{C}$ , причем высушивание продолжают до тех пор, пока при двух следующих одно за другим взвешиваниях после повторных высушиваний в течение часа не получится разность, составляющая тысячные доли грамма.

При высушивании вместе с парами воды могут удаляться и такие летучие вещества, как спирты, эфиры, аммиак, углекислый газ, летучие кислоты и др.

Потери сухих веществ обусловлены также образованием летучих соединений из нелетучих веществ в результате химических процессов, протекающих в пищевых продуктах. Так, например, часть сахаров может образовать фурфурол ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ ) или его производные, превращающиеся затем в летучую муравьиную ( $\text{HCOOH}$ ) и летучую левулиновую ( $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) кислоту с выделением воды. Летучие вещества, например аммиак, могут образовываться также из различных азотистых органических нелетучих соединений.

Потери сухих веществ при высушивании в большинстве случаев мало влияют на результат анализа (который является условным, но достаточно близким к истинному), так как при высушивании происходит ряд химических и физико-химических процессов, искусственно увеличивающих количество сухих веществ и перекрывающих, таким образом, погрешности в результате потерь. Так, при сушке многие вещества, особенно имеющие неопределенные связи, будут окисляться. Кроме того, часть связанной воды настолько прочно удерживается гидрофильными биocolлоидами, что остается в сухом остатке, увеличивая его вес.

Высушивание осложняется иногда еще тем, что на поверхности продукта, помещенного в нагретый шкаф с установившейся темпе-

ратурой  $100^{\circ}\text{C}$ , образуется корочка, препятствующая нормальному процессу удаления влаги.

Если навеску продукта поместить в сушильный шкаф с медленно и постепенно поднимающейся температурой, то она при этом

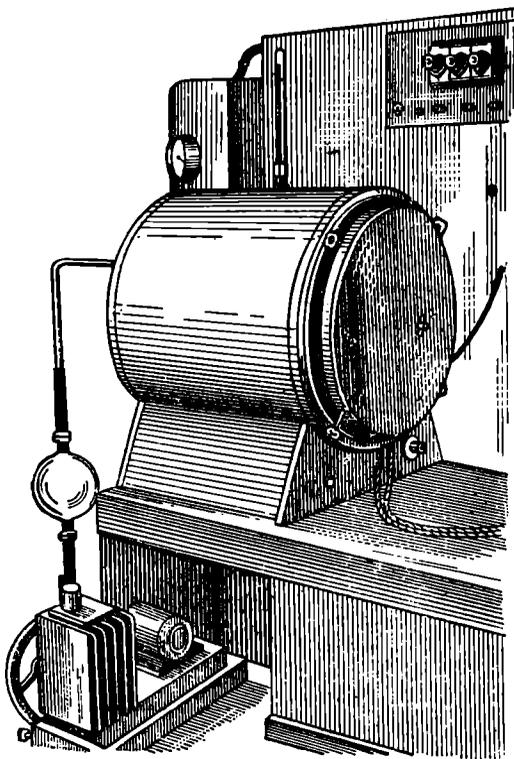


Рис. 3. Вакуум-сушильный шкаф.

испытает действие ряда температур, оптимальных для деятельности некоторых ферментов, которые могут образовать из нелетучих сухих веществ улетучивающиеся газообразные продукты.

Сушку продуктов, содержащих много непредельных соединений, целесообразно проводить в атмосфере инертного углекислого газа или азота.

Большая точность результатов анализа достигается при сушке в вакуум-сушильных шкафах (рис. 3) при более низкой температуре (например, при давлении  $50\text{ мм рт. ст.}$  вода кипит при  $38,3^{\circ}\text{C}$ ), при этом меньшее влияние оказывают процессы окисления вещества.

Для многих пищевых продуктов можно без снижения точности анализа значительно сократить время, необходимое для исследования. Вместо высушивания до постоянного веса, требующего часто 10 ч и более, можно установить условное время высушивания.

Под условным временем высушивания подразумевается время, в течение которого удаляется основная масса влаги вещества и последующее высушивание дает совершенно незначительное изменение первоначального результата. Такое время, однако, должно быть установлено на основе многочисленных опытных анализов для отдельных видов сырья и готовой продукции, весьма близких между собой по химическому составу и физико-химическому состоянию. Высушивание в течение определенного времени отражено и в стандартных методах исследования консервированных продуктов.

Так, овощные, фруктовые и рыбные консервы сушат в течение 4 ч при 98—100°С, а мясные консервы — при 100—105°С.

Работы лаборатории ОТИПХП<sup>1</sup> [88] подтвердили возможность 4-часового высушивания в водяном сушильном шкафу мясорастительных, рыбных и овощных консервов в томатной заливке. Шпинатное, щавельное пюре, почти не содержащее сахаров, высушивается в течение 30 мин на водяной бане в такой же степени, как по стандартному методу в течение 4 ч.

В последнее время внимание химиков-пищевиков все больше привлекают методы сушки при температуре выше 100°С (120, 130°С и более), значительно сокращающие условное время высушивания. Усиление химических реакций распада и окисления в этом случае компенсируется значительным сокращением времени их протекания, вследствие чего результаты этих методов для отдельно разработанных модификаций больше приближаются к истинному показателю сухих веществ, чем результаты методов сушки при температуре 100°С.

Фруктовые изделия для определения влаги высушивают при 130°С в течение часа после предварительного подсушивания навески продукта (3 г) в течение 10 мин при температуре около 70°С.

Следует учитывать, что при высушивании в течение определенного времени необходимо соблюдать все условия работы в большей степени, чем при высушивании до постоянного веса.

Так, температура сушки не должна подвергаться заметным колебаниям, в сушильном шкафу не должно быть скопления паров влаги, должны быть стандартными формы сушильного шкафа и особенно диаметр чашки для высушивания и пр.

Для обеспечения постоянной температуры при высушивании можно применять шкафы с двойными стенками, пространство между которыми заполняют водой, когда нужна температура 98°С, или водо-глицериновым раствором, когда требуются более высокие температуры.

<sup>1</sup> Одесский технологический институт пищевой и холодильной промышленности.

Температура кипения водо-глицериновой смеси должна быть примерно на 2°С выше требуемой температуры внутри шкафа. Приводим температуры кипения водо-глицериновой смеси разных концентраций.

Концентрация	Удельный вес	Температура в °С
70	1,185	113,6
65	1,171	111,3
60	1,157	109,0
55	1,143	107,5
50	1,129	106,8
45	1,115	105,0

В настоящее время вместо таких шкафов широко распространены сушильные шкафы с электрическим нагревом. Между двойными стенками такого шкафа находится воздушный слой; шкафы должны быть снабжены терморегуляторами совершенной конструкции. Применяются также шкафы, которые вместо терморегуляторов снабжены реостатами, присоединенными к нагревательным элементам, или лабораторными регулирующими автотрансформаторами (ЛАТР-1).

В сушильных шкафах необходимо периодически проверять равномерность температур в разных местах и полках внутри шкафа.

Такую проверку производят, размещая максимальные термометры в четырех углах и в середине полки; ртутный конец последнего термометра должен быть под ртутным концом шкафного термометра. Температурные колебания не должны превышать  $\pm 2^\circ$ . Ртутный конец шкафного термометра не должен находиться выше чем на 2—3 см над уровнем полки.

При отсутствии максимальных термометров можно проверить сушильный шкаф высушиванием в определенных участках полки 4—6 параллельных навесок консервов. Расхождения между этими контрольными определениями не должны превышать 0,3%.

Бюксы помещают в определенные проверенные места полки и шкафа.

При исследовании консервов для увеличения поверхности испарения, а также во избежание образования корочки, препятствующей нормальной сушке навески, рекомендуется смешивать навеску исследуемого продукта с промытым и прокаленным кварцевым песком<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Песок просеивают через сито с отверстиями диаметром 4—5 мм и отмывают водопроводной водой. К промытому таким образом песку приливают соляную кислоту (1 л), перемешивают и оставляют стоять на ночь. Затем песок тщательно промывают — сначала обыкновенной водой, до исчезновения кислой реакции (проба на лакмус), затем дистиллированной, и высушивают. После этого песок вновь просеивают через сито с отверстиями диаметром 1—1,5 мм и прокалывают для удаления органических веществ. Очищенный песок хранят в закрытой банке с притертой пробкой.

### Стандартный метод

Техника определения. Для проведения анализа пользуются бюксой диаметром 5—5,5 см, высотой 4—5 см или в виде исключения фарфоровой чашечкой с плоским дном того же диаметра.

Бюксу с небольшой оплавленной с обоих концов стеклянной палочкой для перемешивания уравнивают на теххимических весах и отвешивают в нее около 12 г песка. Перед смешиванием песка с навеской продукта из песка нужно удалить гигроскопическую влагу. Для этого бюксу с палочкой и песком ставят в сушильный шкаф, высушивают и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Перед взвешиванием бюксу охлаждают в эксикаторе. Затем отвешивают в ту же бюксу на аналитических весах около 5—6 г хорошо растертой средней пробы консервов и тщательно перемешивают с песком, равномерно распределяя массу по дну бюксы. Тщательность перемешивания проверяют по отсутствию участков чистого песка или продукта (смогрят снизу на дно бюксы).

Открытые бюксы с продуктом помещают в сушильный шкаф при температуре 98—100° С (или при другой температуре, в соответствии со стандартом) и, время от времени перемешивая массу и растирая ее в порошок для более быстрого удаления влаги, сушат либо до постоянного веса, либо в течение строго определенного времени, установленного опытным путем и указанного в стандартах.

Бюксы с крышками по окончании высушивания охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием или серной кислотой (металлические бюксы 15—20 мин, стеклянные 25—30 мин) и взвешивают.

Если известен постоянный вес бюксы с песком и палочкой, то есть вес тары (1-й вес), и вес тары с сырым продуктом (2-й вес), то величину навески находят по разности; постоянный вес тары с сухим остатком продукта известен (3-й вес). По этим данным легко найти содержание либо сухих веществ (в%), либо влаги, в зависимости от того, какая задача поставлена перед аналитиком:

$$\frac{2\text{-й вес} - 3\text{-й вес}}{2\text{-й вес} - 1\text{-й вес}} 100 = \text{процентам влаги};$$

$$\frac{3\text{-й вес} - 1\text{-й вес}}{2\text{-й вес} - 1\text{-й вес}} 100 = \text{процентам сухих веществ}.$$

Для определения влаги в сухих фруктах их высушивают без песка и палочки при температуре 98—100° С.

Перед определением влаги в сушеных овощах их измельчают на лабораторной мельнице или ножницами до частиц размером

не более 2—3 мм. Измельченный материал по мере его поступления ссыпают в банку с хорошо пригнанной пробкой во избежание изменения фактической влажности продукта. Из средней пробы в бюксы диаметром 3—4 см и высотой 4—5 см отбирают две параллельные навески, около 3 г каждая. Взвешивание на аналитических весах проводят соответственно ГОСТу с точностью до 0,001 г.

Картофель, морковь, свеклу и белые корни высушивают при температуре 95—100°С, а лук и капусту — при 85—90°С. При этой же температуре до взвешивания навески высушивают в течение часа пустую бюксу. Высушивание проводят до условного постоянного веса, разница между двумя последовательными взвешиваниями не должна превышать 0,005 г. Первый раз взвешивают после четырехчасового высушивания, а затем через час.

При определении сухих веществ, как и при определении всех других показателей качества продукции (рассматриваемых в последующих главах), анализ необходимо проводить в двух параллельных пробах. Результат анализа выводится как среднее двух проб, причем разница между ними не должна выходить за пределы ошибки опыта. В противном случае анализ необходимо повторить. Из указанного требования вытекает необходимость — полный расчет по каждому аналитическому определению производить безотлагательно по окончании работы, то есть после заключения исследования. Вычисления обычно производят с точностью до 0,01%. При определении сухих веществ расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,5%.

### Ускоренные методы высушивания

Обычный метод высушивания даже при определенном, заранее экспериментально установленном времени слишком длителен, поэтому при химико-техническом контроле, когда может быть допущена погрешность до 1%, пользуются более быстрыми способами высушивания при высокой температуре.

Для сокращения времени высушивания можно применять масляную баню (предложено Крымским консервным заводом и уточнено ЦНИИКОПом) на 6 гнезд, причем баню и сушильные стаканы делают из белой жести и паяют чистым оловом.

Кроме 6 гнезд, в масляной бане имеются еще три отверстия: для пробки с термометром, для вливания масла и для мешалки (в центре).

Рекомендуемые размеры аппаратуры для бани — диаметр 220 мм, высота 105 мм; для сушильного стаканчика — диаметр 35 мм, высота 60 мм.

Для анализа в сушильный стаканчик со стеклянной палочкой вносят 10 г продукта и 20—30 г хорошо промытого и прокаленного

песка; после тщательного перемешивания стаканчик с содержимым сушат в течение 30 мин на доведенной до определенной температуры масляной бане, затем охлаждают и взвешивают.

Для компотов и других консервов, содержащих много сахара, температура бани должна достигать 150°, для овощных — 180°, мясных и рыбных — 200° С.

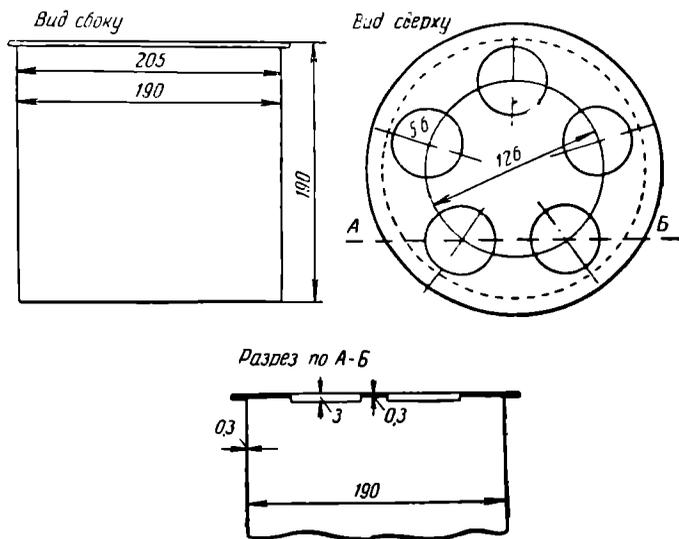


Рис. 4. Схема прибора для ускоренного высушивания.

При определении сухих веществ в шавелевом и шпинатном пюре в условиях цехового контроля, когда определение должно быть сделано в течение нескольких минут, может быть использовано приспособление (Марх и Котляр), принцип устройства которого соответствует воздушной бане.

На асбестовую сетку кладут фарфоровый треугольник, на него еще одну сетку, на верхнюю сетку ставят чашку с навеской (5—10 г) пюре, а под нижнюю — горелку. Огонь регулируют так, чтобы жидкость не кипела и продукт не пригорал. Окончание высушивания определяют при помощи часового стекла, которое время от времени накладывают на чашку: конденсация паров на часовом стекле показывает, что не вся влага испарилась. Высушивание навески 5 г продолжается 4—6 мин, навески 10 г — 6—8 мин. Взвешивание проводят на теххимических весах.

Валовером и Мойжес описанное приспособление было применено для одновременного высушивания 5—6 проб овощных консервов или полуфабрикатов. Прибор (рис. 4) представляет собой электрическую плитку со свободно надевающимся на нее жестя-

ным цилиндрическим корпусом. В верхней части корпуса имеются гнезда для чашек с высушиваемым веществом.

Для анализа в фарфоровую чашку диаметром 5 см, помещают 5 г консервов, которые распределяют тонким слоем по дну чашки. Высушивание при температуре 200—250°С продолжается 15—20 мин.

Конец высушивания овощных консервов определяют также при помощи часового стекла.

Ускоренные термические методы определения влажности применимы также для рыбы и рыбопродуктов. В бюксу диаметром 35—40 мм и высотой 30—35 мм насыпают 2—3 г песка и отвешивают 1,5—2 г средней пробы рыбы. Бюксу с пробой помещают в электрический шкаф, где температура предварительно доведена до требуемой, и отмечают время. Фарш рыбы свежей, соленой и парового копчения подсушивают при 60—80°С в течение 2 ч, фарш рыбы холодного копчения, вяленой и икры при этой же температуре — 30 мин, кормовую муку совсем не подсушивают.

К концу подсушивания нужно быстро повысить температуру в сушильном шкафу до 130°С; если этого нельзя сделать в течение 5—7 мин, то следует по истечении времени подсушивания вынуть бюксу с продуктом из шкафа, довести в нем температуру до 130°С и лишь после этого снова поставить пробу в шкаф. Высушивание при 130°С фарша рыбы свежей, соленой, парового копчения, кормовой муки и ее полуфабриката продолжается 1 ч, а рыбы холодного копчения, вяленой и икры — 30 мин. После высушивания бюксу быстро закрывают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Отклонение от результатов стандартного метода составляет  $\pm 0,33\%$ .

Предварительное подсушивание целесообразно применять для всех продуктов, богатых влагой и неоднородных по своему строению, из которых трудно приготовить удовлетворительную среднюю пробу. В таких случаях количество влаги определяется в два приема: после подсушивания и после окончательного высушивания, причем перед вторым этапом анализа продукт измельчают. Для подсушивания можно применять фэн-аппарат, снабженный электрическим вентилятором с одновременным подогревом тока воздуха.

Рекомендуется в контроле производства мясо-растительных консервов высушивать сырье и готовые продукты при 125—130°С. При этой температуре горох необходимо высушивать в течение 20 мин, мясо — 60 мин и готовые мясо-растительные консервы — 30 мин.

Продолжительность сушки при определении влаги в сушеных овощах при 130°С: картофель, морковь — 40 мин, свекла — 35 мин, капуста, лук — 20—22 мин.

Предложенный Кульманом метод открытой дистилляции модифицирован (Каган и Гойхман) и проводится на приборе, состоя-

шем из масляной бани с электрическим подогревом, терморегулятора, мешалки и термометра. На снимающейся крышке бани имеются четыре отверстия: для тигля, для мешалки, для термометра и для терморегулятора.

В металлический тигель диаметром 78—82 мм, высотой 62—66 мм, емкостью 250—270 мл наливают 15—17 мл прокаленного (при 180—190°С) рафинированного подсолнечного масла. Тигель с маслом взвешивают на техномехимических весах вместе с куском фильтровальной бумаги, положенной на чашку весов рядом с тиглем. Затем в тигель вносят 5—6 г измельченной средней пробы консервов и снова взвешивают. Навеску продукта в тигле перемешивают градуированным на 150—160° термометром, которым контролируется температура в тигле во время сушки.

Тигель устанавливают на баню (с маслом температурой 185—190°С) так, чтобы он выступал над крышкой на 8—10 мм. Через 4 мин температура в тигле должна подняться до 140°С, после чего тигель поднимают, на отверстие накладывают жестяное кольцо, внутренний диаметр которого на 10 мм меньше диаметра отверстия, устанавливают на это кольцо тигель и выдерживают его на бане 6 мин при температуре в тигле 140—145°С.

Во время сушки содержимое тигля перемешивают термометром, последний вытирают взвешенной фильтровальной бумагой, которую кладут в тигель. Через 6 мин тигель снимают, ставят на 2—3 мин в холодную воду, после чего вытирают насухо и взвешивают.

Определение сухих веществ методом открытой дистилляции занимает не более 20 мин, что позволяет применять его в цеховом контроле для регулирования технологического процесса. При этом методе сушеные овощи (2—2,5 г) прогревают 10 мин — картофель при температуре 150—155°, морковь — при 140—145°, свеклу — при 135—140°, капусту — при 125—130°, лук — при 130—135°С.

Удовлетворительная для контроля производства точность методов ускоренного высушивания объясняется, по-видимому, тем, что сокращение времени высушивания в значительной степени компенсирует погрешность, вызываемую глубокими химическими изменениями продукта при высокой температуре.

### Высушивание инфракрасными лучами

Для технологических и аналитических целей разработан метод сушки лучистой энергией, в частности инфракрасными лучами (длина волн 10 000—16 000 Å), при помощи специальных вольфрамовых ламп с пониженной светоотдачей [52].

Основное преимущество этого метода заключается в значительном сокращении длительности процесса; вследствие отсутствия термического сопротивления пограничного слоя лучистому потоку тепла вода быстро нагревается и испаряется. Тепловые лучи, проникая на некоторую глубину в продукт, ускоряют удаление влаги.

Сушильные лампы 1 (рис. 5) мощностью 250—500 вт (127 или 220 в) покрыты с внутренней стороны слоем алюминия, и поэтому не требуется специальный рефлектор. Для облегчения пользования их обычно помещают в цилиндрический патрон «Голиаф» 2 из нержавеющей стали. Лампа безопасна в пожарном отношении, слу-

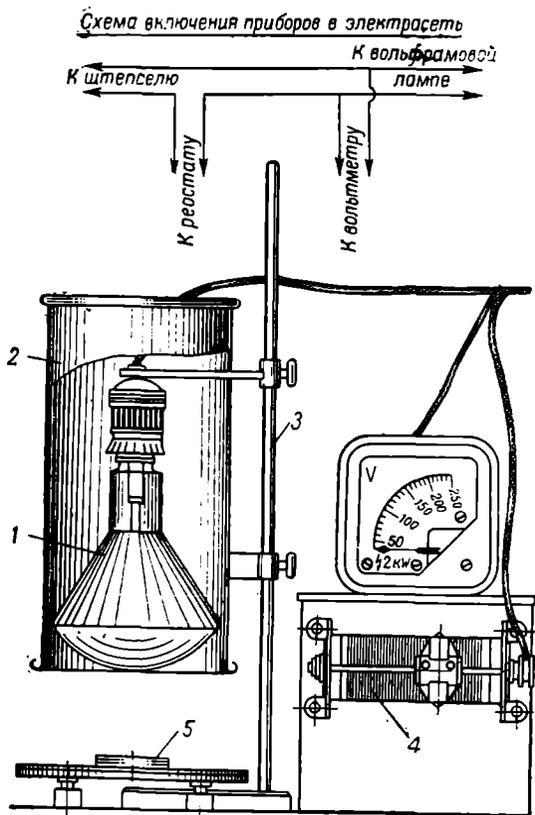


Рис. 5. Схема установки с инфракрасной лампой.

жит продолжительное время (10 000 ч и больше), прибор портативен и прост в обращении. Лампу с патроном устанавливают на вертикально передвигаемом лабораторном штативе 3. Время, расстояние от анализируемого продукта и другие условия сушки для различных видов продукции устанавливают экспериментально.

Сухие вещества в овощных и закусочных консервах и обжаренных овощах Грживо и Вальтер рекомендуют определять при температуре 168—170°С, поддерживаемой и строго контролируемой в центре освещенного круга. Необходимое напряжение для этой температуры регулируют ползунковым реостатом 4. Кроме того, пе-

риодически проверяют температуру термометром, помещенным в центре освещенного круга.

Ориентировочное соотношение между температурой, напряжением и расстоянием лампы от столика приводится в табл. 1.

Таблица 1  
Зависимость между температурой, напряжением  
и расстоянием от лампы до столика

Расстояние между лампой и столиком в см	Напряжение в в	Температура в °С
10	170—175	168—170
7	160—165	168—170
5	145—150	168—170

При анализе навеску 3 г тщательно подготовленной средней пробы консервов помещают в сухую алюминиевую бюксу 5 диаметром 60 мм и высотой 12 мм, перемешивают с 3 г прокаленного песка и распределяют тонким слоем по всей поверхности дна бюксы стеклянной палочкой.

Через 15—20 мин после включения лампы в осветительную сеть открытую бюксу с навеской помещают на 5 мин под лампу точно в центре освещенного круга при установившемся температурном режиме 168—170°С.

В отдельных случаях, если через 5 мин высушивания выделение водяных паров не прекратится, сушку продолжают еще 1—2 мин, после чего бюксу быстро снимают, закрывают крышкой и после 4—5 мин остывания взвешивают на теххимических весах, как и при взятии навески и песка, с точностью до 0,01 г.

Зная вес бюксы с крышкой, стеклянной палочкой, песком и навеской продукта до и после высушивания, рассчитывают содержание сухих веществ в продукте. Метод дает приемлемую точность и воспроизводимость для целей цехового контроля при производстве овощных консервов. Отклонения от стандартного метода, как правило, не превышают  $\pm 0,5\%$ .

При определении влаги в сухих овощах в алюминиевые бюксы диаметром 7,5 см, высотой бортика 8 мм помещают 2 г продукта. Бюксу ставят на площадку после того, когда будет достигнута необходимая температура, устанавливаемая термометром, находящимся в наклонном положении в центре площадки.

Навеску в бюксе перемешивают специальной металлической иглой с загнутым концом и равномерно распределяют по всей поверхности бюксы.

После окончания сушки и охлаждения бюксы ее взвешивают на теххимических весах и рассчитывают содержание влаги в продукте.

В табл. 2 даны рекомендуемые режимы сушки (по данным Кочкиной)

Таблица 2

Режимы сушки			
Продукт	Степень измельчения в мм	Продолжительность сушки в мин и сек	Температура, при которой начинается процесс сушки, в °С
Картофель сушеный	1	4—00	145—150
Свекла сушеная	2	3—20; 3—30; 3—45	140—145
Морковь сушеная	2	3—15; 3—20	128—130
Капуста сушеная	2	3—30; 3—40	128—130
Лук сушеный	2	3—15; 3—20	128—130
Картофель свежий	Кашка	9—00	145—150

Примечание. Расстояние между ламной контролируемым продуктом составляет 10 см.

**Высушивание инфракрасными лучами по методу Чижовой** (прибор ВЧ). В качестве источника инфракрасного излучения применяется прибор Чижовой (рис. 6), который состоит из двух шар-

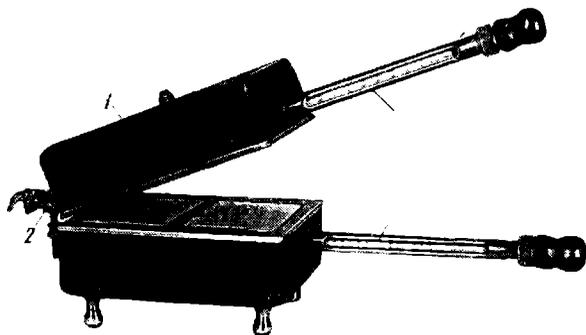


Рис. 6. Прибор Чижовой.

нирно соединенных массивных алюминиевых плит / весом около 2,5 кг каждая, скрепленных между собой шарнирами 2 и нагреваемых с наружной стороны плоскими электронагревателями. Расстояние между плитами регулируется специальным приспособлением.

В приборе поддерживается температура в пределах 150—152°С при помощи ползункового реостата. Выступающие из плит части термометра, находящегося в специальных цилиндрических гнездах,

закрываются металлическим футляром 3 с прорезами для шкалы термометра.

Первоначально пользуются сильным, быстрым нагревом (температура  $160^{\circ}\text{C}$  достигается за 20—25 мин), а затем по достижении требуемой температуры переключают прибор на слабый нагрев и включают реостат (мощность около 200 вт)

Нужное для анализов количество пакетиков заготавливают из ротаторной бумаги, употребляемой для газет, которую разрезают на листы размером примерно  $20 \times 14$  см. Такие листы складывают пополам, а затем открытые с 3 сторон края пакета загибают на 1,5 см, что определяет размер готовых пакетов  $8 \times 11$  см.

В бумажный пакет помещают дополнительный лист фильтровальной бумаги размером  $11 \times 24$  см, сложенный в три слоя таким образом, чтобы два слоя помещались на нижней стороне пакета и один слой — на верхней стороне.

Перед определением пакетики высушивают (по два) в приборе при  $150\text{--}152^{\circ}\text{C}$  в течение 3 мин. После охлаждения в эксикаторе (не более 2 ч) пакетики взвешивают на теххимических весах с точностью до 0,01 г.

Во взвешенные пакетики кладут навески продукта окло 5 г при влажности свыше 20% и около 4 г при более низкой влажности, распределяя массу по возможности быстро и равномерно по всей поверхности пакетика.

Взвешенные пакетики помещают в прибор (два параллельных определения), нагретый до  $150\text{--}152^{\circ}\text{C}$ , высушивают в течение 3 мин<sup>1</sup>. Расстояние между плитами составляет около 2 мм.

Высушенный продукт быстро переносят для охлаждения на 3—5 мин в эксикатор, взвешивают на тех же теххимических

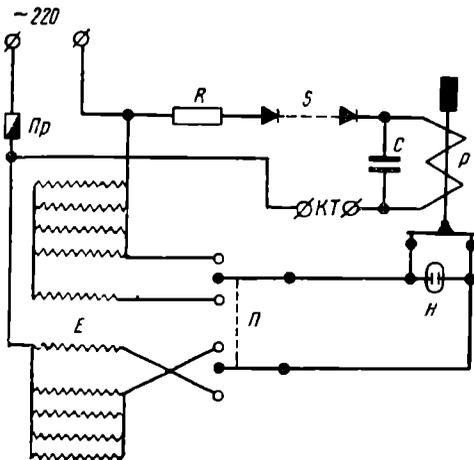


Рис. Схема прибора ВЧ:

$P$  — тельферное реле постоянного тока,  $S$  — селекционный столбик,  $R$  — сопротивление остеклованное 6000 ом,  $C$  — конденсатор,  $Pr$  — предохранитель,  $H$  — неоновая лампа,  $E$  — прибор ВЧ,  $KTO$  — контактный термометр,  $\Pi$  — переключатель.

<sup>1</sup> Чижова производила высушивание при  $160^{\circ}\text{C}$  жидких полуфабрикатов влажностью свыше 55% в течение 7 мин, муки, соли, сахарного песка и других материалов низкой влажности — 3 мин.

весах и рассчитывают содержание сухих веществ или влажность по обычной формуле.

В соответствии с ГОСТом этот метод разрешается применять в контроле производства овощных закусочных консервов, рыбных консервов в томатном соусе и овощных обеденных консервов.

Для получения более точных и хорошо воспроизводимых результатов аппарат ВЧ оборудуют автоматическим терморегулирующим устройством по системе В. А. Торбаева, позволяющим при помощи контактного термометра с магнитной головкой (вместо термометра на нижней плите), включенного последовательно в реле, стабилизировать необходимую температуру в пределах  $\pm 1^\circ$

В катушку реле через делитель напряжения и селеновый выпрямитель подается ток напряжением 30 в. Чтобы ослабить пульсацию выпрямленного тока, обмотку реле блокируют конденсатором. Включение и выключение реле контролируют при помощи неоновой лампочки. Схема прибора ВЧ с таким устройством видна на рис. 7.

Продолжительность высушивания пакетов с навесками (3—4 г) сухофруктов при 150—152°C должна продолжаться для сушеного винограда, груш и чернослива 5 мин, для сушеных яблок и абрикос — 6 мин [54, 1958, № 9].

На приборе ВЧ можно определять влажность различных пищевых концентратов [54, 1958, № 3] и кукурузных хлопьев [54, 1959, № 8] при температурах (в зависимости от вида) 140—170°C и продолжительности 3—10 мин.

### ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГИ ОТГОНКОЙ

Когда в исследуемом продукте, кроме воды, содержится заметное количество других легколетучих веществ (эферы, эфирные масла, летучие кислоты, аммиак, углекислота и др.), при определении влаги высушиванием, даже в самых точных модификациях (вакуум), наблюдаются отклонения от истинного ее содержания. В этих случаях целесообразно применять прямые методы определения влаги, по которым значительно быстрее можно получить результаты. Для анализа многих продуктов достаточно около 30 мин.

Прямые методы рекомендуется применять для исследования продуктов, богатых жиром, а также легко карамелизующихся, например сухофруктов. Впервые эти методы были предложены для анализа злаков. Навеску анализируемого продукта смешивают с какой-либо достаточно высококипящей и не смешивающейся с водой жидкостью, которую затем отгоняют в мерный сосуд, в результате чего увлекается вода анализируемого продукта.

Метод основан на свойстве бинарной системы несмешивающихся жидкостей понижать точки кипения каждого компонента, так

как каждая жидкость такой системы сохраняет свойственную ей при данной температуре упругость пара. Упругость пара смеси равна, таким образом, сумме упругостей паров обоих компонентов, и кипение такой смеси наступит раньше, чем упругость пара одного из компонентов достигнет атмосферного давления, то есть при температуре более низкой, чем температура кипения каждой из жидкостей.

Поскольку прибавленный органический растворитель не смешивается с водой, в дистилляте непосредственно отсчитывается объем отогнанной из продукта воды. В качестве органической жидкости применяются раздельно или в смеси вещества, которые легче и тяжелее воды.

Наиболее часто в аналитической практике используют следующие реагенты:

По удельному весу легче воды	Температура кипения в °С
Бензин	95—120
Скипидар	153—180
Бензол	80
Толуол	111
Ксилол	140
По удельному весу тяжелее воды	
Тетрахлорэтан (СНCl <sub>2</sub> — —СНCl <sub>2</sub> )	146
Трихлорэтилен (ССl <sub>2</sub> — =СНCl)	87
Четыреххлористый угле- род (СCl <sub>4</sub> )	77

Для метода отгонки характерно получение во многих случаях повышенных по сравнению с методом высушивания результатов.

Различные модификации метода отгонки воды из пищевых продуктов отличаются не только видом органического растворителя, но и конструкцией аппаратов для перегонки. Из различных предложенных для анализа аппаратов наиболее рациональны те, в которых органическая дистилляционная жидкость находится в круговом движении — из холодильника она вновь попадает в перегонный сосуд, в то время как вода накапливается в приемнике (с делениями), где и замеряется ее объем.

Вполне приемлем и достаточно прост для этих целей прибор Нормана (рис. 8), который устроен следующим образом. Перегонная колба присоединяется к прибору, состоящему из точно градуированной трубки, припаянной к муфте, в которой находится особый, заостренный книзу холодильник. Несколько выступов в верхней и нижней частях холодильника предохраняют его от возможных соприкосновений со стенками прибора.

В перегонную колбу помещают навеску исследуемого продукта и 50—200 мл органического растворителя, в зависимости от величины навески. Колбу на песчаной бане или на сетке (при употреблении бензола — на водяной бане) осторожно нагревают до кипения

жидкости и поддерживают в таком состоянии до тех пор, пока не прекратится падение капелек воды из заостренного конца холодильника. Определение часто заканчивают в течение 15 мин.

В лаборатории ОТИПХП применили прямой метод определения влаги в мясорастительных, рыбных и овощных консервах [88]. По сравнению со стандартным методом высушивания эти модификации прямого метода определения влаги значительно сокращают время анализа (до 30—40 мин); отклонения при этом составляют 0,3%.

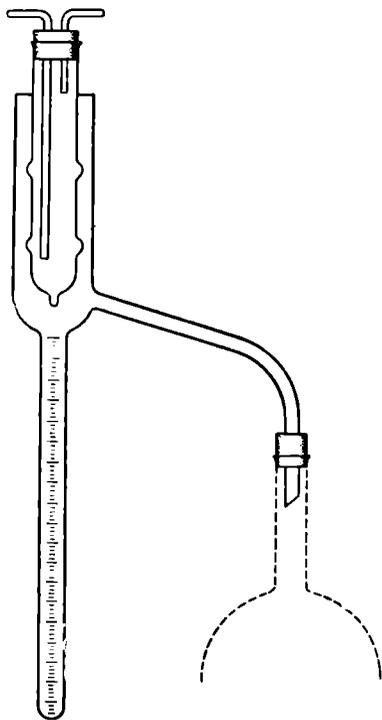
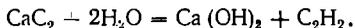


Рис. 8. Прибор Нормана.

является карбидный метод. Реакция карбида кальция с водой протекает по такому уравнению:



Количественному ходу реакции способствует нагревание, облегчающее выделение воды из продукта.

Определив количество выделившегося ацетилена, можно рассчитать содержание воды в исследуемом продукте. Следует, однако, учитывать, что образующийся при этой реакции гидрат окиси кальция адсорбирует некоторое количество воды, которая, таким образом, не участвует в реакции образования ацетилена и уменьшает его выход. Экспериментальная проверка показала, что на образование 26 весовых частей ацетилена расходуется не 36 таких же весовых частей воды, а в среднем 37,11.

#### ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГИ

Эта группа методов основана на количественном определении продуктов взаимодействия воды с некоторыми химическими реагентами. Таким наиболее известным методом, проверенным на ряде пищевых продуктов, яв-

Определение количества образовавшегося ацетилена хорошо проводить в приборе, предложенном Яковенко. Прибор (рис. 9) состоит из двух частей: в первой проходит реакция между карбидом кальция и водой продукта, а во второй измеряется объем ацетилена.

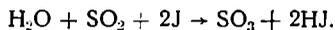
Первая часть состоит из двух толстостенных пробирок (по 10 мл), соединенных T-образной трубкой 1, которая, в свою очередь, соединена со второй частью — нормальной газовой бюреткой 2.

Перед началом анализа газовую бюретку наполняют раствором поваренной соли, насыщенным ацетиленом, в пробирку 3 помещают навеску анализируемого продукта, а в пробирку 4 — порошок карбида кальция. Когда весь прибор проверен, наклоняют пробирку 4, отсыпают карбид кальция в пробирку 3, после чего начинается реакция образования ацетилена.

Исследования показали различную точность метода для разных пищевых продуктов, а для некоторых, например для мармелада, даже полную его непригодность.

Заслуживает внимания и проверки возможность применения в контроле консервного производства метода Фишера [97, 61], отличающегося высокой точностью при анализе ряда неорганических и органических веществ.

По этому методу влажность определяется титрованием йодом и сернистым ангидридом в метанолово-пиридиновой среде, в которой количественно протекает реакция:



Пиридин связывает HI и тем самым сдвигает равновесие в правую сторону.

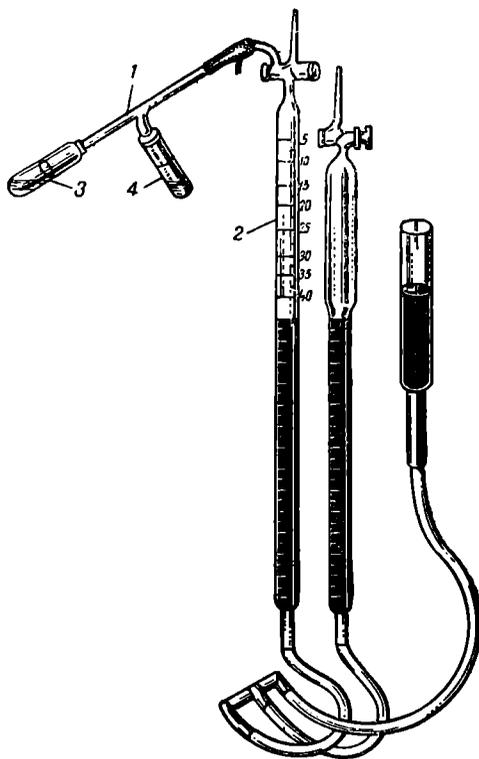


Рис. 9. Прибор Яковенко.

Во избежание разложения реактива было предложено заменить его двумя растворами, один из которых содержит  $\text{SO}_2$ , метанол и пиридин, а другой — йод и метанол. Первый реактив является растворителем анализируемого материала, а второй служит для титрования.

Недостаток метода заключается в нестойкости употребляемого реагента и сложности обращения с жидкой сернистой кислотой.

### ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГИ И СУХОГО ОСТАТКА

Эти методы представляют большой интерес благодаря своей скорости — результаты анализов можно получить в течение нескольких минут.

Один из физических методов основан на прямой пропорциональности между электропроводностью вещества и содержанием в нем влаги. Показания гальванометра в специальных приборах устанавливают изменения электропроводности и тем самым характеризуют влажность продукта. Такие влагомеры (ВП-4 или ВЭ-2) дают возможность в течение 5 мин определить влажность зерна. Для продуктов, богатых влагой и электролитами, они непригодны.

Другой физической метод основан на зависимости диэлектрической постоянной от влажности вещества. Определение диэлектрической постоянной (ДК) основано на зависимости между силой, с которой притягиваются две электрически заряженные металлические пластинки, и природой вещества, заполняющего пространство между ними. Прибор, служащий для измерения диэлектрической постоянной, называется диэлькометром.

Из различных соединений, входящих в состав пищевых продуктов, вода имеет наибольшую диэлектрическую постоянную, значительно превышающую постоянную других составных частей исследуемых объектов. Так, ДК большинства твердых и жидких тел колеблется в пределах 1—10, в то время как ДК воды равна 81. В основу метода поэтому положено определение ДК, изменение которой в различных материалах зависит, главным образом, от колебания в них содержания влаги.

Для многих практических целей точность метода удовлетворительна, а его быстрота указывает на необходимость проверки возможности применения диэлькометра для контроля в консервном производстве при анализе материалов или сырья с малым содержанием влаги.

В настоящее время в консервной промышленности нашли применение методы определения сухих веществ по плотности водной вытяжки анализируемого продукта и коэффициенту преломления, устанавливаемому по рефрактометру. Рассмотрим их подробнее.

### Определение сухих веществ по плотности

Количество сухих веществ по плотности водных растворов (экстрактов) определяют, главным образом, в кондитерских изделиях, а также в повидле, джемах, начинках и некоторых других фабрикатах, получаемых при обработке фруктов сахаром.

Наиболее точно можно определить плотность пикнометрами разных форм и размеров. Зная плотность, по специальным таблицам, соответствующим виду экстракта, находят количество сухих веществ в определенном объеме раствора, а затем и в самом продукте.

В продуктах, богатых жирами, белками или спиртом, определять влагу по плотности раствора нельзя.

Техника определения сухих веществ по плотности 20%-ного раствора. Определение сухих веществ в растворах пикнометром складывается из следующих операций:

- 1) подготовка пикнометра к работе и определение его веса;
- 2) определение емкости пикнометра при 20° С и веса воды температурой 4° С в этом объеме (табл. 3);

Таблица 3

Емкость стеклянной посуды в 100 мл при различной температуре (Т)

Температура в °С	Вес воды в г	Температура в °С	Вес воды в г
4	99,892	23	99,651
15	99,807	24	99,626
16	99,791	25	99,601
17	99,774	26	99,575
18	99,756	27	99,548
19	99,757	28	99,520
20	99,717	29	99,491
21	99,696	30	99,461
22	99,674		

3) приготовление 20%-ного раствора исследуемого продукта в пикнометре и доведение раствора до определенной температуры;

4) взвешивание пикнометра и нахождение плотности  $D_4^{20}$  и процентного содержания влаги.

Подготовка пикнометра (емкостью около 50 мл без метки с притертой пробкой, имеющей капилляр) заключается в обработке хромовой смесью, прополаскивании дистиллированной водой и высушивании до постоянного веса, с точностью до третьего десятичного знака.

Определение емкости пикнометра при 20° С и веса этого объема воды с температурой 4° С производится следующим образом. Взвешенный пикнометр заполняют дистиллированной водой и выдерживают в водяном термостате при постоянной температуре в пределах 15—20° С в течение 20 мин, после чего доливают его дистиллированной водой доверху и закрывают притертой пробкой с капилляром.

Выступившую каплю над капилляром осторожно снимают, затем вытирают пикнометр досуха и взвешивают на аналитических весах с точностью до третьего десятичного знака.

Для приведения емкости пикнометра к 20° С надо внести поправку — на каждый градус 0,001 мл, вычитая ее из объема, если температура превышает 20° С, и, добавляя к объему, если температура меньше 20° С.

Зная емкость пикнометра при 20° С, можно определить вес воды с температурой 4° С в объеме пикнометра при 20° С. Для этого объем пикнометра в миллилитрах умножают на 0,99892 и получают вес воды в граммах при 20° С.

Для приготовления 20%-ного раствора исследуемого продукта в пикнометре навеску продукта ( $\frac{1}{3}$  емкости пикнометра) растворяют в двойном количестве нагретой дистиллированной воды, затем количественно переносят раствор в пикнометр, смывая туда небольшим количеством теплой воды все нерастворимые твердые частицы. Пикнометр, взбалтывая, доливают водой (оставляют незаполненным примерно на 5 мл), ставят в термостат, имеющий температуру 15—25° С, и выдерживают 20 мин. Дальнейшее доливание воды в пикнометр и взвешивание проводится так же, как и при определении веса воды в пикнометре.

После взвешивания пикнометра с исследуемым раствором путем вычитания веса пикнометра определяют вес раствора в объеме пикнометра при данной температуре. Разделив найденный вес раствора при температуре  $T^\circ$  на вычисленный для данного пикнометра вес воды при 4° С, находят плотность раствора  $D_4^{21}$  с точностью до четвертого десятичного знака. Для приведения плотности  $D_4^T$  к  $D_4^{20}$  пользуются табл. 4.

Установив плотность  $D_4^{20}$  20%-ного раствора, находят процентное содержание влаги в продукте по табл. 5.

Для продуктов, содержащих патоку, надо пользоваться табл. 6 с поправкой на имеющийся в них процент сухого вещества патоки.

На каждые 10% сухих веществ крахмальной патоки, содержащихся в продукте, надо добавлять к полученному по табл. 6 проценту влаги в среднем 0,3%.

Для определения влажности в инвертном сахаре (искусственной патоке) экспериментально установлена поправка в 0,5%, которую следует отнять от влаги, полученной по табл. 5, согласно удельному весу 20%-ного раствора.

Таблица 4

Приведение плотности  $D_4^T$  к  $D_4^{20}$ 

$D_4^T$	Плотность			
	1.04	1.05	1.06	1.07
Из найденной плотности надо вычесть				
$D_4^{15}$	0,0011	0,0012	0,0013	0,0013
$D_4^{16}$	0,0009	0,0010	0,0010	0,0011
$D_4^{17}$	0,0007	0,0007	0,0008	0,0008
$D_4^{18}$	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
$D_4^{19}$	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003
К найденной плотности надо добавить				
$D_4^{21}$	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003
$D_4^{22}$	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
$D_4^{23}$	0,0007	0,0007	0,0008	0,0008
$D_4^{24}$	0,0009	0,0010	0,0010	0,0011
$D_4^{25}$	0,0011	0,0012	0,0012	0,0012

*Пример 1.* Определение веса воды с температурой  $4^\circ\text{C}$ , заключенной в объеме пикнометра.

Вес пустого пикнометра 23,224 г; вес пикнометра с водой при  $22^\circ\text{C}$  73,178 г; вес воды в объеме пикнометра при  $22^\circ\text{C}$

$$73,178 - 23,224 = 49,954 \text{ г.}$$

Емкость пикнометра при  $22^\circ\text{C}$  будет составлять (см. табл. 3)

$$\frac{49,954 \cdot 100}{99,674} = 50,117 \text{ мл.}$$

Объем пикнометра при  $20^\circ\text{C}$  будет равен

$$50,117 - 0,002 = 50,115 \text{ мл}$$

(0,002 — поправка).

Вес этого объема воды с температурой  $4^\circ\text{C}$  в воздушной среде равен (см. табл. 3)

$$50,115 \cdot 0,99892 = 50,061 \text{ г.}$$

*Пример 2.* Определение плотности  $D_4^{20}$  раствора.

Вес воды с температурой  $4^\circ\text{C}$ , заключенной в объеме пикнометра 50,030 г. Вес раствора в пикнометре при  $22^\circ\text{C}$  53,348 г

$$D_4^{22} = \frac{53,348}{50,030} = 1,0663.$$

Для приведения [ $D_4^{22}$  к  $D_4^{20}$  пользуемся табл. 4

$$1,0663 + 0,0005 = 1,0668.$$

## Определение содержания влаги в продукте по плотности 20%-ного раствора

Плотность 20% ного раствора $D_{20}^{20}$	Содержание влаги в про- дукте в %	Плотность 20%-ного раствора $D_{20}^{20}$	Содержание влаги в про- дукте в %	Плотность 20%-ного раствора $D_{20}^{20}$	Содержание влаги в про- дукте в %
1,0423	42,70	1,0529	28,80	1,0636	14,70
1,0425	42,45	1,0531	28,55	1,0638	14,45
1,0427	42,20	1,0533	28,30	1,0640	14,20
1,0429	41,95	1,0535	28,03	1,0642	13,95
1,0431	41,70	1,0537	27,75	1,0644	13,65
1,0433	41,40	1,0539	27,50	1,0646	13,40
1,0435	41,15	1,0541	27,20	1,0648	13,15
1,0437	40,90	1,0543	26,95	1,0650	12,90
1,0439	40,65	1,0545	26,70	1,0654	12,35
1,0441	40,40	1,0547	26,40	1,0656	12,10
1,0443	40,10	1,0549	26,15	1,0658	11,85
1,0445	39,85	1,0551	25,90	1,0660	11,60
1,0447	39,55	1,0553	25,65	1,0662	11,35
1,0449	39,30	1,0555	25,40	1,0664	11,05
1,0451	39,05	1,0557	25,15	1,0666	10,80
1,0453	38,75	1,0559	24,85	1,0668	10,55
1,0455	38,50	1,0561	24,60	1,0670	10,30
1,0457	38,25	1,0563	24,35	1,0672	10,05
1,0459	38,00	1,0565	24,10	1,0674	9,80
1,0461	37,75	1,0567	23,85	1,0676	9,55
1,0463	37,45	1,0569	23,55	1,0678	9,25
1,0465	37,20	1,0571	23,30	1,0680	9,00
1,0467	36,95	1,0573	23,05	1,0683	8,60
1,0469	36,70	1,0575	22,80	1,0685	8,35
1,0471	36,45	1,0577	22,55	1,0687	8,05
1,0473	36,20	1,0579	22,25	1,0689	7,80
1,0475	35,90	1,0582	21,85	1,0691	7,55
1,0477	35,65	1,0584	21,60	1,0693	7,25
1,0479	35,35	1,0586	21,30	1,0695	7,00
1,0481	35,10	1,0588	21,05	1,0697	6,75
1,0483	34,85	1,0590	20,80	1,0699	6,30
1,0485	34,55	1,0592	20,55	1,0701	5,95
1,0487	34,30	1,0594	20,30	1,0705	5,70
1,0489	34,05	1,0596	20,06	1,0707	5,40
1,0491	33,80	1,0598	19,80	1,0709	5,15
1,0493	33,55	1,0600	19,55	1,0711	4,90
1,0495	33,25	1,0602	19,25	1,0713	4,60
1,0497	33,00	1,0604	19,00	1,0715	4,35
1,0499	32,75	1,0606	18,70	1,0717	4,05
1,0501	32,50	1,0608	18,45	1,0719	3,80
1,0503	32,25	1,0610	18,20	1,0721	3,50
1,0505	31,95	1,0612	17,90	1,0723	3,25
1,0507	31,70	1,0614	17,65	1,0725	3,00
1,0509	31,45	1,0616	17,35	1,0727	2,75
1,0511	31,20	1,0618	17,10	1,0729	2,50
1,0513	30,95	1,0620	16,85	1,0731	2,25
1,0515	30,70	1,0622	16,55	1,0733	1,95
1,0517	30,40	1,0624	16,30	1,0735	1,70
1,0519	30,15	1,0626	16,00	1,0737	1,45
1,0521	29,85	1,0628	15,75	1,0739	1,20
1,0523	29,60	1,0630	15,45	1,0741	0,90
1,0525	29,35	1,0632	15,20	1,0743	0,65
1,0527	29,05	1,0634	14,95	1,0745	0,40
				1,0747	0,15

Таблица 6

**Определение содержания сухих веществ патоки по плотности  
20%-ного раствора**

Плотность 20%-ного раствора $D_4^{20}$	Содержание сухих веществ в патоке в %	Плотность 20%-ного раствора $D_4^{20}$	Содержание сухих веществ в патоке в %	Плотность 20%-ного раствора $D_4^{20}$	Содержание сухих веществ в патоке в %
1,0540	71,25	1,0576	75,80	1,0612	80,30
1	40	7	90	4	45
3	55	9	76,05	5	60
4	70	1,0580	25	6	75
6	85	1	50	7	95
7	72,00	3	65	9	81,10
8	25	4	75	1,0620	30
1,0550	45	6	90	1	45
1	60	7	77,10	3	60
2	75	8	25	4	90
4	90	1,0590	40	6	82,00
5	73,00	1	55	7	20
7	20	3	75	8	35
8	40	4	90	1,0630	55
9	65	5	78,10	1	70
1,0561	80	7	25	3	85
2	90	8	45	4	83,05
3	74,05	9	65	5	25
4	25	1,0601	75	6	40
6	45	2	85	7	60
7	60	3	79,05	8	75
8	75	4	20	1,0640	90
1,0570	90	6	35	1	84,00
1	75,05	7	50	3	20
2	20	8	70	4	35
4	35	1,0610	95	5	55
5	65	1	80,15	6	75

*Пример 3.* Определение влажности продукта по плотности 20%-ного раствора.

$D_4^{20}$  раствора продукта 1,0664; количество сухих веществ патоки в продукте 7%; содержание влаги равно: 11,05% (по табл. 5) + 0,2% (поправка на патоку), что составит 11,25%.

В соответствии с ГОСТом определение удельного веса и содержания сухих веществ во фруктово-ягодных соках и экстрактах разрешается производить с помощью ареометра. При производстве арбитражных анализов этих продуктов применение пикнометра является обязательным.

Таблица, устанавливающая зависимость между содержанием сухих веществ в весовых процентах и удельным весом соков и экстрактов, приведена в ГОСТе.

## РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Явление лучепреломления, или рефракция света, наступает тогда, когда пучок параллельных лучей, направленный наклонно к плоскости раздела двух сред, переходит из одной среды в другую; скорость распространения света в этих средах не одинакова.

Падающий и соответствующий ему преломленный луч всегда лежат в одной плоскости, которая определяется падающим лучом и нормалью в точке падения луча на пограничную поверхность.

Угол, образованный направлением падающего луча с нормалью, называется углом падения, а угол, образованный направлением преломленного луча с продолжением той же нормали, — углом преломления.

Установлено, что  $\sin$  угла падения  $\alpha$  так относится к  $\sin$  углу преломления  $\beta$ , как скорость распространения света в I среде  $v_1$  относится к скорости распространения света во II среде  $v_2$ , то есть

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}.$$

Для тел, оптически однородных, то есть таких, в которых направление распространения света не влияет на его скорость (газы, жидкости и некоторые кристаллы), такое отношение является величиной постоянной при постоянном давлении и температуре. Эта постоянная величина называется показателем или коэффициентом преломления и обозначается буквой  $n$ :

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = \text{const.}$$

Различают абсолютный показатель преломления  $N$  какого-нибудь вещества, когда падающие лучи проникают в тело из безвоздушного пространства, и относительный показатель преломления  $n$ , когда они проникают в это тело из любой другой среды (воздуха, стекла, жидкости и т. п.).

Так как в любой среде свет распространяется медленнее, чем в безвоздушном пространстве, то  $N$  любой среды будет больше единицы, и во столько раз, во сколько раз медленнее распространяется свет в данной среде. Вообще, чем больше значение  $N$ , тем более преломляющей является среда.

Так как абсолютный показатель преломления воздуха весьма близок к единице (при 0°С и давлении 760 мм рт. ст. он равен 1,0000293), то для случая, когда лучи проходят в преломляющую среду из воздуха, относительный показатель преломления этой среды принимается равным абсолютному, то есть

$$n = N.$$

Если же обе среды состоят из каких-нибудь других веществ (например, стекло — жидкость), то коэффициент преломления среды II относительно среды I, то есть  $n$ , будет равен отношению абсолютного показателя преломления среды II  $N_2$  к абсолютному показателю преломления среды I  $N_1$

$$n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_2}{N_1} = \text{const.}$$

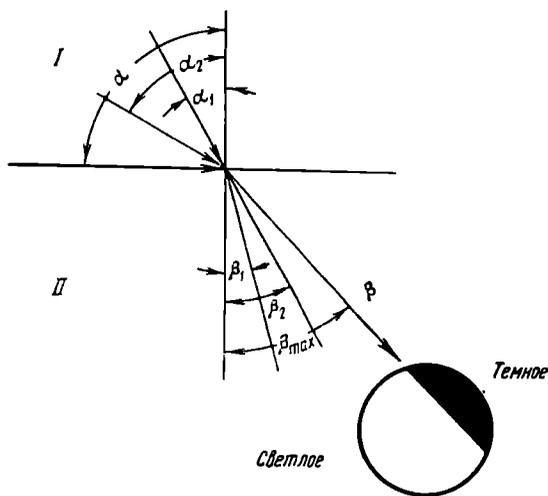


Рис. 10. Ход лучей из среды менее плотной в более плотную.

В том случае, когда  $N_1 < N_2$ , то есть когда свет переходит из среды, менее преломляющей, в среду, более преломляющую, значение  $n$  будет больше единицы и угол падения будет больше угла преломления, а значит, преломленный луч приблизится к перпендикуляру (рис. 10).

Представим себе, что угол падения увеличивается; тогда, чтобы отношение  $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n = \text{const}$  осталось неизменным, соответственно должен возрасти и угол преломления  $\beta$ . При максимальном значении величины угла падения  $\alpha = 90^\circ$ , угол преломления также приобретает максимальную величину  $\beta_{\text{max}}$ .

Для этого случая, так называемого скользящего падения лучей,

$$n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{\sin 90^\circ}{\sin \beta_{\text{max}}}$$

откуда

$$\sin \beta_{\text{max}} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{1}{n}$$

Луч, идущий в среде II под углом, равным  $\beta_{\max}$ , является вообще пограничным лучом распространения света в этой среде; луча, преломленного под углом большим, чем  $\beta_{\max}$ , не может быть, так как не может быть в среде I угла падения большего, чем  $90^\circ$ .

Таким образом, одна часть поля зрения будет освещена, а другая, куда лучи не проникнут, затемнена.

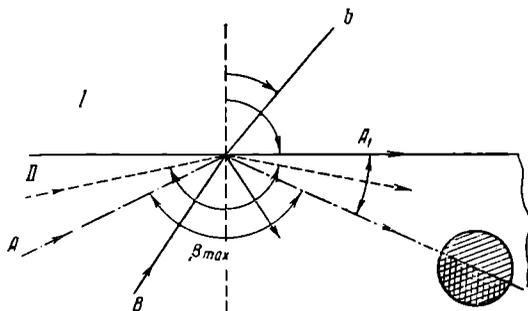


Рис. 11. Ход лучей из среды менее плотной в более плотную при явлении полного внутреннего отражения.

Положение линии раздела темной и светлой частей относительно диаметра поля зрения зависит от величины максимального угла преломления, а эта последняя — от природы преломляющей жидкости. Определив по линии раздела величину угла  $\beta_{\max}$  и подставив ее в последнее выражение, можно найти показатель преломления  $n$ , либо, если известен абсолютный показатель преломления одной из сред, находят  $N$  для второй.

Обратимся к случаю, когда источник света перемещен в более преломляющую среду (рис. 11). При этом нам придется рассмотреть дополнительно только лучи, падающие на поверхность раздела под углом большим, чем  $\beta_{\max}$ .

В этом случае, как уже указывалось выше, с увеличением угла падения соответственно увеличивается и угол преломления; при данных условиях, когда  $N_2 > N_1$ , угол преломления всегда будет больше угла падения. Очевидно, пределом величины угла преломления будет угол в  $90^\circ$ , отвечающий углу падения  $\beta_{\max}$ , и в I среде не будет такого преломленного луча, который отвечал бы лучу, падающему в среде II под углом, большим, чем  $\beta_{\max}$ . Такой луч отразится полностью под тем же углом от поверхности раздела в ту же среду, откуда он вышел.

Все лучи, падающие под меньшими углами, чем  $\beta_{\max}$ , проникают в среду I, отражаясь в среде II только частично, под углами, равными углам падения; все же остальные лучи претерпевают полное внутреннее отражение. Поэтому угол  $\beta_{\max}$  является для этого случая предельным углом полного внутреннего отражения.

В отраженном свете можно заметить изменение освещения. Границу между полным и частичным внутренним отражением, так как та часть поля зрения, куда проникают полностью отраженные лучи (отмеченные на рис. 11 двумя стрелками), будет светлой, в отличие от полутемной области поля зрения, слабо освещенной частично отраженными лучами.

Граница будет зависеть, как это видно из рис. 11, от величины угла  $\beta_{\max}$ . Для последнего будет действительно то же выражение, что и в первом случае, так как, оставляя прежние обозначения для углов, скорости света и показателей преломления, находим

$$\frac{\sin \beta_{\max}}{\sin 90^\circ} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{1}{n},$$

откуда

$$\sin \beta_{\max} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{1}{n}.$$

### Принцип устройства рефрактометра

Приборы, служащие для измерения величины показателя преломления различных веществ, называются рефрактометрами.

Испытуемую жидкость помещают обычно между двумя призмами, коэффициент преломления которых больше, чем исследуемой жидкости, и граница света и тени, определяемая величиной угла  $\beta_{\max}$ , падает на шкалу, на которой нанесены показатели преломления, соответствующие данному углу. На пути параллельных лучей, чтобы собрать их в фокус, ставят собирающую линзу.

Каждой световой точке после линзы будет соответствовать пучок параллельных лучей до линзы.

Свет направляется при помощи специального зеркала либо через верхнюю призму, либо через нижнюю, в зависимости от степени прозрачности исследуемой жидкости. Поверхность верхней призмы делают матовой, чтобы свет, пропускаемый ею, был рассеянным.

В указанных условиях в слой жидкости, заключенный между призмами, будут проникать лучи по всем направлениям и под углами всевозможной величины, но не больше  $90^\circ$ . Наибольшему возможному углу падения  $90^\circ$  будет соответствовать наибольший угол преломления  $\beta_{\max}$ .

Все лучи, проникающие в призму, заполняют угловое пространство между нормалью и пограничным лучом, образующими угол  $\beta_{\max}$ . В результате получатся пучки параллельных лучей, соединяющиеся в фокусирующей поверхности линзы и освещающие находящуюся за ней шкалу. За пограничным лучом будет находиться неосвещенная часть поля зрения и граница света и тени будет резкой.

При проникновении света через нижнюю призму рефрактометра (отраженный свет) лучи идут из среды с большим показателем преломления (из призмы) в среду с меньшим показателем преломления (в жидкость). Поэтому, согласно предыдущему (см. рис. 11), в жидкость могут проникнуть только лучи, углы падения которых равны и меньше угла полного внутреннего отражения  $\beta_{\max}$ . Все лучи, углы падения которых больше  $\beta_{\max}$ , в жидкость не проникнут, а полностью отразятся внутри призмы и, сохранив свою полную яркость, осветят верхнюю (правую) часть поля зрения, тогда как частично отраженные лучи, значительно менее яркие, осветят нижнюю (левую) часть поля.

В этом случае пограничная линия раздела будет не так резка, как при прохождении света через верхнюю призму, так как отличить полусветлый фон от светлого труднее, чем от темного.

Следовательно, удобнее направлять свет через верхнюю призму и только в тех случаях, когда исследуемая жидкость имеет темную окраску (то есть пропускает лучи в очень небольшом количестве), свет должен поступать через нижнюю призму, так как в этом случае частично отраженные лучи через жидкость не проходят.

Положение и резкость линии раздела зависят также от природы света, то есть от длины волн световых колебаний.

Наиболее приемлемой для наблюдений является длина волны желтого света натриевого пламени. Так как в солнечном спектре эта длина волны соответствует линии Фраунгофера, обозначаемой  $D$ , то коэффициент преломления любого вещества, полученный при таком свете, обозначится  $n_D$ .

На практике пользоваться желтым светом часто неудобно затруднительно. Если же заменить его источником белого света или проводить наблюдения при обычном дневном свете, то в окуляре рефрактометра светлое поле будет отделено от темного довольно широкой цветной полосой. Происхождение этой цветной полосы станет понятно, если вспомнить, что белый луч состоит из семи лучей с разной длиной волн. Проходя через призму с неодинаковой быстротой и, следовательно, неодинаково преломляясь, каждая длина волны даст в соответствующем ей месте пограничную линию свойственного ей цвета.

Совокупность образовавшихся цветных линий затрудняет отсчет на шкале рефрактометра. Поэтому все современные конструкции рефрактометров снабжены компенсаторами, уничтожающими явление светорассеяния, или дисперсии света.

Для устранения этого явления служит призма Амичи, представляющая собой комбинацию из трех призм, направленных преломляющими ребрами в противоположные стороны. Компенсация происходит за счет равной и противоположной по знаку дисперсии призмы Амичи.

## Применение рефрактометра для контроля в консервном производстве

Показатель преломления однородного вещества является его физической константой, такой же, как удельный вес, точка плавления и точка кипения.

Следовательно, определив показатель преломления исследуемого вещества, можно судить о степени его однородности и чистоты.

Кроме того, величина показателя преломления находится в определенной зависимости от плотности вещества. Известно много формул, связывающих показатель преломления с изменением плотности вещества.

Внедрение рефрактометрии для измерения чистоты веществ и концептрации растворов (масел, спиртов, сахарных растворов) облегчается экспериментально составленными таблицами, указывающими величину показателей преломления для наиболее важных веществ, а также различных концентраций ряда водных растворов.

Имеются таблицы показателей преломления водных растворов метилового, этилового, пропилового и других одноатомных спиртов, этиленгликоля, глицерина, различных двойных смесей (например, бензола и четыреххлористого углерода), многочисленных эфирных масел и других органических соединений [44].

Некоторые системы рефрактометров, например, рефрактометр Аббе, имеющих только одну шкалу показателей преломления, градуированную опытным путем, должны быть снабжены таблицами для определения концентрации раствора.

Рефрактометры, имеющие две шкалы, из которых одна указывает показатели преломления, а вторая определяет содержание растворенного вещества, могут быть использованы для определения концентрации только того раствора, по которому производилась градуировка шкалы. Для определения концентрации других растворов требуются соответствующие эмпирические таблицы.

Научно-исследовательские институты консервной промышленности (Одесса, Краснодар) проверяли на различных растворах правильность показаний шкалы рефрактометра марки РЛ, выпущенного для сахарной промышленности и широко применяющегося на консервных заводах. Было установлено, что точные данные получаются только для растворимых углеводов, что и следовало ожидать, так как шкала прибора градуирована по растворам сахара. По ряду других растворимых веществ (солей, органических кислот, белковых и дубильных веществ) получаются либо повышенные, либо пониженные результаты. Можно допустить случаи, когда в продукте присутствуют все эти вещества в таких соотношениях, что отклонения в сторону увеличения и уменьшения взаимно компенсируются.

Общее количество сухих веществ, содержащихся в пищевых продуктах, обусловленное как растворенными веществами, так и взвешенными твердыми частицами, нельзя определять рефрактометром, так как количество взвешенных твердых частиц на его показаниях не отражается. Ввиду этого применение рефрактометра для определения плотного остатка различных пюре, пасты, повидла и тому подобных продуктов носит условный характер.

Экспериментальные данные показали, что рефрактометрический метод определения сухих веществ в томат-пасте по сравнению с методом высушивания дает значительную погрешность (до 2%), поэтому он может быть рекомендован только при цеховом контроле.

При анализе готовой продукции рефрактометром можно пользоваться, когда в соответствующем стандарте имеется на это специальное указание.

**Рефрактометр РЛ.** Этот прибор (рис. 12) сконструирован так, что все хрупкие оптические части прибора помещены в закрытую металлическую коробку.

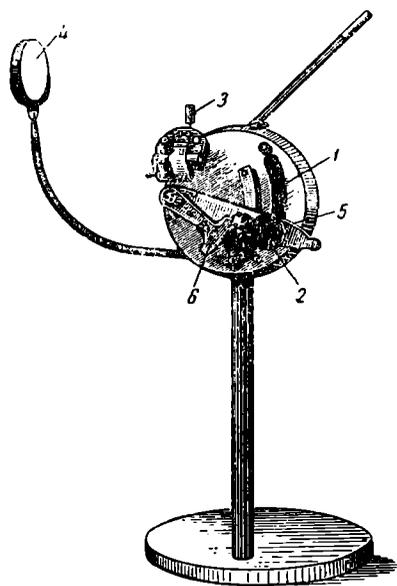


Рис. 12. Рефрактометр РЛ (общий вид).

Оптическая схема рефрактометра показана на рис. 13.

Снаружи рефрактометра (рис. 12) паходятся только поверхности призм и окошко, внутри которого расположена шкала 1 и окуляр 2. Призмы заключены в металлическую оправу, причем верхняя из них укреплена на оси и может откидываться вверх при помощи ручки 3.

Свет направляют на призмы зеркалом 4, чаще всего в верхнее отверстие и только при исследовании темных растворов верхнее отверстие закрывают и лучи направляют в нижнее отверстие.

Окуляр 2 можно поднимать и опускать, так как он укреплен на рычаге 5, поворачивающемся вокруг своей оси. На одной оси с рычагом сидит маленький рычажок 6, который передает вращательное движение компенсатору. Прибор снабжен стеклянной шкалой и сеткой с нанесенными на них штрихами.

Окуляр вращением головки устанавливают на фокус; с правой стороны наблюдателя расположена вертикальная шкала с делениями от 0 до 95%, из них от 0 до 50% деления в 0,2%, а от 50

до 95% — в 0,1%; с левой стороны нанесены показатели преломления от 1,3 до 1,54.

Поднимая или опуская рычаг окуляра, наводят визирную линию или центр круга на границу раздела темного и светлого полей и отмечают указываемые цифры. Показания рефрактометра рассчитаны для обычных моделей на постоянную температуру 20° С.

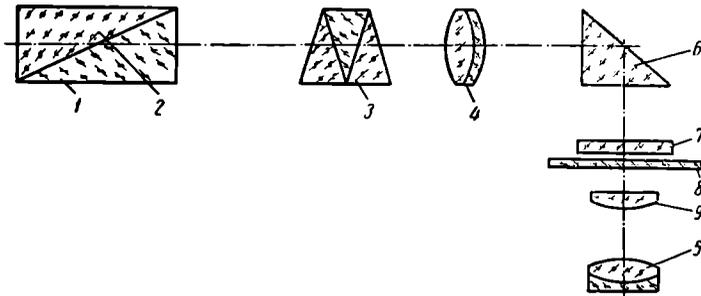


Рис. 13. Оптическая схема рефрактометра РЛ:

1 — измерительная призма Аббе, преломляющая луч света. 2 — осветительная призма Аббе. 3 — призма Амичи, устраняющая дисперсию света. 4 — объектив. 5 — отражательная призма. 6 — сетка для визирования отсчета. 7 — шкала. 8 — собирающая линза. 9 — окуляр.

так как величина показателя преломления меняется с изменением температуры. Требуемую температуру устанавливают и поддерживают в течение всего времени определения. Для этого подливают воду соответствующей температуры, омывающую призму.

Призмы включены в оправы, внутри полые и сзади имеющие по две отводные трубки. Оправы сообщаются подковсообразной резиновой трубкой, надетой на отводные отростки.

Поступающая в верхнюю оправу вода обтекает стенки призмы, затем по резиновой трубке переходит в нижнюю оправу и выходит наружу, омывая термометр, по которому наблюдают за температурой.

Чтобы вода имела постоянную температуру и протекала всегда с одинаковой скоростью, сконструирована специальная установка (рис. 14). Ток воды показан на рисунке стрелками. Давление воды регулируется разностью уровней в сосудах 1 и 2. Вместо такой несколько громоздкой установки обычно пользуются таблицами поправок на температуру. При этом величину поправки вычитают из найденного количества сухих веществ, если температура, при которой производилось определение, была ниже нормальной (20° С), и прибавляют, если температура была выше (табл. 7).

Техника определения. Откидывают вверх оправу с призмой и оплавленной стеклянной палочкой наносят на поверхность нижней призмы одну или две капли жидкости (не касаясь

палочкой призмы, чтобы не поцарапать ее поверхность) и затем одну призму накрывают другой.

При исследовании неоднородных жидкостей (томатных продуктов, повидла и т. п.) несколько капель сока отжимают из вещества через слой марли на призму рефрактометра, причем первые капли отбрасывают.

Освещенность поля зрения наблюдают в окуляр, устанавливая компенсатор при помощи рычажка так, чтобы граница раздела света и тени была резкой, после этого отмечают показания. Если свет падает через нижнее круглое отверстие, то затемнена нижняя (или левая) половина поля, если же свет падает через верхнее отверстие, то затемнена верхняя (или правая) половина. Показания нужно читать быстро, тотчас же после нанесения жидкости на призму, иначе жидкость может начать испаряться и результаты получатся завышенные; кроме того, граница света и тени станет менее резкой. По окончании определения поверхности призм вытирают ватой, слегка смоченной водой или спиртом.

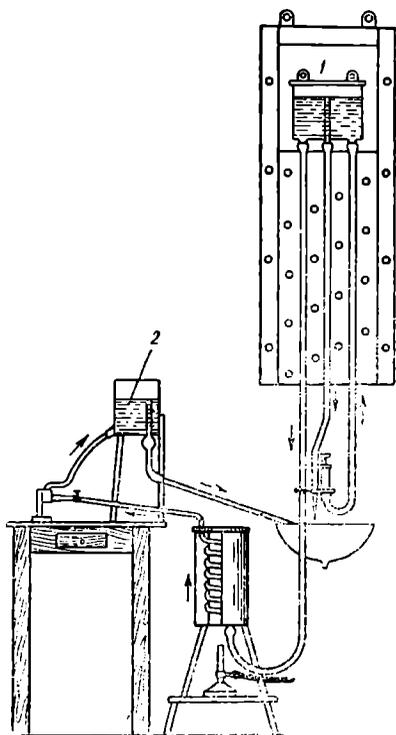


Рис 14. Установка для подачи воды в рефрактометр РЛ.

Для проверки правильности показаний рефрактометра определяют заранее известный показатель преломления какой-либо жидкости, например, монобромнафталина, бензола, воды и т. п. Так, если нанести на призму каплю дистиллированной воды, то граница светлого и темного полей должна находиться против  $N_D = 1,333$ , что на шкале процентов соответствует 0.

Обычно при рефрактометре для установления нулевой точки имеется нормальная жидкость — монобромнафталин, показатель преломления которой 1,658; кроме того, к рефрактометру прилагается специальная прямоугольная пластинка, на верхней поверхности которой нанесен установленный показатель преломления. Верхняя и три боковые поверхности этой прямоугольной пластинки матовые и только боковая и нижняя — блестящие, отполированные.

#### *Юстировка рефрактометра.*

Для проверки правильности показаний рефрактометра определяют заранее известный показате-

На нижнюю поверхность призмы рефрактометра, тщательно очищенную от пыли, стеклянной палочкой наносят каплю монобромнафталина, которую покрывают пластинкой так, чтобы жидкость распределилась по всей поверхности соприкосновения плоскостей, причем отполированная плоскость должна быть обращена к рефрактометру

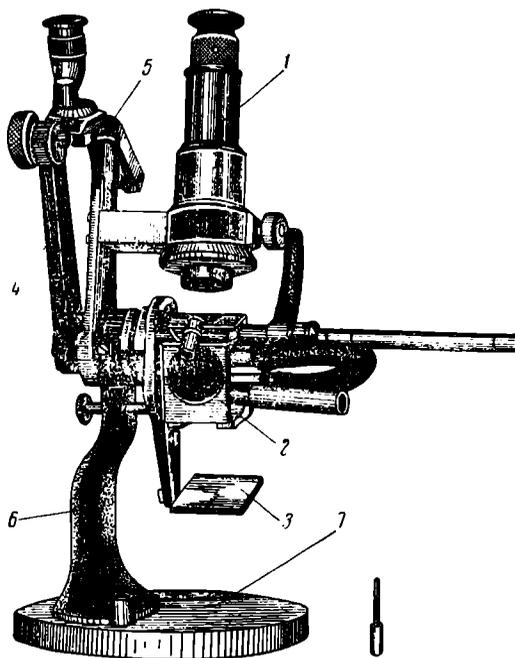


Рис. 15. Универсальный рефрактометр РЛУ

Если показания рефрактометра совпадают с величиной показателя преломления, обозначенного на пластинке, то, следовательно, нулевая точка шкалы установлена правильно, если же имеется какое-либо отклонение, то его устраняют следующим образом. Отвинчивают имеющуюся сверху в корпусе рефрактометра гайку и поднимают рычаг окуляра, при этом в отверстии станет видна четырехугольная головка маленького винта, соединенного с призмой прямого зрения. К рефрактометру приложен соответствующий по размерам ключ, который надевают на головку винта и осторожным вращением приводят показания рефрактометра к нормальным.

**Универсальный рефрактометр РЛУ.** Прибор устроен по тому же принципу, что и рефрактометр РЛ. Преимущество его заключается в том, что он позволяет определять более высокие коэф-

фиценты преломления в пределах 1,3—1,7, что очень важно для многих отраслей промышленности. Универсальный рефрактометр (рис. 15) состоит из зрительной трубы 1, камер-призм 2 с зеркалом 3, кронштейна 4 с окуляром для отсчета показателя преломления, сектора шкалы 5, стойки 6 и основания 7.

Исследуемую жидкость тонким слоем (около 0,15 мм) помещают между двумя плотно сжатыми призмами из флинтгласа (стекло, богатое свинцом) с коэффициентом преломления 1,75. Обе призмы соединены шарниром. Нижняя призма — неподвижная, поддерживает и освещает слой нанесенной жидкости, верхняя призма преломляет свет.

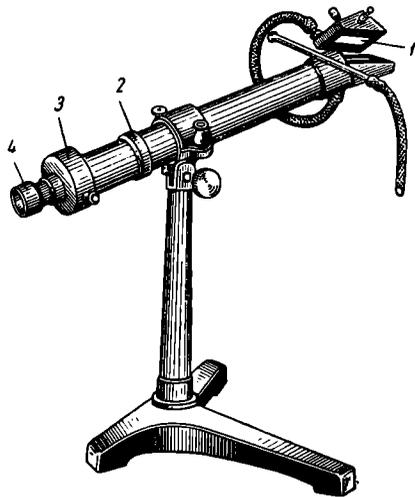


Рис. 16. Прецизионный рефрактометр РПЛ.

На шкале прибора нанесены показатели преломления и иногда процент сухих веществ. Нормальной температурой определения считается 20° С. Температура регулируется водой, циркулирующей в металлическом чехле, в котором заключены призмы. Хроматическое светорассеяние компенсируется винтом, связанным с компенсатором.

#### Погружной рефрактометр.

Принцип устройства его аналогичен устройству сахарного.

Он отличается от остальных рефрактометров большей точностью (определяет до 0,03% сухих веществ). Главные части рефрактометра — преломляющая призма, система корректирующих призм, объектив и окуляр — заключены в общую подзорную трубу.

Исследуемую жидкость помещают в стаканчик, куда погружают и призму. Жидкость освещается через дно стаканчика и окно в дне водяного термостата. При отсчете предварительно устанавливают компенсатор и зрительную трубу. Шкала условная, имеет 105 делений.

**Прецизионный рефрактометр РПЛ.** Этот рефрактометр (рис. 16) применяется при определении сухих веществ по сахарозе в растворах с концентрацией 30%; точность определения его — до 0,05%. Данный рефрактометр представляет собой комбинацию сахарного рефрактометра с погружным; в работе он гораздо удобнее погружного. Раствор помещают между двумя призмами.

Прецизионный рефрактометр состоит из камеры 1 с освети-

тельной призмой, наружного вращающегося кольца компенсатора 2, отсчетного барабана 3, окуляра поля зрения 4 с диафрагмой.

Прибор имеет шкалу с делениями от 0 до 100. Источником света служит дневной свет или электрическая лампа 75—100 вт. Нормальной температурой является 20° С.

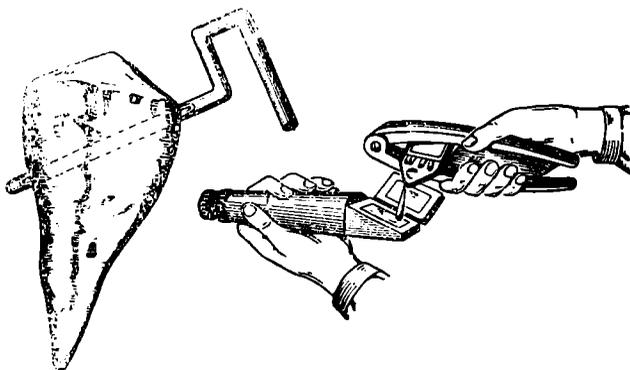


Рис. 17 Работа с полевым рефрактометром.

**Полевой рефрактометр.** Этот рефрактометр представляет собой зрительную трубку, соединенную с призмой, заключенной в металлическую оправу с откидной крышкой. К рефрактометру прилагается шуп, которым отбирают пробы мякоти плодов или овощей, и маленький ручной пресс для выжимания сока и, кроме того, специальный ключик к винту, находящемуся в теле зрительной трубки, которым регулируют нулевую точку прибора. В крышке над призмой имеется ряд крупных отверстий, через которые проходят лучи света.

Показания рефрактометра меняются с изменением температуры, а потому необходимо устанавливать нулевую точку каждый раз, когда меняется температура окружающего воздуха. На рис. 17 показаны приемы работы с полевым рефрактометром.

**Фотоэлектрические рефрактометры.** Такие объективные рефрактометры начинают применяться при непрерывном контроле, регистрации и регулировке технологического процесса производства томатопродуктов с различной заданной концентрацией сухих веществ.

На наших заводах начинают применять автоматические портативные рефрактометры разных конструкций с селеновыми и другими фотоэлементами, выпускаемые Киевским заводом КИП.

В таком рефрактометре при определенном отклонении падающего луча отраженный луч претерпевает полное внутреннее отражение, не может перейти во вторую среду и образует границу светотени между светлой и темной зонами.

Поправки \* при рефрактометрическом определении содержания сухих веществ в % на лабораторном рефрактометре марки РЛ для температур от 10 до 50° С

Температура в °С	Содержание сухих веществ в продукте в %															Температура в °С
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	
От найденного содержания сухих веществ нужно отнять																
10	0,50	0,51	0,58	0,61	0,64	0,66	0,68	0,70	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76	0,78	0,79	10
11	0,46	0,49	0,53	0,55	0,58	0,60	0,62	0,64	0,65	0,66	0,67	0,68	0,69	0,70	0,71	11
12	0,42	0,45	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60	0,61	0,61	0,63	0,63	12
13	0,37	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,54	0,55	0,56	13
14	0,33	0,35	0,37	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45	0,45	0,46	0,46	0,47	0,48	14
15	0,27	0,29	0,31	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40	15
16	0,22	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32	0,32	16
17	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	17
18	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	18
19	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	19
К найденному содержанию сухих веществ нужно прибавить																
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	21
22	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	22
23	0,19	0,20	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	23
24	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32	24
25	0,33	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	25
26	0,40	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	26
27	0,48	0,50	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	27

Температура в °С	Содержание сухих веществ в продукте в %															Температура в °С	
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70		
28	0,56	0,57	0,60	0,61	0,62	0,63	0,63	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	28
29	0,64	0,66	0,68	0,69	0,71	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	29
30	0,72	0,74	0,77	0,78	0,79	0,80	0,80	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	30
31	0,78	0,78	0,78	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	31
32	0,90	0,90	0,90	0,88	0,88	0,88	0,88	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	32
33	1,01	1,01	1,01	0,96	0,96	0,96	0,96	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	33
34	1,12	1,12	1,12	1,03	1,03	1,03	1,03	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	34
35	1,24	1,24	1,24	1,10	1,10	1,10	1,10	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	35
36	1,34	1,34	1,34	1,19	1,19	1,19	1,19	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	36
37	1,44	1,44	1,44	1,25	1,25	1,25	1,25	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	37
38	1,54	1,54	1,54	1,34	1,34	1,34	1,34	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	38
39	1,64	1,64	1,64	1,42	1,42	1,42	1,42	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	39
40	1,74	1,74	1,74	1,51	1,51	1,51	1,51	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	40
41	1,83	1,83	1,83	1,60	1,60	1,60	1,60	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	41
42	1,92	1,92	1,92	1,68	1,68	1,68	1,68	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	42
43	2,02	2,02	2,02	1,77	1,77	1,77	1,77	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	43
44	2,11	2,11	2,11	1,86	1,86	1,86	1,86	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	44
45	2,20	2,20	2,20	1,95	1,95	1,95	1,95	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	45
46	2,28	2,28	2,28	2,06	2,06	2,06	2,06	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	46
47	2,36	2,36	2,36	2,18	2,18	2,18	2,18	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	47
48	2,44	2,44	2,44	2,29	2,29	2,29	2,29	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02	2,01	48
49	2,52	2,52	2,52	2,41	2,41	2,41	2,41	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	49
50	2,59	2,59	2,59	2,52	2,52	2,52	2,52	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	50

\* Поправки в интервале 30 – 50° разработаны в химической лаборатории ВНИИЖОПа. С. М. Немцев.

Изменение концентрации раствора приводит к смещению границы светотени и изменению положения подвижного фотоэлемента.

Рефрактометрирование ведется с монохроматическим коротковолновым источником света, которым служит ртутно-кварцевая лампа (в некоторых рефрактометрах натриевая лампа), что повышает точность замеров, так как увеличивается разность показателей преломления, соответствующих изменениям концентрации сухих веществ.

Рефрактометр монтируется в вакуум-выпарной установке и по достижении заданной концентрации сухих веществ (например, 30%) автоматический клапан открывается и насос откачивает пасту для расфасовки.

Описание конструкций таких рефрактометров имеется в литературе [57, 72], один из них разработан на кафедре автоматизации производства ОТИПХП [35, т. 22, № 9, 1957].

Для пересчета на показатель преломления используют прилагаемые к рефрактометрам таблицы.

-----

228

1

2

— 8 12

1 -

5

20

-

100

— 4,6 0,2

ε

1

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ И СПИРТА

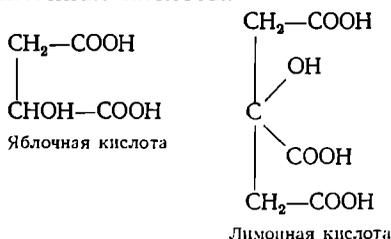
Определение общей (титруемой) кислотности, активной кислотности (рН) и количества летучих кислот является обязательным для установления доброкачественности многих видов консервного сырья, полуфабрикатов и готовых продуктов; кроме того, эти показатели позволяют выявить неправильности в ведении технологического процесса.

Для некоторых видов консервов, например фруктовых соков, большое значение имеет также определение содержания спирта.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ (ТИТРУЕМОЙ) КИСЛОТНОСТИ

Многие органические кислоты, растворимые в воде, являются химическими компонентами самых разнообразных пищевых продуктов.

В различных плодах и овощах присутствуют не только свободные кислоты, но нередко и их кислые соли. Наиболее распространены яблочная и лимонная кислоты.



В винограде в значительном количестве содержится винная (диоксиантарная) кислота. В красной смородине, крыжовнике, бруснике, айве, черешне и других плодах она находится в небольших дозах. Наряду с указанными кислотами в плодах и овощах обнаруживается незначительное количество бензойной кислоты (брусника и клюква), салициловой или *o*-оксибензойной (малина, земляника, вишня), янтарной (смородина и черешня), борной (груша), щавелевой (щавель).

Основной кислотой мясо-рыбной продукции является молочная кислота ( $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$ ).

Количество кислых составных частей продукта — общая кислотность — колеблется в довольно широких пределах. В сырье эти колебания зависят от сорта, зрелости, климатических условий и других факторов.

Кислотность готовой консервной продукции зависит от вида и качества сырья, рецептуры (например, для маринадов) и технологического процесса (для квашеных продуктов и т. д.).

Общая кислотность овощных консервов допускается не выше 0,7% (в пересчете на яблочную кислоту), томатных заливок рыбных консервов — не выше 0,5% и маринадных заливок — не выше 2% (в пересчете на уксусную кислоту). Кислотность плодовых соков должна быть не менее: для виноградного 0,2%, яблочного 0,3%, мандаринового 0,5%, апельсинового и вишневого 0,8%, черносмородинового 1,5%, клюквенного 2,2%.

Методы определения общей кислотности в зависимости от характера и консистенции объектов сводятся либо к непосредственному титрованию продукта (иногда после разбавления водой), либо к титрованию фильтрата, полученного после настаивания продукта с водой при частом взбалтывании или после выщелачивания кислот и кислых солей из продукта при нагревании.

Количество пошедшей на титрование щелочи пересчитывают на кислоту, преобладающую в продукте, или, для удобства сравнения кислотности разных продуктов, на одну какую-нибудь кислоту.

Для получения более точных и сравнимых между собой результатов, при затрате к тому же минимального количества времени, необходимо соответственно подобрать количественные соотношения между анализируемым веществом и водой, служащей для извлечения, подобрать подходящий метод выщелачивания и способ титрования. Чтобы полученная погрешность не превышала допустимой, необходимо на титрование расходовать не менее 5 мл 0,1 н. щелочи. Это же следует учитывать и при отборе нужного объема фильтрата для титрования.

За время, затрачиваемое для настаивания исследуемого продукта с водой, в раствор должны перейти все кислые составные части консервов. Кислоты, содержащиеся в консервах, хорошо растворяются в воде и в течение 20—30 мин настаивания большей частью полностью переходят в водную вытяжку. Применение метода непрерывного взбалтывания сокращает длительность выщелачивания, но увеличивает время фильтрования, причем иногда происходят мутные, нечетко титрующиеся фильтраты.

Выбор индикатора (лакмус, азолитмин, фенолфталеин и др.) должен быть обоснован. Для бесцветных или слабо окрашенных растворов в качестве индикатора большей частью применяют фенолфталеин. Вообще титрование слабых кислот необходимо проводить в присутствии таких индикаторов, окраска которых изменяется при слабощелочной реакции.

Таким требованиям удовлетворяет фенолфталеин (а также тимолфталеин, алкалсиний), который при рН около 8,2 меняет окраску, при этом устанавливается действительное окончание нейтрализации свободных кислот.

При применении в качестве индикатора фенолфталеина следует учитывать, что он обесцвечивается угольной кислотой, вследствие чего жидкость надо титровать при нагревании. Необходимо, однако, избегать кипячения жидкости, так как консервы почти всегда содержат летучие кислоты.

Весьма распространенные в аналитической практике сильные индикаторы (метилловый оранжевый, метилловый красный, конго красный и в известной степени лакмус) для наших целей непригодны. Значение рН, при которых эти индикаторы изменяют свою окраску (метилловый оранжевый при рН 3,1—4,4), еще не указывает на полную нейтрализацию слабых органических кислот. Результаты анализа при таком способе титрования всегда будут приуменьшены.

Определение общей кислотности особенно затруднительно в связи с тем, что водные вытяжки консервов почти всегда мутны и довольно интенсивно окрашены. Практикующиеся при окрашенных жидкостях, например томат-пасте, значительное разбавление и применение 5—6 капель фенолфталеина может привести к погрешности.

Нечеткость титрования часто обуславливается тем, что при изменении рН меняется окраска не только индикатора, но и природных красящих веществ исследуемых продуктов. В таких случаях титрование проводится с контролем, для сравнения берут колбочку, содержащую испытуемый раствор и индикатор. При изменении цвета анализируемого раствора по сравнению с контролем титрование заканчивают. Установление конца реакции облегчается в том случае, если в качестве индикаторов применяют алкали синий 6В (2%-ный спиртовой раствор) или тимолфталеин.

В последнее время в практику вводятся флуоресцирующие индикаторы.

Общая кислотность консервированных продуктов определяется следующим способом. Навеску средней пробы в 20 г отвешивают в стаканчике или фарфоровой чашечке на теххимических весах с точностью до 0,01 г и без потерь переносят, смывая дистиллированной водой, через воронку в мерную колбу емкостью 250 мл. Колбу доливают дистиллированной водой (с температурой 80°С) приблизительно до  $\frac{3}{4}$  объема, хорошо встряхивают и оставляют на 30 мин, время от времени встряхивая.

Колбу охлаждают под краном до комнатной температуры, доливают дистиллированной водой до метки и, закрыв пробкой, хорошо перемешивают содержимое. Затем жидкость фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухой стакан или колбу. После

этого берут пипеткой 50 мл фильтрата и переносят в коническую колбу емкостью 200—250 мл, прибавляют 3—5 капель 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина и титруют 0,1н. раствором едкой щелочи.

Для окрашенных растворов конец титрования устанавливают по чувствительной лакмусовой бумажке.

Общую кислотность выражают в процентах ( $x$ ), считая на соответствующую кислоту. Вычисление производят по формуле:

$$x = \frac{nT5 \cdot 100}{a},$$

где:  $n$  — число миллилитров точно 0,1н. раствора щелочи;

$T$  — титр 0,1н. раствора щелочи по соответствующей кислоте:

яблочной	0,0067
лимонной	0,0064
уксусной	0,0060
молочной	0,0090
винной	0,0075

$a$  — навеска (или взятый объем для жидких продуктов) испытуемого вещества.

Если фильтрат сильно окрашен, его разбавляют, доливая перед титрованием в коническую колбу приблизительно такой же объем дистиллированной воды.

Для определения общей кислотности жидких продуктов (сок, рассол, заливочная жидкость и т. п.) в мерную колбу на 250 мл отмеривают пипеткой 20 мл жидкого продукта, доливают дистиллированной водой до метки, хорошо перемешивают и затем отбирают 50 мл в коническую колбу для титрования.

При другом соотношении объема всей вытяжки и объема, взятого для титрования, вместо числа 5 в формулу расчета подставляют другую величину.

Для томат-пюре предложен метод, в котором фильтрование заменено центрифугированием. Это, несомненно, сокращает время анализа. Для анализа отбирают из банки 50—60 г пюре и перемешивают в ступке. Из подготовленного к анализу образца отбирают 1—2 г, которые в течение 6—8 мин взбалтывают с 70—80 мл воды в мерной колбе емкостью 100 мл. После доведения содержимого колбы дистиллированной водой до метки в центрифужную пробирку отмеривают около 15 мл вытяжки и центрифугируют. Из этого количества отбирают 10 мл для титрования 0,25н. щелочью в присутствии фенолфталеина.

Титрование окрашенных вытяжек в присутствии флуоресцирующего индикатора (15 капель 1%-ного спиртового раствора  $\beta$ -метилумбелиферона) следует вести на темном фоне (под колбу подкладывают черную бумагу) до появления в момент нейтрализации заметной флуоресценции раствора.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ КИСЛОТНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Все модификации метода определения общей кислотности непосредственным титрованием щелочью мутных и интенсивно окрашенных растворов дают значительные погрешности. В таких случаях можно применять (но это еще практикуется сравнительно редко) физико-химические методы электрометрического титрования, к которым относят кондуктометрическое и потенциометрическое титрование; электрометрическое титрование можно проводить на потенциометре МОСКИП.

**Кондуктометрическое титрование.** Метод основан на определении электропроводности исследуемых растворов при титровании их щелочью. Электропроводность оказывается наименьшей в момент нейтрализации, а затем, по мере накопления в растворе избытка гидроксильных ионов, снова резко повышается. Точка перелома электропроводности (ее наименьшая величина) и служит признаком окончания титрования.

Такое изменение электропроводности объясняется тем, что скорость передвижения водородных и гидроксильных ионов является наибольшей по сравнению с другими катионами и анионами. Во время нейтрализации наиболее подвижные водородные ионы заменяются менее подвижными катионами, поэтому электропроводность непрерывно понижается до момента окончания нейтрализации. При малейшем избытке прибавляемой щелочи в растворе появляются гидроксильные ионы, и электропроводность поэтому резко увеличивается. Нанося на ось абсцисс количество миллилитров щелочи, а на ось ординат — величины электропроводности, можно получить кривую хода титрования. Таким образом, показатель электропроводности заменяет при определении общей кислотности действие индикаторов. Следует иметь в виду, что резкая точка перелома свойственна только сильным кислотам и основаниям. При взаимном титровании различной силы кислот и оснований (характерно для пищевых продуктов) условия становятся более сложными, и кривая титрования обычно получается более плавной, без резкой точки перелома.

Приводим описание метода электрометрического титрования, применяемого при исследовании окрашенных вытяжек. Этот метод с 1940 г. является стандартным.

Схема прибора для электрометрического титрования изображена на рис. 18.

Коническую колбу емкостью 250—300 мл, служащую сосудом для титрования, закрывают пробкой с тремя отверстиями и продольным боковым вырезом по всей длине пробки для выхода воздуха. Одно из отверстий предназначается для стеклянной трубки с краном (диаметр трубки 0,8—1 см, длина 15—20 см), другое — для платинового электрода и третье — для насадки бюретки

(стеклянная трубочка с оттянутым концом длиной 8—10 см, надевая на конец бюретки при помощи каучуковой трубки).

В стеклянную трубку с краном наливают 5—8 мл насыщенного раствора хлористого калия  $KCl$ , нейтрализованного 0,01 н. раствором щелочи по фенолфталеину до слабо-розового окрашивания. Раствор  $KCl$  должен заполнить конец трубки ниже крана так, чтобы в трубке не оставалось пузырьков воздуха.

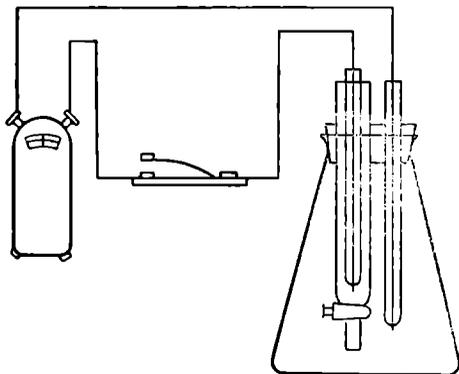


Рис. 18. Схема прибора для электрометрического титрования.

В трубку с раствором  $KCl$  опускают второй платиновый электрод. Платиновые электроды состоят из платиновой проволоочки, впаянной в стеклянную трубку диаметром 0,5 см, длиной 15—20 см. Проволока должна выступать наружу на 0,2—0,3 см. В трубочки электродов наливают слой ртути высотой 5—8 см, в который опускают зачищенный конец звонковой проволоки. Чтобы ртуть не выливалась, трубки электродов сверху заливают менделеевской замазкой. Один из электродов при помощи звонковой проволоки присоединяют непосредственно к одному из контактов чувствительного гальванометра, другой — к одному из зажимов телеграфного ключа или звонковой кнопки и соединяют с другим контактом гальванометра.

Жидкость, предназначенную для титрования, отмеривают пипеткой на 25 или 50 мл в коническую колбу. Общий объем жидкости в колбе должен быть 50 мл; поэтому если для титрования берут меньшее количество, то добавляют прокипяченную дистиллированную воду. В жидкость всыпают на кончике ножа хингидрон, и содержимое осторожно размешивают, вращая колбу.

Немного хингидрона всыпают также в трубку с раствором хлористого калия и перемешивают вставленным туда платиновым электродом. Колбу закрывают пробкой так, чтобы концы вставленных в нее электрода и трубки с раствором  $KCl$  были погружены в титруемую жидкость.

Насадку бюретки, наполненную 0,1н. раствором щелочи, вставляют в третье отверстие пробки. Насадка должна быть заполнена раствором щелочи так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха.

Сначала путем нажатия ключа или кнопки проверяют действие прибора. Стрелка гальванометра должна при этом откло-

ниться от нулевого положения. Затем титруют в колбе жидкость, приливая из бюретки вначале по 2—3 капли, а в конце по одной капле 0,1*н.* раствора щелочи. После каждого прибавления щелочи жидкость в колбе взбалтывают и нажимают ключ. Титрование считают оконченным, когда после нажатия ключа стрелка гальванометра остается неподвижной. После этого отмечают по бюретке число миллилитров 0,1*н.* раствора щелочи, израсходованных на титрование, и производят расчет.

Платиновые электроды по окончании работы тщательно промывают дистиллированной водой и оставляют погруженными в воду на все время, в течение которого прибор не работает, а тормоз стрелки гальванометра поднимают, закрепляя ее в неподвижном положении.

Методы количественного определения отдельных органических кислот — лимонной, яблочной, винной и щавелевой — при их совместном присутствии даны в работах Сабурова с сотрудниками [68].

Для этих же целей можно применить метод хроматографии на бумаге [10, 74] или полярографии (например, для определения винной кислоты в винах и соках [17]).

**Потенциометрическое титрование.** Показатель концентрации водородных ионов в процессе нейтрализации по ходу титрования меняется незначительно и постепенно. Резкое изменение концентрации водородных ионов наступает в момент окончания реакции нейтрализации всех кислых составных частей продукта. Такой ход титрования можно изобразить графически (рис. 19). В этом случае на оси абсцисс откладывают количество миллилитров прибавленной при титровании щелочи, а на оси ординат — соответствующие им значения рН постепенно нейтрализуемых растворов.

Из рис. 19 видно, что при титровании слабых кислот скачок начинается при более высоком значении рН, и эквивалентность с щелочью достигается при рН, сдвинутых в сторону щелочной реакции среды. Пользуясь этими кривыми, можно при определении кислотности исследуемых растворов титровать их до рН, соответствующего их эквивалентной точке.

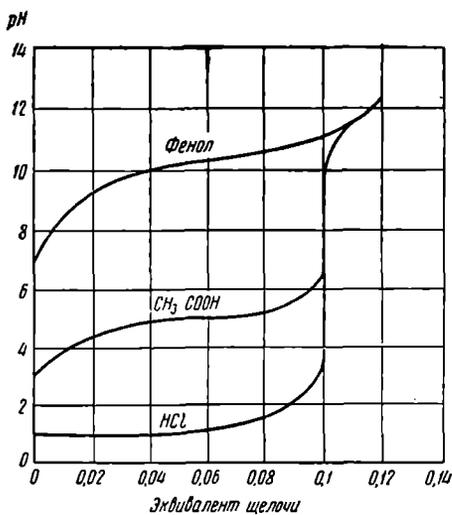


Рис. 19. Кривые потенциометрического титрования.

Израсходованное количество щелочи может быть легко пересчитано на процентное содержание кислот. Этот метод проверен и дает удовлетворительные результаты при анализе многих кондитерских продуктов (18, т. VIII, № 3), причем титрование ведется до рН 7,5—7,6.

Применение этого достаточно быстрого и точного метода в контроле консервного производства вполне возможно, но предварительно необходимо экспериментально установить условия анализа и составить кривые титрования.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Определяемая титрованием щелочью общая кислотность дает сумму всех кислых составных частей продукта, как находящихся до титрования в ионизированном состоянии, так и тех, которые дают водородные ионы в процессе титрования. Между тем, ощущаемая вкусовая кислотность, направление и скорость различных биохимических и других химико-технологических процессов (например, в производстве пастилы, мармелада, джема, желе и др.), коррозия металлов в значительной степени зависят не от общего количества кислот, а от той их части, которая находится в ионизированном состоянии.

От концентрации свободных водородных ионов зависит активность ферментов и жизнедеятельность микроорганизмов. Характер микрофлоры, со своей стороны, оказывает решающее влияние на направление процессов изменения пищевых продуктов, в частности процессов гниения мяса и рыбы. Таким образом, концентрация водородных ионов определяет характер продуктов распада и играет важнейшую роль при установлении режима стерилизации консервов. Степень коррозии аппаратуры и тары (следовательно, загрязненность консервов вредными для здоровья металлами) также зависит от концентрации водородных ионов в продукте.

Величина концентрации водородных ионов выражается ее десятичным логарифмом, взятым с обратным знаком, и обозначается символом рН.

Для нейтральных растворов рН равно 7; для нейтральной воды при 22°C ионное произведение составит

$$(\text{H}^+) (\text{OH}^-) = 10^{-14}.$$

Величина рН характеризует кислотность и щелочность среды, так как, логарифмируя данное ионное произведение, получаем, что сумма водородных и гидроксильных показателей  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . Таким образом, зная рН раствора, по разности можно установить рОН и, наоборот, по гидроксильному показателю легко можно найти водородный показатель. Отсюда также вытекает, что в кислых растворах  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ , в то время, как в щелочных растворах  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

Величина рН сырья и консервов колеблется в довольно широких пределах: в яблоках она составляет 2,50—4,64; черной смородине — 3,22; малине — 3,14; моркови — 6,77; огурцах — 6,92; томатах — 4,85; картофеле — 5,92; капусте — 6,32. Для консервов можно привести следующие значения величин рН: икра кабачковая 4,7; икра баклажанная 4,5; рыба в томатной заливке 5,5; мясо с горохом 6,6; компоты 4,5; томат-паста 3,5 и т. д.

Для определения рН пользуются различными модификациями электрометрического и колориметрического методов.

Возможность применения потенциометрического титрования не ограничивается определением кислотности. Потенциометр полезен при йодометрических титрованиях, определении сахара и др. [85].

### Определение активной кислотности электрометрическими методами

Электрометрический, или потенциометрический, метод определения рН основан на существующей зависимости между электродвижущей силой гальванического концентрационного элемента (из одного металла) и концентрацией свободных водородных ионов в растворе.

**Потенциометрический метод.** Простейший метод измерения э. д. с. концентрационной цепи заключается в соединении обоих электродов через вольтметр, который непосредственно показывает величину э. д. с. элемента. Этот метод, однако, из-за непрерывного расходования тока во время измерения при весьма низких значениях силы тока в концентрационном элементе дает значительную погрешность в результатах измерения э. д. с. Чтобы избежать получения пониженных результатов анализа, э. д. с. исследуемой гальванопары уравнивают с противоположно направленной э. д. с. Величину этой противоположной э. д. с. можно легко изменять, и ее подбирают так, чтобы в цепи практически вовсе не было тока. Стрелка гальванометра (нуль-инструмента) показывает, что обе э. д. с., искомая и противоположная ей, равны. Такой метод определения э. д. с. применяется в потенциометрах и носит название компенсационного метода. Схематически установка изображена на рис. 20.

Батарею из сухих элементов или аккумулятор  $Ba$  и источник противоположной э. д. с. соединяют с обоими концами мостика Уитстона  $AB$ . Измеряемый элемент  $E_x$  включают в боковую цепь таким образом, чтобы его положительный полюс присоединился к тому концу мостика Уитстона (нулевая точка шкалы  $A$ ), к которому подведен положительный ток батареи. Отрицательный полюс неизвестного элемента  $E_x$  соединен через гальванометр с ползунком  $C$  мостика.

Из рис. 20 видно, что ток, посылаемый исследуемым элементом, по направлению противоположен току, исходящему от батареи или аккумулятора. После включения всех контактов передвигают ползунок  $C$  вдоль проволоки мостика и останавливают на той точке, при которой гальванометр покажет отсутствие тока в цепи. В этой точке э. д. с. исследуемого элемента  $E_x$  будет равна

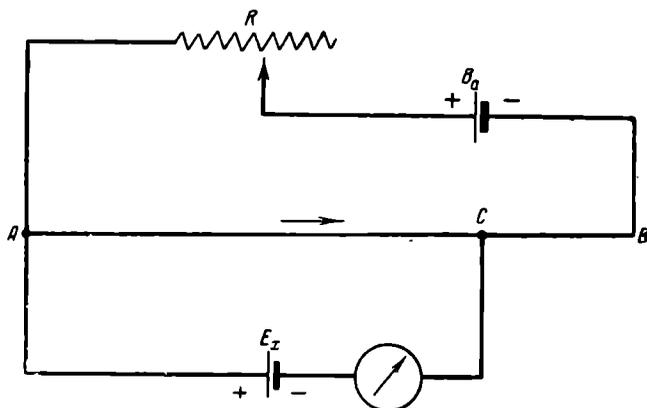


Рис. 20. Схема установки для компенсационного метода.

э. д. с. между точками  $A$  и  $C$  ( $E_{AC}$ ). Так как э. д. с. между точками  $A$  и  $B$  равна э. д. с. батареи, то получаем на основе закона Ома такое отношение:

$$\frac{E_{Ba}}{E_x} = \frac{E_{AB}}{E_{AC}}.$$

Если известна э. д. с. батареи (или аккумулятора), то можно легко вычислить э. д. с. исследуемого гальванического элемента. Ввиду изменчивости э. д. с. аккумулятора необходимо до включения в цепь испытуемого элемента включить нормальный элемент, э. д. с. которого точно известна. Обычно для этой цели применяют элемент Вестона, э. д. с. которого при  $18-20^\circ\text{C}$  равна  $1,0183$  в.

Проводя измерение, находят на мостике точку  $D$  (не показанную на рис. 20, где компенсируются э. д. с. элемента Вестона и аккумулятора (или батареи).

После этой вспомогательной операции элемент Вестона удаляют из цепи и вместо него включают исследуемый элемент. Затем, как обычно, при помощи ползунка  $C$  находят на мостике точку, где потенциал цепи компенсируется потенциалом аккумулятора. Из полученных данных составляется следующее отношение:

$$\frac{E_{\text{Вестон}}}{E_x} = \frac{E_{AD}}{E_{AC}}.$$

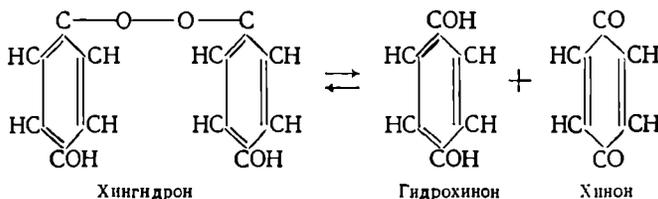
откуда

$$E_x = 1,0183 \frac{E_{AC}}{E_{AD}}$$

Соотношение э. д. с. (разность потенциала) и рН определяют по формуле:

$$pH = \frac{E}{0,0577}$$

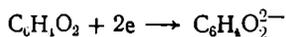
Вариантом водородного электрометрического метода определения рН является хингидронный метод, при котором вместо струи водорода в жидкость вводятся несколько кристаллов хингидрона (до прекращения растворения). Последний при растворении в воде диссоциирует таким образом:



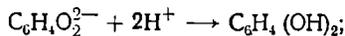
Гидрохинон как слабая кислота диссоциирует так:



Хинон, приобретая два электрона, восстанавливается



и при наличии ионов Н образует гидрохинон



следовательно, образующаяся равновесная окислительно-восстановительная система  $C_6H_4O_2 + H_2 \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$  является непрерывным и хорошим поставщиком водорода для платинового электрода при постоянной концентрации.

Основная формула расчетов рН при работе хингидронным методом меняется, потому что потенциал хингидронного электрода при 18° С более положителен, чем потенциал водородного электрода, и отличается от последнего на 0,7044 в. Разность потенциалов между хингидронным и стандартным каломельным электродами выражается следующим уравнением:

$$E_{набл} = E_{хинг} - E_{станд} = 0,7044 + 0,0577 \lg [H^+] - E_{станд}$$

Принимая во внимание, что каломельный электрод вызывает увеличение разности потенциалов сравнительно с водородным на 0,2503 в, а в отношении хингидронного дает уменьшение на 0,4541 в (0,7044—0,2503), получаем

$$-\lg [H^+] = \text{pH} = \frac{0,4541 - E_{\text{наб.1}}}{0,0577} \quad (\text{при } T = 18^\circ\text{C}).$$

Применение хингидронного электрода, однако, ограничено и при величине рН выше 8 пользоваться им не рекомендуется.

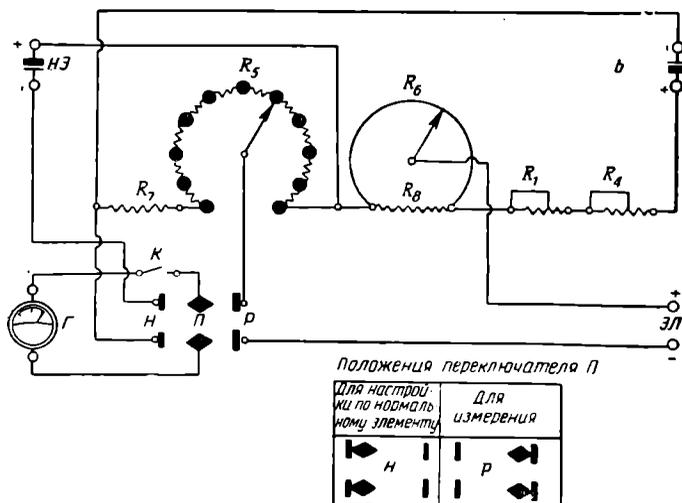


Рис. 21. Электросхема потенциометра МОСКИП.

Иногда хингидронный электрод применяют для анализа более щелочных жидкостей, в этом случае при расчете рН вводят специальные поправки. В контроле консервного производства рН выше 8 почти никогда не встречается.

Для измерения э. д. с. и вычисления рН весьма удобно пользоваться потенциометрами.

Из различных систем потенциометров для определения э. д. с. кратко остановимся на описании потенциометров МОСКИП, изготовляемых в основном для предприятий пищевой промышленности.

С другими типами потенциометров можно знакомиться по прилагаемым к ним инструкциям.

**Потенциометр МОСКИП [4].** Из выпускаемых моделей потенциометров (П-4, ламповых потенциометров ЛП-3, ЛП-4, ЛП-5 и др.) остановимся на описании распространенной модели П-4.

Принципиальная электросхема изображена на рис. 21.

Разность потенциалов двух электродов, погружаемых в испытуемый раствор, определяют по величине рН и выражают в вольт-

тах. Прибор градуирован в милливольтгах: диапазон его измерений составляет от 0 до 1100 *мв*, причем сотни милливольт отсчитываются по ползунку коммутатора с точностью  $\pm 1$  *мв* при температуре окружающего воздуха 15—25°С и относительной влажности в пределах 40—60%. Этой моделью потенциометра можно определять величины рН растворов в пределах от 0 до 13 с погрешностью  $\pm 0,02$ .

Техника определения. Приступая к работе, присоединяют к клеммам *b* (см. рис. 21) в цепи настройки сухой элемент напряжением 1,16—2 *в*, емкостью не менее 10 *а·ч*, а к клеммам *НЭ* — электроды нормального элемента. Затем устанавливают ручку переключателя со стрелкой так, чтобы острое было направлено на индекс *Н* и, подбирая штепселями сопротивления  $R_1$ ,  $R_4$ ,  $R_6$  и  $R_8$ , достигают полной компенсации обеих э.д.с., что обнаруживается по отсутствию отклонений стрелки гальванометра (остается на 0) при отрывистом нажатии кнопки *К*.

Путем регулирования юстировочного сопротивления  $R_7$  в коммутаторе  $R_5$  устанавливают падение напряжения, равное 1000 *мв*. После этого ручку переключателя поворачивают в обратную сторону, устанавливая стрелку на индекс *Р*, включив, таким образом, в цепь прибора электроды с испытуемым раствором *ЭЛ*.

Нажимая кнопку *К* и регулируя величины включенных сопротивлений  $R_5$  коммутатора и  $R_6$  реохорда, добиваются момента компенсации, то есть неподвижности стрелки на 0 шкалы гальванометра  $\Gamma$  (так же, как при настройке прибора). Параллельно реохорду включают сопротивление  $R_8$ , служащее для подгонки падения напряжения на реохорде до 100 *мв*.

Все сопротивления потенциометрической цепи рассчитаны так, что в момент компенсации падение напряжения в коммутаторе  $R_5$  равно 1000 *мв* и на реохорде  $R_6$  — 100 *мв*. Избыток напряжения батареи падает на сопротивлениях  $R_1$  и  $R_4$ .

Отсчитав показания потенциометра в милливольтгах, находят по специальным таблицам (приведены в инструкции, прилагаемой к каждому прибору) величины рН для исследуемого раствора. Эти таблицы рассчитаны на производство измерений при температуре анализируемого раствора 18°С.

При других температурах вводятся соответствующие поправки, также приведенные в специальных таблицах.

*Пример 1.* Требуется измерить рН раствора при температуре 18°С хингидронным методом. Ползунок коммутатора показывает 100 *мв*, черточка над шкалой — 45 *мв*; следовательно, разность потенциалов хингидронного и каломельного электродов для данного раствора равна 145 *мв*. Находим рН по таблице, приложенной к прибору,

140 <i>мв</i>	рН 5,4430
5 <i>мв</i>	рН 0,0867
рН раствора при 18°С	5,3563 $\approx$ 5,36

Данный пример можно решить по формуле:

$$\text{pH} = \frac{0,4541 - E}{0,0577} \quad (\text{при } 18^\circ \text{C}),$$

где  $E$  — показание прибора в  $mV$ .

Подставив значение  $E$  в формулу, подсчитываем:

$$\text{pH} = \frac{0,4541 - 0,145}{0,0577} = \frac{0,3091}{0,0577} = 5,3570 \approx 5,36.$$

*Пример 2.* Требуется измерить pH раствора при температуре  $23^\circ \text{C}$  хингидронным методом. Показания по шкале —  $136 \text{ мВ}$ . Пользуясь таблицей, находим pH, равный 5,512. Затем находим по таблице температурную поправку для интервала pH 5,5—6, при  $23^\circ \text{C}$  она равна 0,110. Следовательно, раствор имеет pH 5,512 минус поправка; таким образом при  $23^\circ \text{C}$  pH раствора равен 5,402.

*Пример 3.* Надо определить pH раствора при температуре  $18^\circ \text{C}$  водородным методом. Ползунок коммутатора показывает 700 и черточка над шкалой — 67. Следовательно, разность потенциалов водородного и каломельного электродов для данного раствора равна  $767 \text{ мВ}$ .

Находим pH по таблице, приложенной к прибору,

для $760 \text{ мВ}$	pH 8,83
" 7 "	pH 0,12
-----	
при $18^\circ \text{C}$ pH раствора равен 8,95	

*Пример 4.* Надо определить pH жидкости, обладающей большим сопротивлением, например дистиллированной воды. В такой жидкости стрелка гальванометра в потенциометре может иметь незначительное отклонение, и поэтому бывает затруднительно отметить истинную точку. Для этого отмечаем крайние значения на шкале, которые показала стрелка гальванометра при отклонениях вправо и влево от 0, и находим среднее их значение. Так, определяя pH в дистиллированной воде при температуре  $18^\circ \text{C}$  хингидронным методом, производим отсчет вышеуказанным способом и находим истинное значение pH испытуемого раствора:

$$\frac{126 + 116}{2} = 121 \text{ мВ}.$$

Далее по таблице находим pH, равный 5,8.

**Ламповый потенциометр МОСКИП (ЛП-5).** Особенностью этой модели является ее большая чувствительность, обеспечивающая точность измерения в средах с большим сопротивлением (например, в маслах), а также универсальность, дающая возможность определять pH со стеклянным, хингидронным и другими электродами, входящими в комплект прибора. Кроме измерительного устройства, в приборе имеется двухламповый усилитель постоянного тока и стабилизатор напряжения.

Диапазон измерений концентрации водородных ионов от 0 до 13, а диапазон измерений э.д.с. — от 0 до  $1300 \text{ мВ}$ .

Кроме pH, на приборе можно измерять окислительно-восстановительный и другие потенциалы, а также производить потенциометрическое титрование.

Чувствительный гальванометр позволяет обнаруживать в измерительной цепи ток  $1 \cdot 10^{-11}$  а, а благодаря наличию в цепи очень малого тока практически исключаются явления поляризации электродов, искажающие результаты измерений.

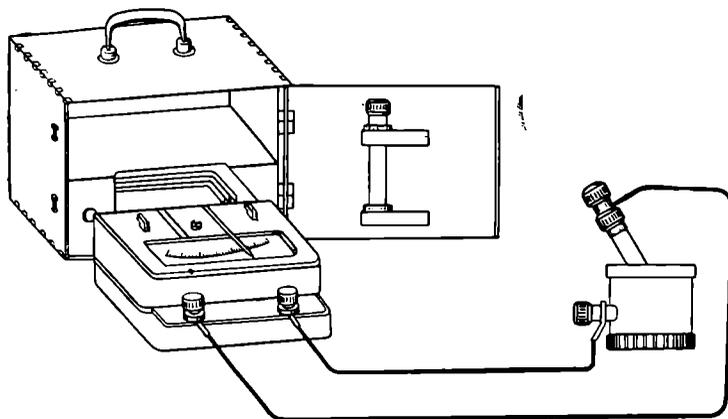


Рис. 22. Иономер.

Для определения рН в растворах, не содержащих сильных окислителей и восстановителей, а также ионов некоторых тяжелых металлов (медь, свинец, висмут и др.), могут применяться приборы более простой конструкции, называемые иономерами (например ИМ-2М завода электроприборов в Киеве). В буферных растворах погрешность не превышает  $\pm 0,3$  рН.

Иономер (рис. 22) построен по схеме милливольтметра с последовательно включенным электродным устройством и компенсационным добавочным сопротивлением [98]. Электродное устройство состоит из насыщенного хлорсеребряного полуэлемента и сурьмяного электрода с большой рабочей поверхностью. Иономер не требует внешних источников электрического питания.

В усовершенствованной конструкции иономера устранены недостатки, связанные с работой хлорсеребряного полуэлемента и нестабильностью показаний из-за изменений внутреннего сопротивления гальванической цепи.

Подробное описание конструкций и способа проведения измерений дается в инструкции к иономеру.

**Колориметрический метод.** При колориметрических методах анализа сопоставляют интенсивность окраски стандартных растворов с известной концентрацией красящих веществ и растворов с неизвестной концентрацией тех же красящих веществ.

В отличие от многих методов химического анализа при колориметрировании количественное определение вещества производится без его выделения из раствора.

Известно, что поглощение света, проходящего через слой окрашенной жидкости, пропорционально концентрации окрашенного растворенного вещества.

Таким образом, два образца одного и того же продукта с разными концентрациями красящего вещества ( $C_1$  и  $C_2$ ) только тогда будут показывать одинаковую интенсивность окраски, когда высоты их слоев ( $h_1$  и  $h_2$ ) будут обратно пропорциональны этим концентрациям. Математически эта зависимость может быть сформулирована так:

$$C_1 h_1 = C_2 h_2,$$

откуда

$$C_1 = \frac{C_2 h_2}{h_1} \quad \text{и} \quad C_2 = \frac{C_1 h_1}{h_2}.$$

При колориметрировании необходимо следить, чтобы температура исследуемого и стандартного растворов не отличалась более чем на  $3^\circ$ , потому что разница в температуре заметно влияет на процесс адсорбции света.

Фильтрация испытуемого раствора перед колориметрированием может явиться источником погрешностей: волокна фильтра, попадая в раствор, поглощают лучи света и изменяют интенсивность окраски. Чтобы избежать ошибки, целесообразно фильтровать также и стандартные растворы.

В колориметрии применяются два основных метода.

По первому, так называемому методу уравнивания, окраску анализируемого и стандартного растворов сравнивают в специальных приборах— колориметрах. В два цилиндра колориметра вливают испытуемый и стандартный растворы, причем изменением высоты столба жидкости достигают уравнивания интенсивности окраски обеих жидкостей при рассматривании их сверху вниз. Пользуясь приведенным выше уравнением, находят искомую концентрацию окрашенного вещества.

В аналитической практике большое распространение получил колориметр Дюбоска (рис. 23).

*Колориметр Дюбоска.* Прибор представляет собой металлический штатив, на котором помещены два расширяющихся кверху стеклянных цилиндра  $A_1$  и  $A_2$  с плоскими прозрачными доньшками. В один из цилиндрических сосудов наливают стандартный раствор, в другой — исследуемый.

Толщину слоя окрашенных жидкостей изменяют погружением в них сверху открытых стеклянных трубок  $B_1$  и  $B_2$ . Трубки  $B_1$  и  $B_2$  передвигают при помощи винтов  $K_1$  и  $K_2$  и зубчатой передачи<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Применяются также колориметры с неподвижными трубками, но с передвигающимися цилиндрами.

Высоту столба обеих жидкостей отсчитывают по соответствующим каждому цилиндру шкалам с нониусами. Это возможно потому, что каждая зубчатка соединена с ползунками, перемещающимися вдоль шкал.

Как видно из рис. 23, б, каждой из трубок  $B_1$  и  $B_2$  соответствуют расположенные перпендикулярно к ним призмы  $P_1$  и  $P_2$ .

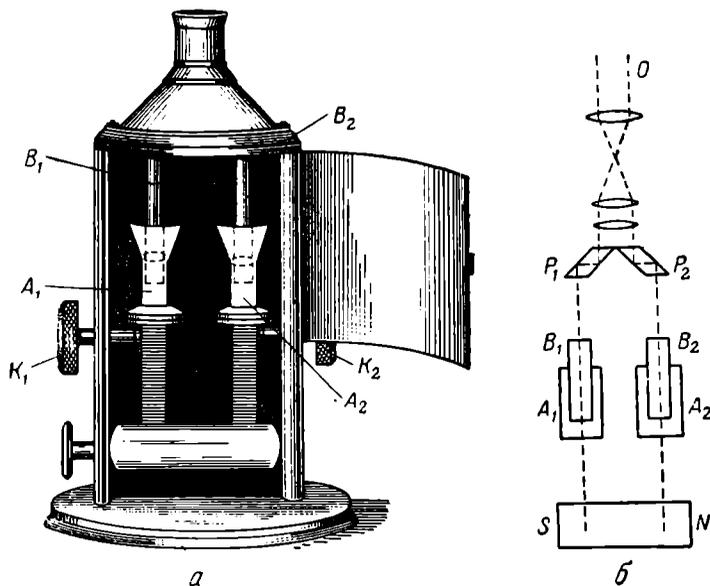


Рис. 23. Колориметр Дюбоска:  
а — общий вид. б — схема.

В нижней части металлического штатива прикрепляется подвижное зеркало или пластинка из молочно-белого стекла  $S$ , которые могут вращаться вокруг горизонтальной оси. В том случае, когда колориметрирование производят при дневном свете, следует применять плоское зеркало, при искусственном же освещении — матовую пластинку.

Два пучка лучей света, отразившись от зеркала, проходят через цилиндрические сосуды с жидкостями в стеклянные трубки, а затем, дважды преломившись в призмах  $P_1$  и  $P_2$ , соединяются в окуляре  $O$ . Через окуляр виден круг, разделенный тонкой чертой на две равные части.

Перед анализом свет в приборе устанавливают так, чтобы обе половины поля зрения были равномерно и интенсивно освещены. После этого наливают в сосуды стандартный и исследуемый растворы. Цилиндр со стандартным раствором устанавливают на произвольном, точно отмеренном делении шкалы, а затем, подни-

мая и опуская трубку во втором цилиндре, устанавливают ту толщину слоя испытуемой жидкости, при которой интенсивность окраски обеих половин поля зрения будет одинаковой.

Субъективные особенности зрения лица, производящего колориметрирование, усталость глаз, наблюдающаяся при работе с колориметром, обуславливают погрешности в результатах наблюдений и в заключении аналитика.

Для получения более точных данных определения необходимо отсчет на колориметре повторить 5—10 раз (каждый раз при различной толщине слоя стандартной жидкости) и определить среднее из серии отсчетов.

Результат колориметрического определения рассчитывают по формуле:

$$C_x = C \frac{h}{h_x},$$

где:  $C_x$  — искомая концентрация исследуемого раствора;

$C$  — концентрация стандартного раствора;

$h_x$  — высота столба исследуемого раствора;

$h$  — высота столба стандартного раствора.

Для проверки прибора в оба цилиндра наливают одинаковый раствор. Если колориметр исправлен, одинаковая интенсивность окраски двух половинок поля зрения будет при одинаковой высоте жидкостей в обоих цилиндрах.

По второму методу колориметрирования анализируемый раствор разбавляют до определенного объема и сравнивают его окраску с эталонами стандартной шкалы растворов разной интенсивности окраски. Способы приготовления стандартных растворов и подготовки для колориметрирования используемого раствора должны быть одинаковыми. Также одинаковыми по качеству стекла, форме и размеру должны быть все сосуды для колориметрирования. Концентрация окрашенного вещества в исследуемом растворе равна концентрации вещества в том образце стандартной шкалы, который имеет одинаковую с испытуемым интенсивность окраски.

Наряду с описанным в лабораторной практике применяются и другие модели визуальных колориметров: КМ-1 завода «Станкин», концентрационный колориметр — КОЛ-1М, колориметр-нефелометр и др.

Последнее время, однако, все большее распространение приобретают объективные фотоэлектрические колориметры, например цветомер ЦЗ-А, фотоколориметр ФК-53 (МОСКИП), с двумя параллельно действующими селеновыми фотоэлементами, спектральная чувствительность которых близка к чувствительности глаза человека.

Свет от осветительной лампы через призмы, диафрагмы, линзы, светофильтры и кюветы попадает на фотоэлемент, вслед-

ствие чего в цепи появляется фототок. В одной из кювет находится контрольный раствор (из шкалы эталонов), а во второй — подготовленный исследуемый раствор. Встречные токи при одинаковой цветности обеих сред равны по силе и взаимно компенсируются.

Если цвет исследуемого раствора будет отличаться от эталона, компенсации не будет, в цепи возникнет ток, сила которого, изме-

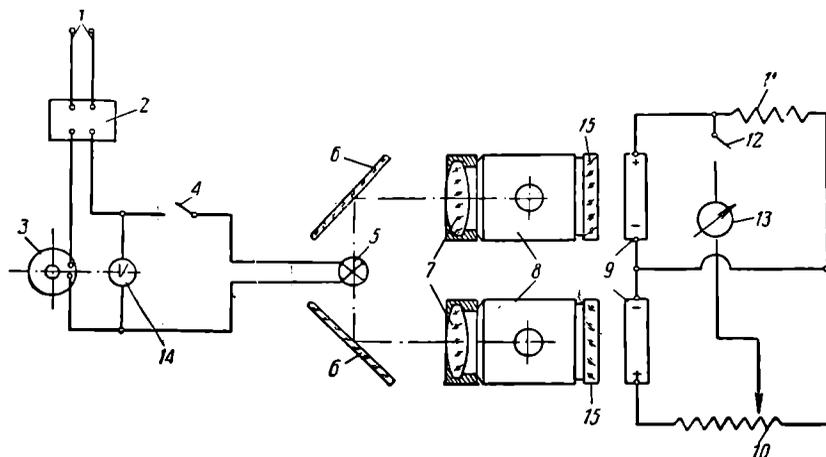


Рис. 24. Схема цветомера ЦЗ-А:

- 1 — источник питания 120 в, 2 — трансформатор 120/6 + 8 в, 3 — реостат накала 3 ом, 4 — тумблер для включения осветительной лампочки, 5 — осветительная лампочка, 6 — зеркала, 7 — объективы, 8 — кюветы с растворами, 9 — фотоэлементы, 10 — реохорд, 11 — катушка постоянного сопротивления, 12 — кнопка для включения гальванометра, 13 — гальванометр, 14 — вольтметр для контроля напряжения питания, 15 — светофильтры.

ряемая чувствительным гальванометром, дает возможность рассчитать концентрацию вещества в окрашенном прозрачном растворе. Для каждого рода анализируемого раствора предварительно составляют кривые по серии растворов известной концентрации, а по этим кривым определяют концентрацию анализируемого вещества.

Схема цветомера ЦЗ-А приведена на рис. 24.

Удобным в работе и портативным является фотоэлектроколориметр модели ФЭК-М (рис. 25) и фотоэлектрический микроколориметр — нефелометр (ФЭК-Н-54). На последней модели, кроме концентрации окрашенных веществ в растворах, можно исследовать взвеси, эмульсии, коллоидные растворы. Работающий на этом приборе легко производит переключение диафрагм и фильтров. По шкале измерительного барабана с большой точностью отсчитывают величину коэффициента светопропускания или оптической плотности исследуемого раствора. К прибору прилагается очень подробная инструкция, содержащая его описание, схему устройства (общую и отдельных узлов), правила пользования.

В серийном производстве находится также универсальный фотометр (модель ФМ-56), пригодный для измерения цветности и количественных определений различных веществ.

Колориметрический метод определения рН. На практике часто пользуются не электрометрическим, а несколько менее точным, но достаточно быстрым и простым колориметрическим методом. Он основан на способности индикаторов

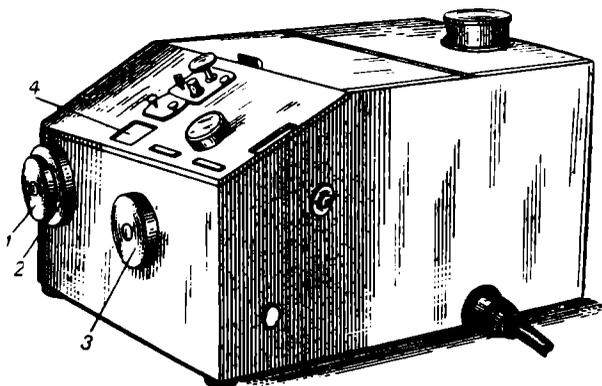


Рис. 25. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М:

1 — узел центральных клиньев, 2 — фотоэлементы, 3 — рукоятка, 4 — потенциометр.

в определенном для каждого из них интервале рН менять интенсивность окраски, а при переходе от одного интервала к следующему принимать другой цвет. Приготовив ряд растворов с постепенно возрастающим рН и подобрав соответственно набор индикаторов, получают стандартную шкалу различных цветов и оттенков в зависимости от рН среды. В исследуемый раствор при условиях, как можно более близких к стандартным, прибавляют индикатор, меняющий окраску в требуемом интервале рН, соответствующем испытываемому раствору, и сравнивают со шкалой.

Для колориметрических определений пользуются набором индикаторов в буферных смесях (по Серенсену, Кларку и Лебсу), а также в безбуферных жидкостях (по Михаэлису).

Приготовление необходимых для стандартной шкалы растворов свободных кислот и щелочей с нарастающей концентрацией водородных ионов связано с большими трудностями.

В этих случаях для приготовления шкалы требуется настолько большое разведение, что при нем погрешность становится неизбежной и, кроме того, полученные растворы не обладают достаточной устойчивостью. Для большей устойчивости стандартных растворов и для приготовления шкалы без резких скачков рН целесообразно применять так называемые буферные растворы.

Буферным называется раствор, сохраняющий неизменную концентрацию водородных ионов при концентрировании или добавлении кислот, а также оснований в количествах, не превышающих некоторого предела. Таким будет раствор какой-либо слабой кислоты в присутствии хорошо ионизированной щелочной соли этой кислоты или раствор слабого основания, содержащий одновременно соль этого же основания.

Возможность регулирования рН буферами видна из следующих примеров. Если 1 н. соляную кислоту разбавить водой до 0,1 н., то получится обычный раствор, для которого рН равно 1,04. В случае же разбавления 1 н. соляной кислоты не водой, а раствором уксуснокислого натрия (в таком же объеме, как в первом случае водой) до получения 0,1 н. раствора, рН такого раствора будет не 1,04, а 2,87 вследствие того, что вместо 0,1 н. соляной кислоты мы получили более слабо диссоциированную 0,1 н. уксусную кислоту согласно уравнению:



При стократном разведении 0,1 н. соляной кислоты понижается в такой же приблизительно степени и концентрация водородных ионов, то есть вместо раствора, рН которого равен 1, получаем раствор с рН 3. Такое же стократное разведение 0,1 н. уксусной кислоты понижает рН от 2,87 до 3,87. Если же стократному разбавлению подвергнуть буферную ацетатную смесь (0,1 н. уксусная кислота + 0,1 н. уксуснокислый натрий), то вместо рН 4,63 получаем рН 4,73 (изменение на 0,1 единицы рН), то есть стократное разведение смеси практически не изменило концентрации водородных ионов.

Теория буферных растворов в основном базируется на теории электролитической диссоциации слабых электролитов. Незменность концентрации водородных ионов при изменившейся в сто раз концентрации кислоты объясняется тем, что вместе с изменением концентрации уксусной кислоты изменяется и концентрация уксуснокислого натрия, который в смеси с кислотой (особенно слабой) сдерживает ее диссоциацию.

В присутствии хорошо диссоциированной соли равновесие диссоциации смещается в сторону образования недиссоциированных молекул уксусной кислоты. Таким образом, понижение концентрации водородных ионов уксусной кислоты, которое должно было наступить в связи с разбавлением раствора, в действительности не произошло. Понижение концентрации соли, задержавшей распад уксусной кислоты на ионы, привело к некоторому увеличению процента недиссоциированных молекул уксусной кислоты и рН смеси практически остался постоянным. Следует отметить, что способность буферных смесей сохранять при разбавлении свой рН неизменным имеет пределы.

Всякий буферный раствор обладает определенной буферной емкостью, то есть он может нейтрализовать лишь ограниченное количество кислоты или щелочи. Увеличение концентрации буферного вещества, как правило, повышает емкость буферного раствора.

Вытяжки из многих растительных и животных объектов обладают значительной буферной емкостью.

Буферные смеси можно получить и из растворов сильных кислот и щелочей. Так, например, первичные и вторичные фосфаты, белки, аминокислоты, дающие в кислой среде гидроксильные ионы, а в щелочной — водородные, ослабляют сильно кислотные и сильно щелочные свойства среды.

При определении рН по методу Серенсена употребляются четыре типа стандартных буферных смесей:

1) гликоколевая смесь, состоящая из гликокола и соляной кислоты (рН 1,15—3,68) или гликокола и едкого натра (рН 7,81—13,23);

2) цитратная смесь, состоящая из вторичного цитрата натрия и соляной кислоты (рН 1,17—4,89) или вторичного цитрата натрия и едкого натра (рН 5,02—6,68);

3) боратная смесь, состоящая из раствора щелочи, борной и соляной кислот (рН 6,55—9,17) или раствора борной кислоты и едкого натра (рН 9,36—12,38);

4) фосфатная смесь, состоящая из одно- и двузамещенных фосфатов (рН 4,94—9,18).

Стандартные шкалы можно сохранять в запаянных пробирках или готовить во время анализа.

В пищевых и биохимических лабораториях для определения рН применяется более простой безбуферный метод. Таким является метод Михаэлиса и Гисманта с одноцветными индикаторами, бесцветными в кислой среде в недиссоциированном состоянии и окрашенными в щелочной среде. Наибольшая интенсивность окраски таких индикаторов связана с полной ионизацией.

В качестве индикаторов применяются главным образом производные нитрофенола (табл. 8), которые очень стойки и пригодны при исследовании растворов, содержащих соли и белковые вещества. Это свойство отличает указанные индикаторы от большинства индикаторов, применяемых с буферными жидкостями. Недостатком индикаторов Михаэлиса является их сравнительно слабая и одноцветная окраска.

Основные положения безбуферного метода резко отличаются от обычных колориметрических методов. В этом методе по-новому использованы и далее теоретически развиты уже известные представления об индикаторных кислотах.

При анализе по методу Михаэлиса все пробирки стандартной шкалы содержат щелочные растворы (едкий натр, соду), в которых одноцветные индикаторы полностью распадаются на ионы.

Таблица 8

Индикаторы Михаэлиса

Название	Химическое обозначение	Применение в интервале рН	Цвет в щелочной среде	рН при 18°C	Основной раствор
β-Динитро-фенол	1-Окси-2,6-динитробензол	2,2—4,0	Желтый	3,69	0,1 г на 30 мл воды
α-Динитро-фенол	1-Окси-2,4-динитробензол	2,8—4,5		4,05	0,1 г на 200 мл воды
γ-Динитро-фенол	1-Окси-2,5-динитробензол	4,0—5,5		5,15	0,1 г на 200 мл воды
п-Нитро-фенол	1-Окси-4-нитробензол	5,2—7,0		7,18	0,1 г на 100 мл воды
м-Нитро-фенол	1-Окси-3-нитробензол	6,7—8,4		8,33	0,3 г на 100 мл воды
Фенолфталеин	Фенолфталеин	8,5—10,5	Красный	9,73	0,04 г на 30 мл спирта + 70 мл воды
Ализарин желтый	м-Нигробензол-азосалициловая кислота	10,0—12,0	Желтый	11,16	0,05 г на 50 мл спирта + 50 мл воды

Разная интенсивность окраски того или иного индикатора объясняется не его частичной диссоциацией при равных количествах, как в буферном методе, а разными количествами индикатора при его полной диссоциации.

Проводя анализ этим методом, нетрудно при наличии стандартных растворов найти раствор, который по интенсивности окраски будет совпадать с исследуемым. Такие два раствора (стандартный и исследуемый) имеют одинаковую концентрацию окрашенных ионов индикатора.

Для стандартных растворов концентрация окрашенных ионов и общая концентрация индикатора выражаются одним и тем же числом, известным из способа приготовления индикатора. При этом становится известной концентрация окрашенных ионов индикатора в исследуемом растворе.

Полученных данных достаточно для вычисления рН анализируемого раствора, обуславливающего определенную степень окраски индикатора. Для расчета применяют формулу:

$$pH = pK + \lg \frac{C}{1 - C},$$

где:  $pK$  — десятичный логарифм константы диссоциации индикатора-кислоты, взятый с обратным знаком;

$C$  — отношение концентрации индикатора, распавшегося на окрашенные ионы, в исследуемом растворе к общей концентрации индикатора.

Формула выведена и справедлива для индикаторов-кислот, которые в щелочной среде распадаются на окрашенные ионы, следовательно, подчиняются закону действия масс. В процессе нейтрализации равновесие регулируется обычным уравнением:

$$\frac{[H^+][J_n^-]}{[HJ_n]} = K,$$

из которого получается, что

$$pH = pK + \lg \frac{J_n^-}{[HJ_n]}.$$

Поскольку степень диссоциации индикатора может быть измерена интенсивностью окраски, можно ввести в уравнение фактор  $S$  и получить приведенную формулу расчета для pH.

Из серии индикаторов Михаэлиса эта формула количественно подтверждается для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -динитрофенола и  $p$ - и  $m$ -нитрофенола. Для этих индикаторов приводим значение pH в интервале температур от 5 до 50°С (табл. 9).

Таблица 9  
Значение pH при температуре от 5 до 50°С

Температура в °С	$\alpha$ -Динитрофенол	$\beta$ -Динитрофенол	$\gamma$ -Динитрофенол	$p$ -Нитрофенол	$m$ -Нитрофенол
5	4,13	3,76	5,21	7,33	8,43
10	4,11	3,74	5,18	7,27	8,39
15	4,08	3,71	5,10	7,22	8,35
18	4,06	3,69	5,15	7,18	8,33
20	4,05	3,68	5,14	7,16	8,31
30	3,99	3,62	5,09	7,04	8,22
40	3,93	3,56	5,04	6,93	8,15
50	3,88	3,51	4,99	6,81	8,07

Стандартная шкала щелочных растворов, содержащих разные количества различных индикаторов и, следовательно, отличающихся интенсивностью окраски, обычно готовится так, что pH растворов в двух соседних пробирках отличаются между собой на 0,2. Для приготовления стандартных растворов наибольшее распространение получили четыре индикатора, дающие возможность определить pH в пределах от 2,8 до 8,4.

Нарастающие количества разбавленных в 10 раз растворов этих индикаторов (табл. 10) вливают в серию стандартных пробирок; объем раствора доводят до 7 мл 0,01н. раствором едкого натра. Необходимые количества индикаторов и соответствующие им значения pH указаны в табл. 10.

Таблица 10

## Значения рН для различных количеств индикатора

o-Динитрофенол		γ-Динитрофенол		l-Нитрофенол		m-Нитрофенол	
разбавлен- ный рас- твор в мл	рН						
0,51	2,8	0,74	4,0	0,16	5,4	0,27	6,8
0,78	3,0	1,10	4,2	0,25	5,6	0,43	7,0
1,20	3,2	1,65	4,4	0,40	5,8	0,66	7,2
1,74	3,4	2,40	4,6	0,63	6,0	1,00	7,4
2,50	3,6	3,40	4,8	0,94	6,2	1,50	7,6
3,40	3,8	4,50	5,0	1,40	6,4	2,30	7,8
4,60	4,0	5,50	5,2	2,00	6,6	3,00	8,0
5,70	4,2	6,60	5,4	3,00	6,8	4,20	8,2
6,70	4,4	—	—	4,05	7,0	5,20	8,4

Приготовленная шкала в запаянных пробирках может сохраняться в темноте продолжительное время, поэтому их в последнее время изготавливают отдельно или в комплекте с другими приспособлениями для анализа. Применение готовой шкалы позволяет упростить и ускорить исследования.

При анализе в стандартную пробирку с 6 мл испытуемого раствора приливают 1 мл раствора подходящего индикатора и получившуюся окраску сравнивают с окраской стандартных растворов того же индикатора.

При получении окраски, промежуточной между двумя пробирками шкалы, рН раствора соответствует средней величине рН содержимого этих пробирок.

Если испытуемый раствор дает окраску последовательно с несколькими индикаторами, для колориметрирования берут последний индикатор. Вообще, для большей точности колориметрирования необходимо, чтобы окраска испытуемого раствора, обусловленная выбранным индикатором, приближалась к средним тонам окраски этого индикатора, то есть должна быть в середине зоны рН данного индикатора. Если окраска раствора соответствует окраске крайних мест шкалы, испытание следует повторить с другим подходящим индикатором и, следовательно, с иной шкалой.

В тех случаях, когда приблизительная величина рН неизвестна, колориметрированию должно предшествовать предварительное испытание анализируемого раствора. Такое грубое определение рН иногда можно провести, пользуясь обычными индикаторами—лакмусом и фенолфталеином. Так, например, если раствор окрашивает лакмус в синий цвет, а от фенолфталеина краснеет, то его рН не ниже 9.

Лучше всего, однако, такое испытание проводить при помощи универсального (смешанного) индикатора, прилагаемого к прибору Михаэлиса. Для этого 3—5 капель исследуемого раствора переносят на одну из имеющихся в аппарате фарфоровых палеток, куда прибавляют 3—5 капель универсального индикатора. Искомая величина рН с точностью до 0,5 будет найдена путем

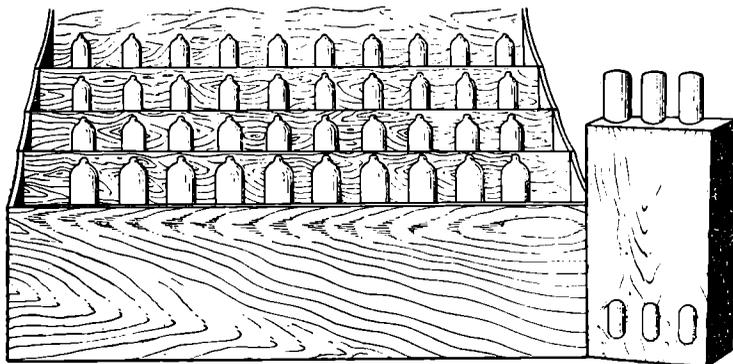


Рис. 26. Шкала Михаэлиса и компаратор.

сравнения полученной в палетке окраски раствора с приложенной к аппарату цветовой таблицей универсального индикатора. Таким образом находят подходящий индикатор, с которым определяют рН исследуемого раствора. В прозрачных и бесцветных жидкостях методом Михаэлиса легко можно определить рН с точностью до 0,01.

Можно, не вводя в метод Михаэлиса существенных изменений, свести количество необходимой для измерения жидкости до 1—2 мл. При этой модификации для изготовления стандартной шкалы и для исследования жидкости применяют лишь соответственно меньшего размера пробирки.

Если определяют рН окрашенных или мутных жидкостей, то прямой метод сравнения окраски непригоден; в этом случае приходится пользоваться компаратором.

Компаратор (рис. 26) представляет собой деревянный брусок черного цвета с тремя парами гнезд для пробирок и тремя перпендикулярными к каждой паре пробирок каналами для прохождения света.

При исследовании позади подходящей стандартной пробирки (7 мл) помещают пробирку с испытуемым раствором (6 мл + 1 мл воды), но без индикатора. Другую пару гнезд соответственно заполняют пробиркой с исследуемой жидкостью вместе с индикатором (6 мл раствора + 1 мл индикатора) и позади нее ставят пробирку с дистиллированной водой. Таким образом, срав-

ненне окрасок исследуемой и стандартной жидкостей происходит в одинаковых условиях. Подходящее освещение лучше всего создается, если позади штатива с пробирками имеется белый фон.

Подготовка продуктов к определению рН. Показатель концентрации водородных ионов (рН) плодов и овощей можно определять непосредственно в выжатом из них соке. Для плодов рН обычно находится в пределах 2—5, а для овощей 3,5—7.

Использовать для определения рН разбавленные водные вытяжки, приготовленные обычным путем для анализа, следует с большой осторожностью. Необходимо для каждого продукта установить степень его буферности и тот максимальный коэффициент разбавления, который еще не изменяет значения рН. Так, разбавление красных виноградных вин в 4—8 раз почти не изменяет величины рН. Имеются указания, что буферность некоторых консервов, например фаршированных овощей, незначительна.

На буферную емкость плодовоовощных консервов влияет состав кислот, пектиновых веществ и белков. В то же время сахара не изменяют буферной емкости. Незначительное влияние оказывает также кипячение.

При исследовании мяса рН можно определять как непосредственно в мясном соке, так и в его водных вытяжках. Буферная емкость мясного сока довольно значительна, и некоторое разбавление на результатах анализа почти не отражается. Необходимо лишь выбрать наиболее подходящее разбавление.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КИСЛОТ

При использовании в производстве некондиционного растительного сырья и отклонении от нормального технологического процесса — задержка протертой томатной массы или фруктового полуфабриката до их уваривания, а также готовой томатной заливки перед наполнением ею банок — повышается содержание летучих кислот (практически уксусной) в результате начинающихся процессов брожения сахаров. В концентрированных томатопродуктах, фруктовых пюре и соках содержание летучих кислот должно находиться в пределах 0,05—0,20% ( в расчете на уксусную кислоту).

Показатель летучих кислот при порче томатопродуктов увеличивается, однако абсолютное количество летучих кислот во многих случаях остается незначительным. На основании проведенных работ Губерман [53] предложил определять содержание этилового спирта в качестве характерного показателя для установления степени порчи некоторых томатопродуктов.

Для определения общего количества летучих кислот (уксусной, муравьиной, масляной и др.) применяют прямые и косвенные методы. При прямых методах титруют щелочью летучие кислоты,

отогнанные тем или иным способом, при косвенных же после удаления летучих кислот выпариванием титруют остаток нелетучих, а содержание летучих определяют по разнице между общей и оставшейся кислотностью.

Большая часть летучих кислот пищевых продуктов образует с водой хорошо смешивающиеся жидкости, причем смеси эти при определенном процентном отношении компонентов часто обладают постоянной точкой кипения. Поэтому количественный отгон летучих кислот представляет большие трудности. Это обуславливается еще тем, что в определенной точке устанавливается равновесное соотношение между количеством кислот в парах и в растворе, причем оно не изменяется во все время дальнейшей перегонки.

Процессу перегонки летучих кислот заметно способствует применение водяного пара, так как, несмотря на то что температура кипения чистых растворов этих кислот выше температуры кипения воды, они улетучиваются вместе с водяным паром из раствора пропорционально парциальной упругости их паров при данной температуре. В лабораторной практике для отдельных продуктов устанавливают условные методы, при которых определяют большую часть находящихся в исследуемом объекте летучих кислот. Само собой разумеется, что для получения сравнимых результатов требуется точное соблюдение предписанных условий анализа.

### Метод отгонки с водяным паром

Техника определения свободных и связанных летучих кислот сводится к следующим операциям.

Навеску вещества (томат-пюре, томат-пасты, фруктового пюре и пр.) около 2—3 г, отвешенную на теххимических весах, переносят без потерь при помощи 50 мл прокипяченной дистиллированной воды в круглодонную колбу емкостью 200—250 мл и приливают туда 1 мл 10%-ной фосфорной кислоты для выделения летучих кислот, находящихся в связанном состоянии.

Фосфорная кислота, обладающая высокой температурой кипения, наиболее пригодна для этой цели, так как она не попадает в отгон. При пользовании же серной кислотой может произойти обугливание продукта и переход в отгон некоторого количества  $SO_2$ .

Колбу (рис. 27) соединяют с холодильником, каплеуловителем и с парообразователем через трубку, доходящую почти до дна колбы; во всяком случае конец ее должен быть погружен в жидкость до половины ее объема. К концу холодильника присоединяют форштосс, опущенный в приемник для собирания отгона. Приемник (емкость 400—500 мл) должен иметь метку, определяющую объем в 300 мл.

Колбу нагревают до тех пор, пока не отгонится примерно поло-

вина объема жидкости, затем пускают пар и собирают 300 мл отгона.

Так как в дистиллированной воде, приливаемой к навеске, и в воде парообразователя всегда имеется некоторое количество растворенной углекислоты, которая при перегонке неизбежно попадает в отгон, тем самым увеличивая определяемое количество ле-

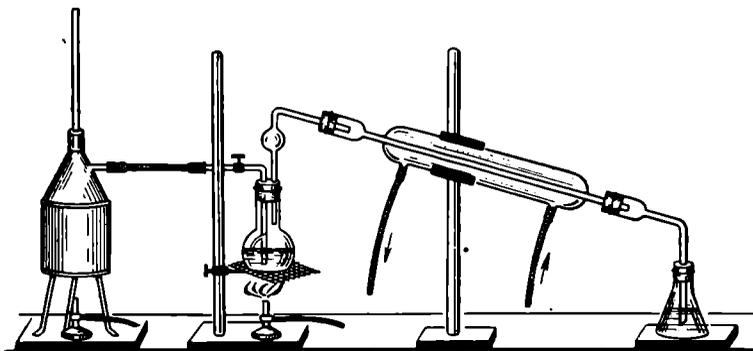


Рис. 27. Установка для определения летучих кислот.

тучих кислот, то необходимо параллельно ставить контрольный опыт для получения поправки. Эта поправка часто достигает довольно большой величины (1,5—2 мл 0,1 н. щелочи), особенно если в парообразователь наливают водопроводную воду и в нем имеется накипь. Очевидно, за счет разложения при нагревании растворимых бикарбонатов, обуславливающих устранимую жесткость воды, происходит выделение значительных количеств углекислоты по уравнению:



Для получения правильных результатов контрольный опыт необходимо проводить при строго одинаковых условиях — колбы и холодильники должны быть одинаковой формы и размеров; в колбу, предназначенную для контрольного опыта, следует наливать одну и ту же дистиллированную воду и в таком количестве, каким разбавляется навеска вещества (50 мл). Обе колбы соединяют каучуковой трубкой и тройником с одним и тем же парообразователем, причем соединяющие трубки должны быть одинакового диаметра и длины. Наконец, пламя под колбами регулируют так, чтобы уровень жидкости был у них одинаковым и постоянным (около 25 мл) во все время перегонки. Воду в парообразователе необходимо предварительно прокипятить.

Полученные оба отгона (по 300 мл каждый) титруют 0,1 н. едкой щелочью при индикаторе фенолфталенине. Перед титрованием отгон нужно нагреть до температуры не выше 60—65°C.

Расчет ведут по следующей формуле:

$$x = \frac{NK \cdot 0,006 \cdot 100}{a},$$

где:  $x$  — содержание летучих кислот в %;  
 $K$  — коэффициент поправки 0,1 н. щелочи;  
 0,006 — титр 0,1 н. раствора уксусной кислоты;  
 $a$  — навеска анализируемого продукта.

$$N = n_1 - n_2,$$

где:  $n_1$  — число миллилитров 0,1 н. щелочи, израсходованной на титрование отгона исследуемого продукта;  
 $n_2$  — число миллилитров той же 0,1 н. щелочи, израсходованной на контрольный отгон воды.

По стандартному методу вместо контрольного опыта в расчет вводится постоянная экспериментально установленная поправка на углекислоту, равная 0,25 мл 0,1 н. щелочи, которая отнимается от общего количества щелочи, пошедшей на титрование отгона. В этом случае для получения пара необходимо пользоваться дистиллированной водой, предварительно прокипяченной в течение часа для удаления растворенного в ней угольного ангидрида.

При проверке этого метода в лаборатории контроля производства ОТИПХП в условиях, точно указанных в стандарте, мы все же далеко не всегда расходовали на титрование 300 мл контрольного отгона 0,25 мл 0,1 н. щелочи. В ряде случаев количество израсходованной щелочи достигало 0,5—0,6 мл. Мы рекомендуем поэтому при определении летучих кислот ставить контрольный опыт. При массовых анализах нет необходимости сопровождать каждое определение летучих кислот контрольным опытом. В любой лаборатории его можно ставить периодически и особенно часто при изменении качества воды.

Холодильник, соединяющийся через каплеуловитель с перегонной колбой может быть расположен вертикально.

При применении метода отгонки с водяным паром требуется довольно громоздкая для условий заводской лаборатории аппаратура; кроме того, этот метод довольно продолжителен (1,5—2 ч). Точность его не всегда достаточно высока, так как при нормальном содержании летучих кислот на каждое титрование расходуется менее 1 мл 0,1 н. щелочи. Необходимо экспериментально проверить целесообразность применения 0,1 н. щелочи для титрования летучих кислот.

Косвенные методы, состоящие в определении количества летучих кислот по разности между общей кислотностью и количеством нелетучих кислот, таких сложных установок не требуют, но

и на их выполнение приходится затрачивать продолжительное время.

Так, по нашим данным [90], для анализа яблочного пюре косвенным методом потребовалось 3—3,5 ч, при этом получились завышенные результаты.

### Ускоренный метод определения летучих кислот

Более простые, быстрые и не требующие сложной аппаратуры методы были предложены для вина. Однако механически применять их для анализа консервов, имеющих иной химический состав и, возможно, иной состав летучих кислот, нельзя.

Для исследования томат-пюре и томат-пасты Марх [53, 1934, № 2], модифицировав метод Мальвуазена, показал, что в определенных условиях можно получить результаты, совпадающие со стандартным методом. Метод основан на отгонке определенного объема водной вытяжки через небольшой вертикально поставленный холодильник (рис. 28) при периодическом разбавлении оставшейся жидкости измеренным количеством воды с последующей новой отгонкой такого же количества дистиллята. Нельзя допускать пригорания жидкости, потому что оно вызывает увеличение количества кислых летучих продуктов в приемнике вследствие образования их из органических составных частей томата. Так, например, муравьиная кислота может образовываться из гексоз при распаде промежуточного продукта — оксиметилфурфурола.

Для получения точных результатов необходимо соблюдать все требуемые условия, в частности форму и размеры аппаратуры, определенный объем жидкости в перегонной колбе и т. д.

Преимущество ускоренного метода перед стандартным заключается в значительном сокращении времени анализов (20—30 мин вместо 1,5—2 ч), а также в портативности прибора. Возможность применения этого метода для исследования других консервов, в

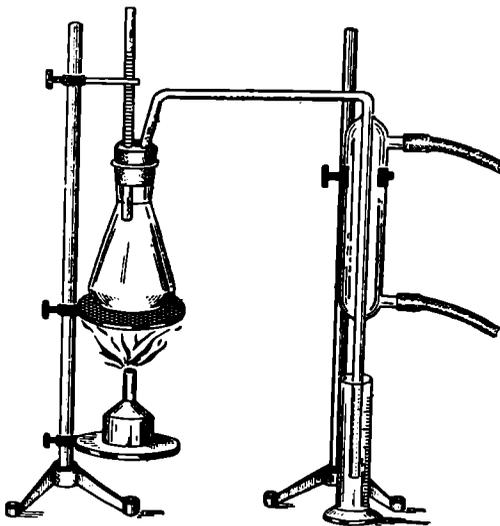


Рис. 28. Установка для определения летучих кислот ускоренным методом Марха.

частности фруктовых и овощных пюре, была нами экспериментально обоснована.

Техника определения. Водную вытяжку готовят при десятиминутном взбалтывании 20 г продукта со 100 мл дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 200 мл. После окончания взбалтывания содержимое колбы доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют.

10 мл фильтрата помещают в перегонную коническую колбочку высотой 10—11 см, с диаметром дна 3,5—4 см и отгоняют 7 мл на спиртовке или на слабом пламени газовой горелки через вертикально поставленный шариковый холодильник длиной 13,5 см и диаметром трубки 7—8 мм, собирая отгон в градуированный цилиндр. Затем, оставив спиртовку, добавляют из градуированной трубки 2 мл предварительно прокипяченной дистиллированной воды и снова собирают еще 2 мл отгона, добавляют 2 мл воды и опять отгоняют 2 мл. Эту операцию повторяют четыре раза и получают таким образом 15 мл отгона. Отгон количественно переносят из цилиндра в небольшую коническую колбочку, нагревают до температуры, близкой к температуре кипения, и титруют 0,01 н. раствором едкой щелочи при индикаторе фенолфталеине.

Количество летучих кислот в пересчете на уксусную кислоту определяют по формуле:

$$x = \frac{nK \cdot 0,006R \cdot 100}{a},$$

где:  $x$ — количество летучих кислот в %;

$n$ — число миллилитров 0,01н. щелочи, пошедшей на титрование отгона;

$K$ — поправочный коэффициент щелочи;

0,006— титр 0,01н раствора уксусной кислоты;

$R$ — коэффициент разбавления;

$a$ — навеска.

Так как на стенках трубки и холодильника всегда остаются кислоты, хотя и в незначительном количестве, то прибор перед каждым новым определением необходимо промывать. Для этого горизонтальную трубку холодильника следует составлять из двух частей, вплотную соединенных каучуковой трубкой.

Ускоренный метод был проверен [90] при определении летучих кислот в яблочном тесте. Результаты анализа, однако, систематически показывают несколько преувеличенное содержание летучих кислот. Если наряду с уменьшением концентрации вытяжки (5% вместо 10%) увеличить объем остающейся в колбочке жидкости, то новые кислые летучие продукты образовываться не будут и результаты анализа станут весьма близкими к результатам стандартного метода.

**Ускоренный метод определения летучих кислот в томатных заливках.** Приведенный на рис. 28 прибор использован Мархом с

сотрудниками для определения летучих кислот в томатных заливках консервов; вместо градуированной пипетки для воды в прибор для пропускания пара вставляется трубка, изогнутая под прямым углом и оканчивающаяся почти у самого дна колбочки. Диаметр отверстия трубки равен 4 мм; нижний конец ее оттянут, диаметр его равен 1 мм.

В колбочку помещают 20 мл фильтрата 10%-ной вытяжки заливки и на спиртовой лампочке или на слабом пламени горелки отгоняют 10 мл в мерный цилиндр. После этого присоединяют парообразователь и пропускают пар до тех пор, пока не соберется 50 мл отгона, причем пламя под колбочкой регулируют так, чтобы жидкость в ней в период пропускания пара оставалась на уровне 10 мл. Отгон, нагретый до температуры, близкой к температуре кипения, титруют 0,01 н. раствором едкой щелочи.

Все определение продолжается 20—25 мин; результаты совпадают с результатами стандартного метода.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Для установления качества томатопродуктов в бочковой таре целесообразно определять в них количество спирта.

Содержание спирта нормируется также стандартами на натуральные, купажированные или с добавлением сахара фруктовые и ягодные соки. Высшие сорта соков не должны содержать более 0,3% и первые — более 0,5% спирта.

Для определения спирта существует ряд методов, которые были предложены и разработаны для анализа вин [101]. В практике энохимических лабораторий содержание спирта большей частью устанавливается по точке кипения вина. Вино имеет точку кипения, промежуточную между температурой кипения спирта (78,4°С) и чистой дистиллированной воды (100°С), причем на точку кипения вина оказывают влияние и его экстрактивные вещества. На этом положении основано устройство и проведено калибрование специальных приборов — эбулиоскопов, которые дают возможность быстро и с достаточной для практических целей точностью определять в вине содержание спирта.

Если необходима большая точность, содержание спирта в вине можно определять по удельному весу отгона, руководствуясь таблицами удельных весов водо-спиртовой смеси.

При определении малых количеств спирта в продукте лучше всего применять методы, основанные на химических реакциях окисления спирта. Из таких методов большой интерес представляет бихроматно-йодометрический метод, который широко распространен в энохимической практике для определения малых количеств спирта в выжимках, пастеризованном соке и других продуктах. Метод основан на способности бихромата калия в строго оп-

ределенных условиях количественно окислять спирт в уксусную кислоту.

Реакция протекает по такому суммарному уравнению:



Окисляя спирт избытком титрованного раствора бихромата калия и определяя остаток последнего йодометрически, находим количество хромпика, израсходованного на окисление спирта, и, следовательно, количество спирта.

Для определения спирта в томатопродуктах этим методом Губерман разработал способ количественного отгона спирта и удачно выбрал режим количественного окисления спирта в уксусную кислоту.

### Определение этилового спирта в томатопродуктах

Навеску продукта в 10 г переносят при помощи 125 мл воды в перегонную колбу емкостью 300—500 мл, соединенную грушевидной насадкой с холодильником, к которому прикреплен форштосс. Отгон собирают в мерную колбу на 100 мл и продолжают перегонку до тех пор, пока колба не наполнится до метки.

В маленькую коническую колбу наливают 10 мл 0,2 н. раствора двуххромовокислого калия, 5 мл концентрированной серной кислоты и прибавляют по каплям при постоянном взбалтывании 10 мл отгона. Колбочку накрывают маленьким часовым стеклом, ставят на асбестовую сетку и нагревают газовой или спиртовой горелкой в течение 10 мин, избегая бурного кипения. Смесь переносят (смывая колбу и часовое стекло) при помощи 300 мл воды в большую коническую колбу, растворяют в ней 1 г йодистого калия, закрывают пробкой и оставляют на 2 мин. После этого смесь титруют по каплям 0,1 н. раствором тиосульфата. Если при нагревании смесь окрашивается в зеленый цвет или если на титрование уходит меньше 8 мл тиосульфата, то отгон разбавляют и определение повторяют.

Процентное содержание спирта рассчитывают по формуле:

$$x = 0,00115 (TK - np) 100,$$

где: 0,00115 — титр 0,1 н. раствора спирта;

$T$  — количество миллилитров двуххромовокислого калия;

$K$  — коэффициент для пересчета объема двуххромовокислого калия на миллилитры 0,1 н. раствора;

$n$  — число миллилитров тиосульфата, израсходованного на титрование;

$p$  — коэффициент 0,1 н. раствора тиосульфата.

Продолжительность одного определения составляет 1 ч; за 2 ч можно выполнить четыре параллельных определения.

Для установления титра тиосульфата желательно пользоваться тем же раствором двуххромовокислого калия, какой применяется и при определении спирта. В коническую колбу наливают 10 мл 0,2н. раствора двуххромовокислого калия, 0,5 мл концентрированной серной кислоты и 300 мл воды, затем прибавляют 1 г йодистого калия, закрывают пробкой и через 2 мин титруют раствором тиосульфата.

#### Расчетные упражнения

1. При определении кислотности из 25 г консервов приготовлена вытяжка в 250 мл. На титрование 20 мл вытяжки израсходовано 10 мл 0,1н. раствора едкого натра ( $K=1,1$ ). Какова общая кислотность консервов в расчете на яблочную кислоту?

О т в е т: 3,68%.

2. При определении кислотности из 50 г консервов приготовлена вытяжка в 500 мл. На титрование 50 мл вытяжки израсходовано 14,1 мл едкой щелочи, 1 мл которой соответствует 0,0072 г яблочной кислоты. Найти общую кислотность консервов в процентах винной кислоты.

О т в е т: 2,28%.

3. При определении летучих кислот по стандартному методу на титрование рабочей пробы израсходовано 8 мл 0,1 н. едкого натра, а на титрование холостой пробы 2,5 мл той же щелочи. Определить процентное содержание летучих кислот в консервах.

О т в е т: 1,65%.

4. При определении летучих кислот ускоренным методом израсходовано 6,4 мл едкого кали (титр 0,0007 г). Определить процентное содержание летучих кислот в продукте.

О т в е т: 0,48%.

5. В лаборатории имеется 200 мл 0,1 н. едкого натра ( $K=1,101$ ). Какое максимальное количество образцов сока можно проанализировать стандартным методом, если сок содержит 0,1% летучих кислот и для анализа отбирают 10 мл сока?

О т в е т: 120 проб.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛЫ, ПЕСКА И ХЛОРИДОВ

Для полной химической характеристики консервного сырья и готовой продукции определяют после сжигания органических веществ продукта общее количество его минеральных составных частей (зола).

В состав минеральной части различных продуктов входят металлы и металлоиды. Из металлов большей частью встречаются соединения Na, K, Ca Mg, Fe и др., а из металлоидов S, Cl, Si, P и т. д. Кроме того, в пищевых продуктах содержатся микроэлементы (Mn, Cu, Co, Zn, B и др.), оказывающие значительное влияние на биологическую ценность продуктов.

Количество зола и ее состав в растительном сырье зависят от его природы, степени зрелости, климатических и почвенных условий, а в животном — от химического состава корма, породы или вида животного и других факторов.

Для семячковых и косточковых плодов количественный показатель зола колеблется в среднем от 0,3 до 1,2%, в ягодах — от 0,3 до 0,9%, в овощах — от 0,4 до 1,8%, в мясе теплокровных животных — от 1 до 2%, в мясе рыб — от 1 до 1,5%. Однако в зависимости от указанных уже факторов эти значения могут сильно колебаться как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения.

В практике контроля консервного производства обычно ограничиваются определением общего количества зола, количества механических загрязнений (главным образом, песка) и в отдельных случаях содержания хлоридов.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЫ

При озолении органического вещества его минеральная часть претерпевает ряд изменений вследствие разложения при прокаливании и взаимодействии минеральных составных частей между собой, с углем и кислородом воздуха. Соли органических кислот при этом переходят в карбонаты; фосфор и сера, входящие в состав органических веществ, образуют фосфорную и серную кислоты; некоторые нитраты дают окиси. Таким образом, химический состав и вес зола пищевого продукта отличаются от состава и веса его естественных минеральных составных частей.

При анализе сырья и консервов определяют количество сырой золы, которая содержит, кроме измененных естественных минеральных соединений продукта, еще некоторые примеси. В состав такой золы входят механические загрязнения, бывшие в самом сырье и недостаточно отмытые в процессе переработки, либо попавшие в продукт во время технологического процесса. При обычных способах озоления возможны потери минеральных веществ продукта вследствие частичного улетучивания хлоридов, восстановления углем фосфорнокислых и сернокислых соединений, а затем улетучивания их в виде фосфора, сернистого газа, сероводорода. Для уменьшения указанных погрешностей озоление необходимо проводить с особыми предосторожностями.

Навеска для анализа может быть взята из предварительно высушенной или невысушенной средней пробы продукта.

В первом случае в чистом прокаленном и взвешенном фарфоровом тигле на аналитических весах отвешивают 2—3 г измельченного вещества, причем измельченный продукт не следует доводить до порошкообразного, при этом затрудняется доступ воздуха для окисления органической части продукта и пылинки вещества могут увлекаться уходящими при сжигании газами.

Если продукты не высушены, то в предварительно прокаленный и взвешенный тигель отмеривают навеску (с точностью до 1 мг) в количестве 10 г для плодоовощных, 5 г для мясо-рыбных продуктов и до начала сжигания подсушивают.

При пользовании газом тигель с сухим веществом вставляют в фарфоровый треугольник, покрывают крышкой и начинают нагревать на слабом некопящем пламени. В течение первого периода сухой перегонки, когда образуется значительное количество газообразных продуктов, пламя не должно касаться дна тигля, так как в противном случае возможны потери вследствие разбрызгивания и увлечения отходящими газами частиц озоляемого продукта. По мере уменьшения количества выделяющихся газов пламя приближают к дну тигля и лишь после того, как выделение газов прекратится, пламя усиливают.

Для лучшего притока воздуха тигель ставят в наклонное положение, крышку приоткрывают и содержимое осторожно озоляют при слабо-красном калении до получения однородной золы белого или светло-серого цвета, иногда с красноватым или зеленоватым оттенком. Необходимо иметь в виду довольно высокую гигроскопичность золы. В связи с этим полученную золу повторно прокаливают в течение 15—20 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Эту операцию повторяют до получения постоянного веса, после чего рассчитывают содержание золы в анализируемом продукте по формуле:

$$x = \frac{c - a}{b - a} 100,$$

где:  $x$  — содержание золы в продукте в %;  
 $a$  — вес тигля в г;  
 $b$  — вес тигля с навеской в г;  
 $c$  — вес тигля с золой в г.

Неосторожное и сильное прокаливание приводит к искаженным результатам, так как число несгоревших угольных частиц иногда значительно повышается. Это объясняется тем, что в золе могут быть большие или меньшие количества легкоплавящихся соединений (щелочные фосфаты, силикаты), которые обволакивают поверхность несгоревших угольных частичек, прекращая этим доступ к ним кислорода воздуха. Чрезмерно высокая температура прокаливания приводит также к образованию графитной модификации углерода, которая почти не сжигается. Кроме того, при сильном прокаливании указанные выше потери от улетучивания некоторых зольных элементов значительно повышаются.

В настоящее время озоление чаще всего проводят в электрических муфельных печах, температура в которых доходит до  $1000^{\circ}\text{C}$ . В электропечах минерализация также проходит стадии удаления влаги, обугливания (при  $350\text{—}400^{\circ}\text{C}$ ) и собственно минерализации (при  $500\text{—}600^{\circ}\text{C}$ ) с образованием и удалением углекислого газа, сернистого газа и др.

Современные электропечи снабжены автоматическими терморегуляторами, и колебания температуры нагреваемых образцов находятся в пределах  $\pm 8^{\circ}$ .

Если озоление ведется с необходимыми предосторожностями, но частицы угля исчезают крайне медленно, целесообразно по ходу анализа ввести некоторые дополнительные операции. Наиболее простая операция заключается в следующем. Тигель снимают, охлаждают, приплавляют к содержимому немного горячей дистиллированной воды, затем осторожно выпаривают воду, не доводя ее до кипения во избежание потерь золы при разбрызгивании. После выпаривания золу подсушивают и снова прокаливают до исчезновения частиц угля.

Прибавленная вода растворяет соли и освобождает частицы угля, которые всплывают и после удаления воды легко окисляются. В случае необходимости эту операцию можно повторить.

При большом содержании солей в сжигаемом веществе обугленную массу выщелачивают горячей водой в течение 15—30 мин на кипящей водяной бане, фильтруют, отдельно озоляют осадок, прибавляют к нему фильтрат, выпаривают и высушивают, а затем озоляют. Такой способ озоления особенно часто применяют для трудно озоляемых белковых продуктов.

Для продуктов с большим содержанием солей хорошие результаты дает применение вместо воды 3%-ного раствора перекиси водорода; для продуктов, бедных солями, — 1—2 капли 30%-ной перекиси водорода.

Чтобы ускорить сжигание органических веществ, можно применять чистый кислород, выпускаемый из баллона через стеклянную трубочку с тонким концом, которым водят над озоляемым в тигле веществом; применяют также азотнокислый аммоний и азотную кислоту, но в этих случаях следует учитывать возможность потерь хлора.

Заслуживают внимания ускоренные методы озоления с применением уксуснокислого кальция (Княгиничев, 1928) и азотной и щавелевой кислот (Пенс, 1933). Эти методы модифицированы нами для определения золы в различных консервах; они значительно сокращают время озоления: вместо 6—9 ч (в зависимости от рода консервов) озоление по ускоренным методам продолжается 2—4 ч.

**Первая модификация.** Навеску средней пробы — 5 г консервов — высушивают на песочной бане и смешивают в тигле с 5 мл раствора ацетата натрия, 1 мл которого соответствует 0,001 г окиси кальция. Тигель ставят на плитку для выпаривания и высушивания, затем помещают в умеренно накалившую муфельную печь для сжигания. Когда содержимое тигля обуглится и остаток приобретет серо-черный цвет, его смачивают раствором одного из окислителей: нитрата аммония, азотной кислоты или перекиси водорода. После этого тигель ставят опять на плиту для высушивания, затем помещают в хорошо раскаленный муфель для окончательного озоления.

После взвешивания и подсчета веса золы из последнего вычитают соответствующее количество окиси кальция, прибавленной до озоления в виде ацетата натрия.

**Вторая модификация.** 5 г консервов после высушивания обрабатывают в тигле 8—10 каплями азотной кислоты и весьма осторожно нагревают на небольшом пламени. После испарения жидкости, во время которого происходит также обугливание вещества, тигель слегка прокаливают, охлаждают и снова добавляют в него 8—10 капель азотной кислоты, смывая, если нужно, приставшие к стенкам тигля частицы угля. Обработку азотной кислотой с последующим прокаливанием производят в течение 15—20 мин до полного сгорания органических веществ.

По окончании первой стадии озоления в еще нагретый тигель прибавляют небольшими порциями тонко измельченную щавелевую кислоту, которая плавится и одновременно вытесняет азотную кислоту, превращая нитраты в карбонаты. Обработку щавелевой кислотой с последующим слабым прокаливанием для удаления ее остатков продолжают до прекращения выделения бурых паров окислов азота. Затем доводят тигель до темно-красного каления, охлаждают и взвешивают.

В связи с переходом нитратов в карбонаты этот метод дает несколько приуменьшенные результаты. Он неприменим для озоления соленых продуктов, так как после прибавления азотной ки-

слоты масса часто вспыхивает и часть озоляемого вещества выбрасывается из тигля.

В некоторых случаях процесс озоления затрудняется сильным вспучиванием (много углеводов) или вспениванием навески. Такие вещества можно озолять, прибавляя их в тигель постепенно, небольшими порциями, примерно по 0,5 г. Навеску вещества при этом определяют по разности между весом сосуда с 10 г вещества до начала озоления и весом этого же сосуда после перенесения из него анализируемого вещества в тигель.

Следует упомянуть также о возможности применения для определения зольности физико-химического метода, основанного на определении электропроводности.

Рыбкин и Юшанцев для анализа сахара различных областей СССР составили таблицы, показывающие зависимость электропроводности водных растворов сахаров от их зольности.

При исследовании новых сортов растительного сырья целесообразно определить щелочность золы, характеризующую в известной степени содержание в ней углекислых солей калия и натрия.

Под щелочностью золы понимают число миллилитров 1*n.* раствора кислоты, идущей на нейтрализацию 1 г золы. Для определения этого показателя тигель с золой помещают в стакан из термостойкого стекла, приливают точно отмеренное количество титрованной 0,1*n.* серной кислоты и нагревают 5 мин для разложения углекислых солей. Содержимое стакана и тигля осторожно размешивают и избыток кислоты оттитровывают 0,1*n.* щелочью в присутствии универсального индикатора.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

В число требований, предъявляемых стандартами к некоторым консервам (томат-пюре, томат-паста, фруктово-ягодное пюре и др.) для оценки их доброкачественности, входит определение механических и, в частности, почвенных примесей (песка и др.).

В томат-пюре допускается содержание 0,05% песка, томат-пасте — 0,08%, фруктовых пюре — 0,05—0,1%, повидле — 0,05%, пюре из шпината и щавеля — 0,05—0,1% и т. д.

Этот показатель следовало бы включить во все стандарты, так как песок встречается в овсяных, рыбных и мясо-растительных консервах.

Для определения песка существуют две группы методов, основанные:

1) на озолении и определении количества золы, нерастворимой в 10%-ной соляной кислоте;

2) отстаивание в жидкости, имеющей большой удельный вес.

Первый метод имеет дополнение, заключающееся в последующей обработке полученной нерастворимой золы разбавленным

раствором щелочи или соды и в определении количества нового остатка.

Первая группа методов определения песка по количеству золы, нерастворимой в соляной кислоте, в том виде, в каком она описана в ряде стандартов и руководств, имеет существенные недостатки. Результаты определений во многих случаях, например при анализе томатов, получаются преувеличенными, так как наряду с песком в них содержится и естественная кремневая кислота растений (до 0,2%), которая не растворяется в соляной кислоте и, следовательно, определяется вместе с песком. Погрешность получается также за счет окиси железа, которая при неосторожном прокаливании становится плохо растворимой в разбавленной соляной кислоте и также будет определяться вместе с песком.

Кроме того, средн почвенных примесей могут быть вещества, растворимые в 10%-ной соляной кислоте (кальциевые карбонаты и др.) и поэтому результаты анализа могут получиться приуменьшенными.

Ошибки возможны и при более точном методе последующей обработки нерастворимой золы раствором соды и щелочи, который к тому же неудобен для заводских лабораторий, так как требует большой затраты времени и весьма трудоемок.

Основной целью обработки нерастворимой в 10%-ной соляной кислоте золы раствором едкой или углекислой щелочи является перевод в раствор ангидрида той кремневой кислоты, которая входит в состав естественной золы растительного вещества. Эта силикатная часть золы находится в мелкодисперсном состоянии и растворяется поэтому легче песка. Возможность осуществить такое разделение силикатов некоторыми учеными оспаривается. Имеются опытные данные, указывающие, что щелочные растворы, с одной стороны, могут растворять кремневую кислоту механических примесей, а с другой стороны, не всегда растворяют всю природную кремневую кислоту.

Вторая группа методов основана на том, что многие механические примеси имеют значительный удельный вес (удельный вес песка равен 2). Навеску пищевого продукта смешивают в специальных сосудах с жидкостями, удельный вес которых меньше удельного веса механических примесей, но больше, чем удельный вес основной органической составной части продукта (четырёххлористый углерод, хлороформ, раствор цинкового купороса). Вследствие различия в удельном весе песок падает на дно, а органические вещества всплывают на поверхность жидкости. Осевшую на дно минеральную примесь промывают, сушат, прокалывают и взвешивают или определяют песок по объему.

Методы отстаивания также ненадежны. Исследования показали, что всплывшая органическая часть анализируемого объекта может содержать часть песка, и поэтому данные анализа будут

понижены. Кроме того, применяемые для отстаивания жидкости ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , раствор  $\text{ZnSO}_4$  и др.) во время работы загрязняются, их приходится часто менять или очищать, что удорожает определение.

Для определения механических примесей в томатных и других пюреобразных консервах Марх и Котляр [53] предложили метод отмывания песка от органических составных частей водопроводной водой. Но, несмотря на относительную быстроту, простоту, дешевизну и малую трудоемкость, и этот метод надо применять с определенной осторожностью. Приумноженные результаты характеризующие все методы отстаивания, наблюдаются и здесь, так как механические примеси, находящиеся в пылеобразном состоянии, могут быть отмыты водой вместе со всей томатной массой. Кроме того, отмывание последних остатков томат-пюре или томат-пасты иногда затягивается.

Несмотря на указанные недостатки, этот метод, благодаря простоте и большей частью удовлетворительной точности (для песка близко к 100%), является стандартным и применяется при анализе многих видов пищевых продуктов.

Следует упомянуть о методе, предложенном для определения песка в кормовых продуктах. Он сводится к тому, что исследуемое вещество кипятят с 400—500 мл разбавленной соляной кислоты; после отстаивания и декантации остаток промывают, прокаливают и взвешивают.

Попытка применения этого метода к томатной массе, богатой мякотью, показала, что после кипячения образуется коллоидальная смесь, в которой остается значительная часть почвенных примесей, вследствие чего они не оседают на дно.

Аналогичный по принципу метод был предложен в 1934 г. Краснодарским научно-исследовательским институтом консервной промышленности. Авторы в определенных условиях обрабатывали разнообразные овощные, мясные и фруктовые консервы в течение 2—3 ч смесью серной и азотной кислот. После гомогенизации консервной массы, отстаивания и декантации остаток песка промывали, прокаливали и взвешивали. Метод является универсальным и дает удовлетворительные по точности результаты. Но необходимость применения кислот и трудоемкость метода мало способствует его внедрению в контроль производства.

#### **Определение золы, нерастворимой в 10%-ной соляной кислоте**

Полученное ранее количество сырой золы в тигле обрабатывают 5—10-кратным по весу количеством 10%-ной соляной кислоты (удельный вес 1,05)<sup>1</sup> на кипящей бане в течение 30 минут.

<sup>1</sup> Золу можно обрабатывать также 50 мл 6%-ной соляной кислоты.

Затем содержимое тигля пропускают через беззольный плотный фильтр, промывают несколько раз горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на ион  $\text{Cl}$  с азотнокислым серебром, сушат и прокаливают до постоянного веса. Количество золы, нерастворимой в 10%-ной соляной кислоте, находят по формуле:

$$x = \frac{q \cdot 100}{p},$$

где:  $x$  — содержание минеральных примесей в %;

$q$  — вес золы, нерастворимой в 10%-ной соляной кислоте, найденный по разности между весом тигля с остатком после прокаливания и весом пустого тигля;

$p$  — навеска вещества, взятая для определения общей золы.

Если необходимо получить более точные результаты, то для отделения природной кремневой кислоты золу, нерастворимую в 10%-ной соляной кислоте, кипятят в платиновой чашке с 10%-ным раствором карбоната натрия, к которому предварительно прибавляют несколько капель 33%-ного едкого натра.

Кипячение повторяют 3 раза (по 10 мин каждый раз), и жидкость фильтруют через беззольный фильтр. Осадок на фильтре снова промывают горячей водой, затем небольшим количеством разбавленной соляной кислоты и в конце — горячей водой до исчезновения реакции на хлориды. Фильтр озольют в платиновой чашке, взвешивают остаток и получают вес песка, свободного от естественной кремневой кислоты.

### Определение механических примесей стандартным методом

В высокий стакан емкостью 500—600 мл вносят 100 г томат-пюре или томат-пасты, а если присутствие песка резко выражено (скрипит под зубами), то можно брать только 50 г пасты или пюре.

Стакан доливают водой почти доверху, энергично размешивают стеклянной палочкой и оставляют в покое, пока не осядет главная масса взмученного продукта и не осветлится верхняя половина жидкости в стакане. После этого производят отмучивание водой из водопроводного крана, к которому присоединяют при помощи каучука стеклянную трубку, имеющую посередине шарообразное расширение с узким отверстием книзу (диаметр 1—2 мм). В шарообразное расширение вкладывают кусочек ваты в качестве фильтра от случайных загрязнений, которые могут попасть вместе с водопроводной водой. Ток воды устанавливают такой силы, чтобы сосуд емкостью 2 л наполнялся за 8—10 мин.

Когда отрегулируют силу струи воды, под кран подставляют

стакан с навеской томат-пюре, в который погружена трубка на  $\frac{1}{4}$  его глубины.

Обычно через 20—30 мин отмучивание заканчивается — на дне остается осевший песок и другие минеральные примеси, жидкость же над осадком становится совершенно прозрачной. Эту жидкость осторожно сливают, чтобы не взмутить осадка, а затем осадок переносят количественно на беззольный фильтр, прокаливают и взвешивают.

Количество твердых минеральных примесей выражают в процентах.

### Определение песка в пюреобразных продуктах, по Сабурову и Сахиеву [93]

К пюреобразному продукту прибавляют раствор или жидкость, которые должны иметь удельный вес выше 1,5, достаточную прозрачность, способность смешиваться с водой, невысокую вязкость, невысокую стоимость.

Наиболее пригодными растворами при испытании оказались 52%-ный раствор поташа (удельный вес 1,57), 60%-ный раствор хлористого цинка (удельный вес 1,74) и раствор хлористого кальция, насыщенный при температуре 15° С (удельный вес 1,48); хлористый кальций можно насыщать и при более высокой температуре, когда растворимость и удельный вес его значительно выше.

Отстаивание проводится в отстойнике (рис. 29) емкостью 250 мл: нижняя оттянутая часть его должна быть градуирована. Диаметр самой узкой части не должен быть меньше 0,6—0,7 см, так как в противном случае частицы пюре могут образовать пробку и не дадут возможности получить полное осаждение песка.

В отстойник переносят навеску испытуемого продукта и к нему приливают один из указанных выше растворов в таком количестве, чтобы общий удельный вес смеси был около или выше 1,5. Величина навески зависит от содержания сухих веществ в продукте. Так, при анализе томат-пасты с 30%-ным содержанием сухих веществ следует отмеривать 25 г, а при анализе протертой неуваренной томатной массы с 6%-ным плотным остатком — 100 г.

Смесь в отстойнике тщательно взбалтывают и оставляют на 5—10 мин в вертикальном положении, легко покачивая отстойник для лучшего выпадения песка. Затем, дав жидкости успокоиться, осторожно по стенке отстойника приливают несколько миллилитров четыреххлористого углерода (удельный вес 1,58). Бла-

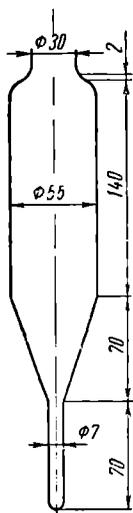


Рис. 29.  
Отстойник.

годаря тому, что четыреххлористый углерод не смешивается с водой и тяжелее имеющейся смеси, он опускается на дно и заполняет узкую часть отстойника, поднимая вверх осевшие частицы томат-пюре. Так как четыреххлористый углерод прозрачен и бесцветен, то можно ясно различить в градуированной части прибора измеряемое количество осевшего песка.

Необходимо, чтобы анализируемый продукт был сильно разбавлен приливаемым раствором, в противном случае может получиться слишком густая масса, в которой песок будет задерживаться кусочками клетчатки.

Этот метод, по указанию авторов, не является абсолютно точным, а дает относительно качественную пробу на песок, обнаруживая от 0,005 г песка и выше.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Хлористый натрий — это необходимая составная часть нашего рациона, весьма важное вкусовое вещество, имеющее определенное значение для ряда физиологических процессов организма.

В консервной промышленности хлористый натрий применяется как основной консервант (консервирование солением) или как одна из обязательных составных частей консервов. И в том и в другом случае для получения высококачественного продукта нормирование соли является обязательным. Так, например, по стандартам в овощах фаршированных содержание соли должно быть в пределах 1,2—1,8%, огурцах консервированных — 2,5—3,5%, остром томатном соусе — 2,2—2,5%, сахарной кукурузе — 1—1,5%, тушеном мясе — 1,2—1,8%, соленой рыбе — 10—15% и т. д.

Методы, применяемые для определения хлористого натрия в животных и растительных продуктах, основаны на титровании азотнокислым серебром (по Мору или Фольгарду) либо нитратом закисной ртути. Титруют вытяжку вещества, полученную выщелачиванием золы или обугленной массы анализируемого объекта.

Имеются указания на возможность замены воды спиртом, который уменьшает переход в раствор белковых веществ, дающих осадки с азотнокислым серебром.

Нужно отметить, что при озолении, даже при добавлении щелочей, нитратов, перекиси натрия и применении особо устроенных тиглей (никелевых или стальных с завинчивающейся крышкой и отверстием для опускания раскаленной платиновой проволоки) существует непосредственная опасность улетучивания части хлора.

Опыты показали, что потери хлора, хотя в значительно меньшей степени, наблюдаются и при обугливания, то есть при неполном озолении массы вещества, поэтому целесообразно во всех тех случаях, когда это возможно, определять хлор пищевых продуктов непосредственно в водной вытяжке из вещества, без пред-

варительного обугливания или озоления. Этот способ требует меньшей затраты времени, он более прост и к тому же дает наиболее близкие к истинному содержанию соли результаты. К недостаткам его следует отнести затруднения при установлении конца титрования по Мору ввиду адсорбции соединений серебра белковыми веществами, особенно при анализе рыбных продуктов. При таких обстоятельствах титрование водной вытяжки можно проводить по способу Фольгарда или ртутно-азотному, которые дают лучшие результаты.

По последнему способу азотнокислую вытяжку продукта, содержащую около 1% азотной кислоты, титруют раствором азотнокислой ртути в присутствии нитропрусида натрия как индикатора.

Имеется довольно быстрый и точный метод определения хлора в органических веществах. По этому методу 1 г вещества осторожно сплавляют с 12 г калийной селитры (после добавления двух капель 0,1н. щелочи). Процесс сплавления продолжается 5—7 мин, образующийся прозрачный и бесцветный сплав легко растворяется в горячей воде. В полученном растворе хлор определяют по Мору.

Аналогичный метод применяется и при исследовании консервов. Для рыбных и мясных консервов получают хорошие результаты и при несколько иных условиях: навеску увеличивают до 2 г (уменьшается возможная погрешность), а количество селитры уменьшают до 8 г (в 3 раза); вместо платиновой чашки можно применять фарфоровый тигель. Время исследования 15—20 мин.

Последняя модификация разработана и проверена нами в лаборатории химико-технологического контроля ОТИПХП.

Определение содержания поваренной соли можно производить также полярографическим методом и по методу В. С. Грживо электрометрическим титрованием [54, 1960, № 9].

### Определение соли по Мору

В рыбных и овощных консервах соль определяют титрованием водной вытяжки по Мору.

К полученному после определения общей кислотности нейтрализованному раствору приливают 1 мл 10%-ного раствора хромовокислого калия и титруют 0,05н. раствором азотнокислого серебра.

Если определение соли в рыбных и мясных консервах необходимо произвести независимо от определения общей кислотности, то можно применять проверенную нами следующую методику.

Техника определения. Около 10 г вещества взвешивают на теххимических весах с точностью до 0,01 г, растирают в небольшой фарфоровой ступке с песком (5 г), свободным

от хлора, и с 2—3 *мл* дистиллированной воды до получения однородной кашицы. Из ступки массу переносят при помощи горячей дистиллированной воды через воронку с широким концом в мерную колбу емкостью 200 *мл*, доливают до  $\frac{2}{3}$  объема колбы горячей дистиллированной водой и погружают на 10—15 *мин* в нагретую до кипения баню для того, чтобы свертывающиеся белки сбились в комки. Затем колбу охлаждают, доводят уровень содержимого до метки и фильтруют через складчатый фильтр; в фильтрате определяют количество хлора.

Титрование по Мору следует проводить при комнатной температуре, так как повышение температуры, увеличивая растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , уменьшает чувствительность индикатора.

Реакция среды должна быть нейтральной, так как и кислая и щелочная среда приводит к преувеличенным результатам. Это объясняется тем, что образующийся в конце титрования окрашенный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  растворим в кислотах, а большая концентрация гидроксильных ионов дает плохо растворимый гидрат окиси серебра ( $\text{AgOH}$ ), выпадающий в осадок раньше хромата серебра. Поэтому рН раствора рекомендуется брать от 7 до 10,5; в присутствии аммонийных солей рН должен находиться между 6,5—7,2.

Нейтрализовать кислую вытяжку следует бурой или бикарбонатом, но не содой, так как присутствие ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  вызывает образование плохо растворимого  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Количество индикатора также играет важную роль при титровании, так как изменение концентрации ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  в растворе отражается на своевременном выпадении  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Учитывая все приведенные замечания, отмеривают точно от 25 до 50 *мл* фильтрата, нейтрализуют бикарбонатом или уксусной кислотой (можно щелочью в присутствии фенолфталеина), прибавляют 1—2 *мл* 5%-ного раствора хромата калия ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) и, непрерывно взбалтывая, титруют 0,05н. раствором  $\text{AgNO}_3$  до появления общего красноватого окрашивания осадка; 1 *мл* 0,1н. раствора  $\text{AgNO}_3$  соответствует 0,00585 *г*  $\text{NaCl}$ , откуда количество  $\text{NaCl}$  находим из формулы:

$$x = \frac{N \cdot 0,00585R \cdot 100}{a},$$

где:  $x$ — процентное содержание  $\text{NaCl}$ ;

$N$ — число миллилитров 0,1н. раствора  $\text{AgNO}_3$ , затраченных на соединение с  $\text{NaCl}$ ;

$R$ — коэффициент разбавления навески;

$a$ — навеска вещества в *г*.

Для продуктов, сообщающих вытяжке интенсивную окраску, затрудняющую титрование раствором  $\text{AgNO}_3$ , рекомендуется отмеривать в тигель навеску в 10 *г*, подсушивать ее на водяной ба-

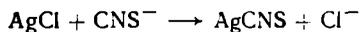
не, а затем подвергать осторожному обугливанию до момента, когда содержимое тигля легко распадается от надавливания стеклянной палочкой. Затем содержимое тигля количественно переносят в стакан емкостью 300—400 мл, смывая тигель несколько раз дистиллированной водой.

Жидкость в стакане осторожно при помешивании нагревают до кипения и после остывания переводят в мерную колбу емкостью 250 мл. Прибавляют к жидкости 3—5 капель фенолфталеина, нейтрализуют ее раствором щелочи и доводят дистиллированной водой до метки. После тщательного перемешивания переносят пипеткой 50 мл жидкости в коническую колбу, приливают 1 мл 10%-ного раствора  $K_2CrO_4$  и титруют 0,05н. раствором  $AgNO_3$ .

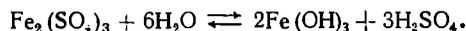
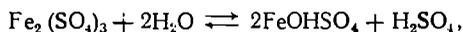
### Определение хлора по Фольгарду

Сущность метода заключается в том, что к раствору хлорида прибавляют избыток раствора азотнокислого серебра и проводят обратное титрование его роданистым аммонием. Конец реакции между  $AgNO_3$  и  $NH_4CNS$  определяют с помощью индикатора — окисной соли железа. Обычно применяют водный раствор железо-аммонийных квасцов.

Как только из раствора уйдут все ионы  $Ag^+$ , вновь прибавленная капля  $NH_4CNS$  прореагирует с ионом  $Fe^{3+}$  и раствор окрасится в красный цвет вследствие образования недиссоциированного  $Fe(CNS)_3$ . С целью уменьшения его диссоциации следует ввести в раствор избыток ионов окисного железа, то есть надо получить насыщенный раствор квасцов. Если не соблюдать правильных условий при титровании, то может получиться ошибка (завышенные результаты) вследствие того, что родан-ионы взаимодействуют с осадком хлористого серебра, освобождая снова ион хлора, согласно уравнению:



Эту ошибку устраняют прибавлением эфира или другого, не смеивающегося с водой, органического растворителя (амилового или изобутилового спирта); в этих условиях хлористое серебро свертывается на границе двух жидкостей и почти не реагирует с родан-ионом. Кроме того, часто раствор железо-аммонийных квасцов бывает окрашен в желто-бурый цвет, так как при гидролизе образуются из окисной соли железа окрашенные основные соли и коллоидный гидрат окиси железа



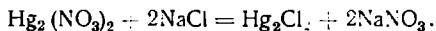
Прибавление азотной кислоты препятствует гидролизу окисной соли железа.

Техника определения. 50—100 мл вытяжки подкисляют 10 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:2), прибавляют строго отмеренное количество 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  (25—50 мл) и сильно взбалтывают. Взбалтывание необходимо для того, чтобы освободить ионы серебра, которые адсорбируются образующимся осадком роданида. После этого прибавляют эфир до получения двух слоев и содержимое снова взбалтывают. Затем приливают 5 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и, в случае необходимости, еще азотной кислоты до тех пор, пока не исчезнет бурая окраска основных солей железа, далее титруют 0,1н. раствором  $\text{NH}_4\text{CNS}$  или  $\text{KCNS}$ . В конце титрования, когда начинает появляться быстро исчезающее красное окрашивание, раствор нельзя сильно взбалтывать; титрование считают законченным, если капля роданида дает общее окрашивание раствора, не исчезающее при легком покачивании сосуда.

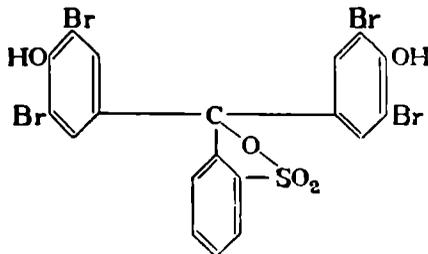
Вычитая из объема прибавленного 0,1н. раствора  $\text{AgNO}_3$  объем роданида, израсходованный на титрование избытка азотно-кислого серебра, получают число миллилитров азотнокислого серебра, связавшихся с хлором. Умножая их на титр  $\text{NaCl}$ —5,85 мг или титр  $\text{Cl}$ —3,55 мг, находят содержание соли или хлора в граммах в оттитрованном объеме вытяжки, которое умножают на коэффициент разбавления и вычисляют процентное содержание по отношению к навеске.

### Меркурометрический метод

Этот метод разработал Вечер [84, 1947, № 6] для анализа консервов. Растворы хлоридов, в частности поваренной соли, реагируя с раствором нитрата закисной ртути, образуют светло-серый нерастворимый осадок однохлористой ртути (каломели) по следующему уравнению:



При количественном объемно-аналитическом определении хлоридов по этому методу применяется адсорбционный индикатор — бромфеноловый синий (тетрабромфенолсульфонфталеин).



Бромфеноловый синий

Действие индикатора основано на том, что всякие осадки имеют склонность адсорбировать те ионы, из которых они состоят. Вследствие этого в момент достижения эквивалентной точки часть избытка  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  адсорбируется твердыми частицами каломели. Нитрат-ионы, однако, не очень прочно удерживаются осадком и вытесняются анионами бромфенолового синего, которые изменяют цвет поверхности осадка  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  на сиреневый что указывает на конец титрования. При титровании колбу с осадком каломели необходимо энергично взбалтывать, чтобы адсорбированные ионы хлора перешли в раствор и, прореагировав с ионами ртути, полностью перешли в осадок каломели.

В первый период титрования, пока в растворе находится большой избыток хлор-ионов, осадок, адсорбируя эти ионы, имеет отрицательный заряд и отталкивает анионы красителя — бромфенолового синего. Когда к концу титрования адсорбируются ионы ртути, знак заряда меняется и осадок становится способным адсорбировать ионы индикатора.

Изменение окраски осадка каломели от ионов бромфенолового синего наступает только в точке эквивалентности, и видимость окраски лучше заметна при большой поверхности осадка. Прибавление перед титрованием нитрата свинца способствует лучшей коагуляции и увеличению поверхности каломели и в то же время задерживает коагуляцию осадка до достижения конечной точки титрования. В очень разбавленных растворах заметить окраску осадка очень трудно.

Необходимо отметить также, что большое количество нейтральных солей может вызвать коагуляцию осадка задолго до конечной точки реакции.

Титрование не следует производить на прямом солнечном свете, ибо окрашенные осадки чувствительны к свету и могут под его влиянием изменять свой цвет.

Техника определения. Измельченную навеску в 10—25 г (в зависимости от первоначального содержания соли) переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, добавляют до половины объема дистиллированную воду, взбалтывают и оставляют на 15—20 мин. Объем колбы доводят водой до метки и фильтруют через вату. К 10 мл фильтрата, отмеренного пипеткой, приливают 1 мл 10%-ного раствора азотнокислого свинца и после взбалтывания добавляют 6—8 капель индикатора — бромфенолового синего. Далее полученную смесь титруют 0,1н. раствором азотнокислой закисной ртути, при этом окраска будет изменяться от мутно-зеленоватого через светло-серый к сиреневому цвету.

Расчет производят по формуле:

$$x = \frac{HK \cdot 0,005846 \cdot 100 p}{a},$$

где:  $x$  — содержание хлоридов в исследуемом продукте в %;

- $H$  — число миллилитров раствора азотнокислой закисной ртути, пошедшей на титрование 10 мл фильтрата;  
 $K$  — коэффициент поправки для раствора азотнокислой закисной ртути;  
 $p$  — разведение;  
 $a$  — навеска вещества;  
0,005846 — титр 0,1н. раствора азотнокислой закисной ртути, выраженный по хлористому натрию.

**Приготовление реактивов.** 1. 0,1н. раствор азотнокислой закисной ртути. Растворяют около 30 г азотнокислой закисной ртути в 1 л 0,05н. раствора азотной кислоты. Азотная кислота делает раствор более стойким и предупреждает гидролиз соли. Титр устанавливают по навеске хлористого натрия с добавлением к титруемому раствору хлорида 1 мл 10%-ного раствора азотнокислого свинца и 6—8 капель индикатора — бромфенолового синего.

Азотнокислую закисную ртуть можно приготовить следующим образом. Смесь 1 части металлической ртути с 1,5 частями 25%-ной азотной кислоты ставят на несколько дней в холодное место. Через некоторое время на поверхности ртути выделяются белые кристаллы азотнокислой закисной ртути. Выделившиеся кристаллы собирают и высушивают при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги.

2. Индикатор — бромфеноловый синий (0,1%-ный раствор щелочной соли) В мерной колбе на 100 мл растворяют 100 мг индикатора, добавляют 1,5 мл 0,1н. раствора едкого натра и содержимое доводят водой до метки.

3. Азотнокислый свинец (10%-ный раствор). 10 г реактива растворяют в 90 мл воды.

При проверке данного метода Всесоюзным научно-исследовательским институтом консервной промышленности и сравнении со стандартным аргентометрическим методом установлена хорошая сходимость результатов, точность и воспроизводимость аналитических данных.

### Расчетные упражнения

1. При определении количества соли в консервах навеска в 25 г была доведена до 250 мл; на титрование 20 мл вытяжки израсходовано 5 мл раствора азотнокислого серебра, 1 мл которого соответствует 0,0025 г хлора. Каково содержание соли в консервах?

Ответ: 1,03%.

2. Из 20 г консервов приготовлено 500 мл вытяжки. На титрование 50 мл вытяжки пошло 7,2 мл азотнокислого серебра, титр которого 0,0154 г. Каково содержание соли в консервах?

Ответ: 1,9%.

3. При определении соли по методу Фольгарда навеска в 20 г консервов разбавлена до 200 мл. К 50 мл вытяжки прибавлено 50 мл 0,05 н. раствора азотнокислого серебра ( $K=0,9800$ ), на обратное титрование израсходовано 22,1 мл роданистого аммония, 1 мл которого соответствует 0,024 г хлористого натрия. Рассчитать содержание соли в консервах.

О т в е т: 3,6%.

4. При определении соли меркурометрическим методом 25 г консервов после растворения соли разбавили до 250 мл. На титрование 10 мл раствора израсходовано 3,4 мл 0,1 н. раствора азотнокислой закисной ртути ( $K=1,0062$ ). Определить содержание соли в консервах.

О т в е т: 1,99%.

---

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОВ

Различные углеводы (глюкоза, фруктоза, сахароза, крахмал, клетчатка, пентозаны, пектин и др.) являются главной составной частью большинства продуктов растительного происхождения, а некоторые из них входят в состав животных продуктов. Поэтому при оценке качества пищевых продуктов количественное определение углеводов крайне необходимо.

Общее количество сахаров в пастеризованных варенье и джеме должно быть не менее 60%, в непастеризованных — не менее 65%, во фруктово-ягодном повидле — не менее 60%, в купажированных или с сахаром фруктовых и ягодных соках — не менее 8%.

Так как для гидролиза отдельных групп углеводов требуются различные условия и поскольку они по-разному относятся к растворителям, в частности к воде (холодной и горячей), методы разделения отдельных групп углеводов и их количественного определения должны отражать эту специфику свойств. Исследование большей частью ограничивается определением следующих количественных показателей: редуцирующих сахаров (глюкозы, фруктозы и др.), нередуцирующих сахаров (главным образом, сахарозы), крахмала, клетчатки, пектина, пентозанов.

Первую и вторую группу сахаров определяют в двух пробах одной и той же водной вытяжки, причем вторую пробу до анализа подвергают инверсии. По разности между общим количеством сахаров, полученных при анализе второй пробы, и количеством редуцирующих сахаров, рассчитывают содержание в продукте нередуцирующих сахаров.

Для определения сахаров существуют физические, физико-химические и химические методы.

Важнейший физический метод основан на способности сахаров отклонять плоскость поляризации. Он применяется, главным образом, для определения какого-либо одного сахара в отсутствии других оптически активных веществ. Определение проводится в специальных приборах — поляриметрах [83].

Физико-химические (электрометрические) методы основаны на окислении сахаров и определении эквивалентной точки при помощи потенциометра по резкому изменению окисли-

тельно-восстановительного потенциала либо на электрохимическом восстановлении альдегидных или кетонных групп сахаров и полярографическом исследовании раствора [28]. Добавление к растворам глюкозы незначительного количества фруктозы полностью снимает волну глюкозы. Присутствие сахарозы также не мешает полярографированию фруктозы. Таким образом, в вытяжке из сладкой консервной продукции (повидло, варенье, джем и др.) можно полярографическим методом определять содержание фруктозы и сахарозы по фруктозе до и после инверсии. К этой группе методов относится также фотометрический метод определения окиси меди при помощи фотоэлемента.

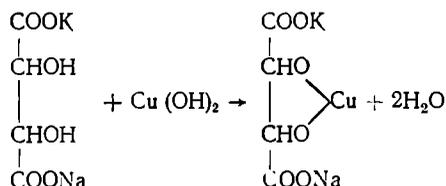
В настоящее время для общего и отдельного определения сахаров применяют также метод хроматографии на бумаге [10].

В контроле консервного производства применяются при определении углеводов рефрактометрический и различные химические методы.

Основные химические методы определения сахаров основаны на наличии в сахарах карбонильной группы, обуславливающей их способность окисляться в щелочной среде различными реагентами; окисями тяжелых металлов (меди, ртути), красной кровяной солью —  $K_3[Fe(CN)_6]$  и йодом. Окисляющие сахар реагенты, естественно, при этом восстанавливаются. Из этих методов наибольшее распространение получили различные модификации, основанные на окисляющем действии фелинговой жидкости.

Фелингову жидкость готовят сливанием одинаковых объемов растворов № 1 (медный купорос) и № 2 (щелочной раствор сегнетовой соли — виннокислый калий-натрий), причем концентрации растворов, в зависимости от способа, бывают различными.

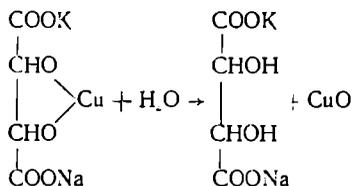
Образующийся в момент сливания жидкостей голубой осадок гидрата окиси меди ( $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$ ) быстро исчезает с образованием темно-синего раствора комплексного соединения окиси меди с сегнетовой солью. Последняя реакция проходит по такому уравнению:



Таким образом, при прибавлении сегнетовой соли гидрат окиси меди переводится в растворимое состояние в виде комплексного соединения.

При взаимодействии сахаров с фелинговой жидкостью происходит восстановление окиси меди до закиси ( $2CuO = Cu_2O + O$ ) и окисление сахаров за счет выделяющегося при этом кислорода.

Окись меди образуется постепенно; по мере раскисления получается новое количество ее в результате обратного разложения комплексного соединения с сегнетовой солью при нагревании в присутствии восстанавливающих сахаров:



Синий цвет раствора над красным осадком закиси меди указывает на избыток фелинговой жидкости и, следовательно, на полное окисление сахаров в данных экспериментальных условиях.

На основании результатов количественного определения образовавшейся закиси меди рассчитывается количество редуцирующих сахаров в исследуемом объекте.

*Примечание.* При этой реакции восстановления меди иногда вместо характерного красного осадка закиси меди образуются осадки желтого и красно-желтого цвета, иногда появление осадка не наблюдается, а жидкость окрашивается в грязновато-зеленый цвет.

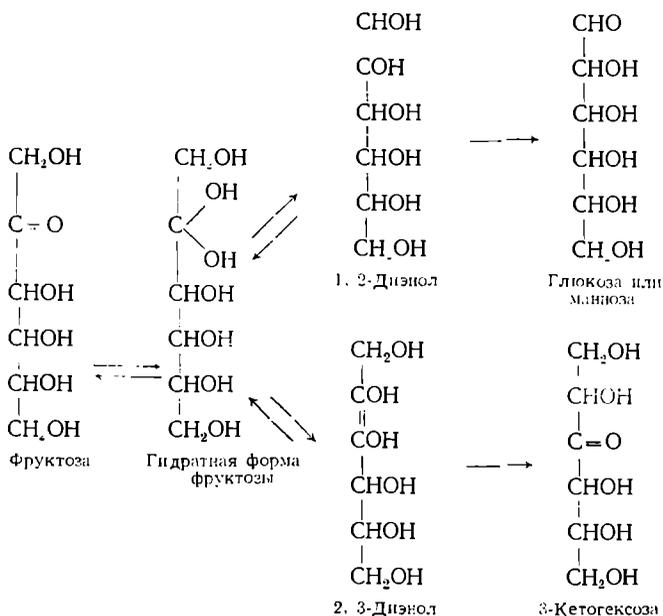
Исследования показали, что закись меди, в зависимости от своего физико-химического состояния (степени дисперсности), может давать либо осадки разных оттенков, либо коллоидальные цветные растворы. Появлению закиси меди в необычной форме способствует наличие в исследуемом растворе защитных гидрофильных коллоидов.

Окисление сахаров фелинговой жидкостью проходит многообразно. Среди продуктов окисления могут быть гексоновые, пентоновые, тетроновые кислоты, глицериновая, гликолевая, щавелевая и муравьиная кислоты.

Сложный процесс окисления сахаров фелинговой жидкостью объясняется тем, что уже под влиянием только одной щелочи (даже в отсутствии окислителей) сахара претерпевают ряд химических превращений, а в дальнейшем получаемые многочисленные продукты превращения сахаров окисляются окисью меди.

Под влиянием щелочи сахара частично переходят в свои изомеры (например, глюкоза в маннозу), причем альдозы дают не только стереоизомерные формы, но и ряд кетосахаров (глюкоза дает фруктозу, 3-кетогексозу и пр.).

Кроме того, под влиянием крепких щелочей сахара образуют ряд сахариновых кислот, которые представляют собой полиоксикислоты с одной карбоксильной группой и одним атомом углерода, свободным от спиртовой группы. Приводим пример таких превращений.



Взаимопревращения различных сахаров объясняются образованием промежуточных энольных форм за счет внутренней перегруппировки атомов водорода или спиртовых групп у соседних атомов углерода. Эти нестойкие энолы при дальнейшей перегруппировке атомов или групп дают новые сахара или сахариновые кислоты. По расчетам Нефа, в щелочном растворе одной какой-либо гексозы в состоянии равновесия теоретически возможно образование не менее 113 различных соединений.

Указанные моменты удовлетворительно объясняют существующее многообразие продуктов, получаемых при окислительном действии фелинговой жидкости на сахара; картина осложняется еще и тем, что в щелочном растворе окисляющим образом действует и кислород воздуха. Кроме того, усложняющим является то обстоятельство, что сама фелингова жидкость при нагревании выделяет некоторое количество закиси меди (саморедукция). Эта сложность окислительного процесса, со своей стороны, обосновывает отсутствие полной пропорциональности между количеством окислившегося сахара и количеством образовавшейся закиси меди. Таким образом, ввиду отсутствия стехиометрических соотношений при определении сахаров необходимо пользоваться специально составленными по эмпирическим данным таблицами, по которым, определив количество закиси меди, находят соответствующее ему количество сахара.

Далее необходимо отметить, что количество кислорода, израсходованного на окисление (в среднем уходит 2—2,5 атома кисло-

рода на 1 молекулу сахара), и, следовательно, количество образовавшейся закиси меди зависит не только от абсолютного количества сахара в исследуемом растворе, но и от природы его, концентрации, продолжительности и температуры нагревания, щелочности реактива и других факторов.

При одном и том же количестве сахара, но при различных концентрациях, применяемых для анализа растворов, либо различной продолжительности нагревания или других незначительных изменениях условий опыта количества образовавшейся закиси меди будут в параллельных анализах несколько отличаться. Возможно и обратное — получение одного и того же количества сахара в результате анализа двух различных образцов. Ввиду этого при пользовании таблицами какого-либо автора необходимо строго придерживаться всех условий его метода. Малейшие отклонения, несомненно, приведут к получению иногда резко искаженных результатов.

Различные методы определения сахаров, основанные на восстановлении окиси меди, отличаются одни от другого концентрациями и составом реактивов. Так, сегнетова соль может быть заменена другими реагентами, дающими растворимые комплексы с окисью меди, например лимонной кислотой или предлагаемым в последнее время глицерином. Кроме того, отдельные методы отличаются способами количественного определения закиси меди. Количество закиси меди можно определять методами весового и объемного анализов.

При весовых определениях необходимо восстанавливать закись до металлической меди либо окислять ее до окиси, так как непосредственное взвешивание закиси меди невозможно ввиду ее нестойкости. Закись меди на холоду частично переводится в окись уже кислородом воздуха. Из-за сложности (а главное, длительности) весовые способы определения закиси меди применяются лишь в исключительных случаях, когда требуется особая точность.

В последнее время В. Абловым и Д. Батырем [34] предложен новый метод прямого титрования восстанавливающих сахаров щелочным раствором медного комплексного соединения триоксиглутаровой кислоты. Авторами установлено, что в отличие от других методов окисления сахаров окисью меди (жидкость Фелинга и др.) при их методе наблюдается обратная пропорциональность между объемом раствора, пошедшего на титрование, и его концентрацией. Метод заслуживает безусловного внимания и целесообразно проверить его применимость в контроле консервного производства.

Из объемных методов определения сахаров остановимся подробнее на тех, которые чаще всего применяются в лабораториях консервных заводов.

Кроме методов, основанных на окисляющем действии окиси

меди, приводим описание ферроцианидного метода, который также является стандартным.

До описания самих методов дадим описание способа приготовления вытяжки, анализ которой позволяет рассчитать содержание сахара в исследуемом объекте.

### Приготовление водной вытяжки при настаивании на холодной воде

Водная вытяжка, в которой хотят определить количество сахаров 1-й и 2-й групп, не должна содержать дубильных, красящих и белковых веществ, которые могут исказить результаты; все эти вещества удаляют, осаждая либо средним уксуснокислым свинцом, либо его основными солями.

Необходимо следить за тем, чтобы реакция вытяжки до и после прибавления свинцовой соли была нейтральной, так как щелочная реакция способствует образованию свинцовых сахароз, например фруктозы, а слабокислая может вызвать частичный гидролиз дисахаридов. Щелочная среда вредна еще и потому, что даже такое слабое основание, как свинцовый уксус, действует на сахара окисляюще и, следовательно, понижает результаты.

Поэтому после осаждения всех органических несахаров свинец удаляют из раствора при помощи сернокислого натрия  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COONa}$  или фосфорнокислого натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , образующего осадок  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .

При этом следует иметь в виду, что избыток образующегося уксуснокислого натрия может оказать вредное влияние на проводимую в дальнейшем инверсию дисахаридов. Общеизвестно, что расщепление сахарозы на глюкозу и фруктозу (инверсия) зависит от концентрации в растворе водородных ионов. Между тем уксуснокислый натрий, вступая в реакцию с соляной кислотой, прибавляемой для инвертирования, образует уксусную кислоту, гораздо менее диссоциированную, и мешает появлению достаточного количества ионов водорода



Инверсия может в этих условиях пройти не полностью, и результат анализа получится приуменьшенный. Следовательно, необходимо избегать избытка свинцовой соли.

Интенсивно окрашенные продукты (из вишни, черной смородины) осветляются уксуснокислым свинцом очень медленно — несколько часов. В ряде случаев необходимо прибегать к дополнительному осветлению раствора костяным углем или другим подходящим адсорбентом.

Для осветления можно применять смесь равных объемов  $\text{NaOH}$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в эквивалентных концентрациях. Взаимодействие

этих реактивов дает малорастворимую основную азотнокислую соль, которая осветляет исследуемые растворы в течение 5—10 мин. Точность этого метода осветления вполне приемлема.

Говоря о приготовлении водной вытяжки, следует отметить, что для некоторых продуктов (например, томат-пюре, томат-пасты, свинобобовых консервов) предварительное осветление вытяжки не обязательно, так как для них результаты определения сахаров в осветленной и неосветленной вытяжках почти совпадают. Однако необходимо дальнейшее изучение этого вопроса на широком ассортименте продукции для разных методов определения сахаров и разных способов осветления.

Чтобы приготовить водную вытяжку из продуктов, богатых жиром, из них сначала удаляют влагу высушиванием, а затем жир путем экстрагирования эфиром.

Осветление вытяжки основным уксуснокислым свинцом. Навеску средней пробы анализируемого продукта взвешивают на техномических весах, причем величина ее зависит от содержания в веществе сахара. При содержании сахара 10% навеска составляет около 50 г, при меньшей сахаристости продукта навеску увеличивают и при возрастании соответственно уменьшают.

По ГОСТу для повидла, джема и варенья навеску (7—8 г) взвешивают на техномических весах с точностью до 0,01 г. Величину навески устанавливают с таким расчетом, чтобы в конечном фильтрате концентрация сахара была в пределах 0,4—0,8%. Взятое количество продукта переносят без потерь в мерную колбу емкостью 250 мл (по ГОСТу емкость 500 мл) и заливают дистиллированной водой до  $\frac{2}{3}$  объема колбы.

Смесь хорошо перемешивают, вращая колбу, и определяют реакцию раствора по нейтральной лакмусовой бумажке.

В анализируемых объектах (в большинстве случаев плоды или овощи) консервного производства реакция чаще всего бывает кислой. В таких случаях жидкость нейтрализуют постепенным прибавлением 15%-ного раствора соды до pH 7, проверяя все время реакцию по лакмусу или универсальному индикатору. Колбу с содержимым нагревают на водяной бане при температуре 80°С (продукты, богатые крахмалом, обрабатывают на холоде) в течение 15 мин, часто взбалтывая.

К жидкости после охлаждения прибавляют 7 мл 30%-ного раствора нейтрального уксуснокислого свинца, хорошо перемешивают и дают отстояться 5 мин. Появление прозрачного раствора над осадком указывает на полноту осаждения. Тогда в эту же колбу добавляют из мерного цилиндра 18—20 мл насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и после взбалтывания дают осадку отстояться. При осаждении избытка уксуснокислого свинца фосфорнокислым натрием для отстаивания достаточно 10 мин., при осаждении сернокислым натрием, в случае мутности фильтра-

та, жидкость отстаивается в течение 24 ч. После проверки полноты осаждения колбу доливают до метки и после перемешивания через 1—2 мин фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухой стакан. Фильтрат служит для определения сахаров.

В случае появления мути при проверке полноты осаждения избытка свинца добавляют еще 8—10 мл одного из растворов солей натрия, содержащее колбу взбалтывают и снова проверяют на полноту осаждения избытка уксуснокислого свинца.

При пользовании универсальным индикатором на белую фарфоровую пластинку или в чашечку помещают по одной капле индикатора и анализируемого раствора и перемешивают чистой стеклянной палочкой. По образующейся окраске и таблице, приложенной к универсальному индикатору, судят о рН раствора.

Во многих случаях осветление лучше проходит при применении следующего метода. К нейтральному раствору приливают приготовленный свинцовый уксус до прекращения образования осадка (на навеску 50 г достаточно 10—15 мл) или столько же 10%-ного раствора уксуснокислого свинца, снова проверяют реакцию на лакмус и добавляют в случае надобности соду или уксусную кислоту, затем доводят уровень жидкости до метки, перемешивают и оставляют на 1—1,5 ч для настаивания, периодически взбалтывая. После этого жидкость фильтруют через сухой складчатый фильтр, отмеривают пипеткой или бюреткой 50—100 мл фильтрата в подходящую мерную колбу и приливают 15—20 мл насыщенного раствора сернокислого натрия для осаждения избытка свинца. Дав отстояться выпавшему осадку, проверяют полноту осаждения, осторожно прибавляют несколько капель раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют снова через сухой складчатый фильтр. Полученный фильтрат служит для непосредственного определения количества сахаров.

**Примечание.** Приготовление свинцового уксуса: 300 г уксуснокислого свинца смешивают с 50 г окиси свинца (глетта) и 50 мл воды, нагревают на водяной бане, пока масса не делается однородной (розового оттенка), прибавляют, все время перемешивая, 950 мл горячей воды, закрывают колбу и оставляют на 12 ч в теплом месте, затем фильтруют. Фильтрат хранят в хорошо закупоренной склянке.

Ускоренный метод осветления вытяжки основным нитратом свинца. Для осветления применяются растворы следующих концентраций: раствор А—32 г  $\text{NaOH}$  в 1 л воды и раствор Б—340 г соли  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в 1 л воды.

К 100 мл осветляемой вытяжки, приготовленной нагреванием 10 г исследуемого варенья или повидла с водой в мерной колбе емкостью 250 мл, прибавляют сначала немного раствора А (3—4 мл) и затем, после взбалтывания, равный или несколько больший, но не меньший (так как избыток едкого натра разрушает глюкозу) объем раствора Б. Если раствор не осветлится в течение 5—7 мин, приливают еще по 1—2 мл обоих растворов.

Для удаления избытка свинца к осветленному раствору, нагретому до 60°С, приливают 3—4 мл насыщенного раствора сернокислого натрия и оставляют при этой же температуре в течение 10 мин на водяной бане. В таких условиях образуются крупные кристаллы сернокислого свинца, легко задерживаемые фильтром при последующем фильтровании.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДУЦИРУЮЩИХ САХАРОВ

### Определение сахаров по методу Бертрана

Сущность метода заключается в следующем. Полученная при кипячении фелинговой жидкости с редуцирующим сахаром закись меди при растворении в сернокислом растворе окисного сульфата железа дает сернокислую медь и закисный сульфат железа; количество последнего определяется титрованием перманганатом. Рассчитав по затраченному перманганату количество закиси меди, находят по таблицам 11 и 12 соответствующее количество сахара.

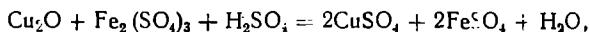
Техника определения. Точно отмеренные 20 мл нейтральной или слабокислой по лакмусу вытяжки, в которой должно содержаться от 10 до 100 мг сахара, вливают в коническую колбу емкостью 150—200 мл, куда приливают по 20 мл (можно из мерного цилиндра) фелинговых растворов № 1 и 2. Смесь нагревают до кипения (появления первых пузырьков) и кипятят 3 мин. Слишком сильно кипятить не рекомендуется, так как в результате испарения уменьшается объем жидкости и, следовательно, нарушается одно из стандартных условий метода — постоянство концентрации раствора.

После трехминутного кипячения колбу снимают с огня, ставят в наклонном положении в фарфоровую чашечку для лучшего оседания выпавшей закиси меди и сливают с осадка жидкость через трубку с асбестовым фильтром, вставленную в колбу Бунзена. Последняя соединена с водоструйным насосом (лучше через предохранительную склянку), так что декантация все время ведется при отсасывании.

Когда вся жидкость, находившаяся над осадком закиси меди, будет слита, к осадку приливают 5—10 мл предварительно прокипяченной (для освобождения от кислорода) горячей воды, дают осадку снова осесть, а воду сливают через фильтр. Эту операцию повторяют 2—3 раза, пока у промывной воды не исчезнет голубоватый оттенок. Во время декантации надо стараться, чтобы частички закиси меди не попадали на фильтр во избежание их окисления кислородом воздуха, по той же причине осадок все время должен находиться под слоем жидкости.

По окончании промывания фильтрат собранный в колбе для отсасывания, выливают и колбу тщательно ополаскивают дистил-

лированной водой. Промытый осадок в конической колбе обливают 10—20 мл раствора сернокислого окисного железа (раствор № 3). Закись меди окисляется за счет перехода окисной формы железа в закисную

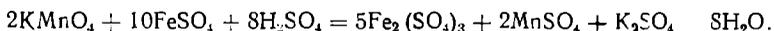


при этом образуется прозрачная светло-зеленая жидкость, которую сливают на тот же фильтр для растворения задержавшихся на нем частичек  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

При попадании на фильтр большого количества осадка закиси меди поверхность фильтра осторожно взмучивают тонкой стеклянной палочкой. Если при этом осадок не растворится, то можно прилить дополнительно 2—3 мл раствора окисного железа. Затем коническую колбочку промывают несколько раз дистиллированной водой и промывные воды пропускают через фильтр в колбу для отсасывания.

Фильтрат, содержащий в себе закисное сернокислое железо, ( $\text{FeSO}_4$ ), в количестве, эквивалентном бывшей раньше в осадке закиси меди, оттитровывается перманганатом до появления розовой окраски раствора.

Перманганат в кислой среде окисляет образовавшееся закисное железо в окисное по уравнению:



Умножая число израсходованных миллилитров перманганата на его титр, выраженный по меди, определяют число миллиграммов меди и по таблицам 11 и 12 (для глюкозы и инвертированного сахара) находят соответствующее количество сахара. Учитывая разведение, вычисляют содержание сахара в навеске, а затем выражают его в процентах.

Часто случается, что найденного числа миллиграммов меди в таблицах нет, но есть близкие к этому значению величины, несколько большие и несколько меньшие. Тогда прибегают к методу разностного интерполирования, допуская, что в пределах десятых долей миллиграмма существует прямая пропорциональность между количествами сахара и меди.

Предположим, что при определении инвертированного сахара найдено 85,3 мг меди. В табл. 12 находим самые близкие значения: это будет соответственно 84,8 и 86,5 мг меди, соответствующие 44 и 45 мг сахара. Очевидно, что искомое количество сахара, отвечающее 85,3 мг меди, будет больше 44 мг, но меньше 45 мг. Находим разность между полученным количеством меди и меньшим табличным:  $85,3 - 84,8 = 0,5$  мг. Чтобы найти количество сахара, приходящееся на это количество меди (0,5 мг), находим табличную разность между приведенными в таблице сосед-

Таблица 11

Определение глюкозы по Бертрану (в мг)

Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь
10	20,4	41	79,3	71	131,4
11	22,4	42	81,1	72	133,1
12	24,3	43	82,9	73	134,7
13	26,3	44	84,7	74	136,3
14	28,3	45	86,4	75	137,9
15	30,2	46	88,2	76	139,6
16	32,2	47	90,0	77	141,2
17	34,2	48	91,8	78	142,8
18	36,2	49	93,6	79	144,5
19	38,1	50	95,4	80	146,1
20	40,1	51	97,1	81	147,6
21	42,0	52	98,9	82	149,3
22	43,9	53	100,6	83	150,9
23	45,8	54	102,3	84	152,5
24	47,7	55	104,1	85	154,0
25	49,6	56	105,8	86	155,6
26	51,5	57	107,6	87	157,2
27	53,4	58	109,3	88	158,8
28	55,3	59	111,1	89	160,4
29	57,2	60	112,8	90	162,0
30	59,1	61	114,5	91	163,6
31	60,9	62	116,2	92	165,2
32	62,8	63	117,9	93	166,7
33	64,6	64	119,6	94	168,3
34	66,5	65	121,3	95	169,9
35	68,3	66	123,0	96	171,5
36	70,1	67	124,7	97	173,1
37	72,0	68	126,4	98	174,6
38	73,8	69	128,1	99	176,2
39	75,7	70	129,8	100	177,8
40	77,5				

ними значениями меди (86,5—84,8=1,7 мг). Этой разности (1,7), согласно табл. 12, соответствует 1 мг сахара (45—44). Отсюда

$$1,7 : 1 = 0,5 : x,$$

$$x = \frac{0,5}{1,7} = 0,3 \text{ мг.}$$

Далее, 84,8 мг меди соответствует 44 мг сахара, а 0,5 мг меди — 0,3 мг сахара, следовательно, 85,3 мг меди соответствует 44,3 мг сахара.

**Приготовление реактивов.** Раствор № 1. 40 г химически чистой сернокислой меди (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Таблица 12

## Определение инвертированного сахара по Бертрану (в мг)

Сахар	Медь	Сахар	Медь	Сахар	Медь	Сахар	Медь	Сахар	Медь
10	20,6	29	57,4	47	90,1	65	120,9	83	150,0
11	22,6	30	59,3	48	91,9	66	122,6	84	151,6
12	24,6	31	61,1	49	93,6	67	124,2	85	153,2
13	26,5	32	63,0	50	95,4	68	125,9	86	154,8
14	28,5	33	64,8	51	97,1	69	127,5	87	156,4
15	30,5	34	66,7	52	98,8	70	129,2	88	157,9
16	32,5	35	68,8	53	100,6	71	130,8	89	159,5
17	34,5	36	70,3	54	102,3	72	132,4	90	161,1
18	36,4	37	72,2	55	104,0	73	134,0	91	162,6
19	38,4	38	74,0	56	105,7	74	135,6	92	164,2
20	40,4	39	75,9	57	107,4	75	137,2	93	165,7
21	42,3	40	77,7	58	109,2	76	138,9	94	167,3
22	44,2	41	79,5	59	110,0	77	140,5	95	168,8
23	46,1	42	81,2	60	112,6	78	142,1	96	170,3
24	48,0	43	83,0	61	114,3	79	143,7	97	171,9
25	49,8	44	84,8	62	115,9	80	145,3	98	173,4
26	51,7	45	86,5	63	117,6	81	146,9	99	175,0
27	53,6	46	88,3	64	119,2	82	148,5	100	176,5
28	55,5								

Раствор № 2. 200 г сегнетовой соли и 150 г NaOH растворяют в 1 л дистиллированной воды. Отдельно растворяют сегнетовую соль в 500—600 мл воды, фильтруют и вливают раствор щелочи, доводя общий объем до 1 л. Оба раствора (№ 1 и 2) хранят отдельно; фелингову жидкость получают, смешивая равные объемы их только при самом производстве анализа.

Раствор № 3. 50 г  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и 200 г серной кислоты растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Сернокислое железо заменяют иногда железо-аммонийными квасцами  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . К 250 мл насыщенного на холоде и профильтрованного раствора квасцов приливают 25 мл серной кислоты (удельный вес 1,84) и доводят объем до 1 л. Раствор проверяют на отсутствие закисного железа при помощи перманганата: 1—2 капли приготовленного перманганата, прибавленные к 20 мл раствора, должны придать ему розовое окрашивание. Если раствор содержит закисное железо, то его окисляют перманганатом и пользуются этим раствором.

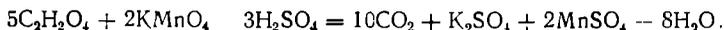
Раствор № 4. Растворяют 5 г  $\text{KMnO}_4$  в 1 л дистиллированной воды.

Полученный раствор оставляют на несколько дней, а затем по Бертрану устанавливают его титр: при помощи щавелевой кислоты  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (молекулярный вес 126,05) или щавелевокислого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (молекулярный вес 142,1),

или щавелевокислого натрия, выражая титр в миллиграммах меди.

Для этого на аналитических весах отвешивают навеску — 0,2 г химически чистой щавелевой кислоты или 0,25 г щавелевокислого аммония, растворяют в стакане в 100 мл воды и прибавляют 10 мл серной кислоты (1:4), затем нагревают до 60—80° С и титруют приготовленным перманганатом. На навеску 0,2 г щавелевой кислоты должно расходоваться около 20 мл раствора перманганата. Вычисление титра перманганата по меди производят на основании приводимых ниже уравнений.

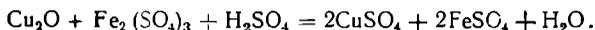
На окисление одной молекулы щавелевой кислоты расходуют один атом кислорода согласно уравнению:



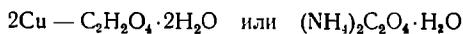
Из уравнения окисления закиси железа перманганатом



следует, что один атом кислорода окисляет два атома железа, а уравнение окисления закиси меди показывает, что двум частицам железа соответствуют две частицы меди



Следовательно, одной молекуле щавелевой кислоты соответствуют две частицы железа или, согласно уравнению окисления закиси меди, две частицы меди. На основании этого составляем соотношение:



$$2 \cdot 63,57 - 126,05 \text{ или } 142,1$$

$$x - 1$$

$$x = \frac{2 \cdot 63,57}{126,05} = 1,0086$$

или для щавелевокислого аммония

$$x = \frac{2 \cdot 63,57}{142,1} = 0,895.$$

Умножая взятую навеску щавелевой кислоты или щавелевокислого аммония на соответствующие коэффициенты (1,0086 или 0,895), находим количество меди, соответствующее объему перманганата, израсходованного на титрование навески. Разделив это количество на число миллилитров затраченного перманганата, получаем титр последнего по меди, то есть число миллиграммов меди, соответствующее 1 мл перманганата. Это число должно быть близко к 10 мг.

**Приготовление асбестового фильтра.** Трубка для фильтрования (рис. 30) должна иметь длину 15—16 см, диаметр верхней, широкой части — от 1,7 до 2 см, высоту этой части — 10 см. Внутренний диаметр суженной части трубки обычно бывает равен 5—7 мм, причем промежуточная часть трубки между широкой и узкой частями имеет грушеобразную форму.



Рис. 30.  
Трубки  
для  
филь-  
трования.

Фильтр готовят следующим образом. Отбирают немного длиноволокнистого асбеста и скатывают его в комочек<sup>1</sup>, диаметр которого должен быть несколько больше диаметра суженной части трубки. Комочек вкладывают в широкую часть трубки и прижимают его к отверстию; узкую часть трубки пропускают через пробку, которую вставляют в колбу Бунзена, соединенную с водоструйным насосом.

Насос приводят в действие и на шарик асбеста наливают небольшой слой взмученного в воде мелковолокнутого асбеста. Затем сверху помещают более плотные частички асбеста, осевшие на дно стакана, причем общая высота слоя над комочком должна быть около 1 см. Этот слой заливают еще 5—6 мм взмученного в воде коротковолокнистого асбеста, который заполняет поры в ранее положенном слое.

Необходимо следить, чтобы отсасывание проходило слабо и равномерно и чтобы поверхность получалась горизонтальной. Общая толщина слоя асбеста не должна превышать 1,5 см, фильтр не должен быть рыхлым и в то же время очень плотным во избежание затруднения фильтрования.

Если нет готового чистого мелковолокнутого асбеста, его готовят из пучка длиноволокнистого, разнимая на отдельные волокна или соскабливая их ножом. Полученную массу очищают от различных примесей, кипятят сначала с крепкой азотной кислотой, а потом с 20%-ным едким натром, промывают горячей водой, высушивают и прокаливают. Перед употреблением массу растирают в ступке с небольшим количеством воды.

Приготовленный асбестовый фильтр при осторожном обращении может быть использован для нескольких сот фильтрований.

### Определение редуцирующих сахаров йодометрическим методом

Этот метод отличается тем, что вместо фелинговой жидкости применяется менее щелочной реактив. Он не восстанавливается другими альдегидами, и, поэтому, является специфическим окисляющим средством для сахаров. Кроме того, благодаря

<sup>1</sup> Можно пользоваться в этом случае и стеклянной ватой.

меньшей щелочности этот раствор не разрушает сахаров при кипячении, как фелингова жидкость. Это дает возможность применять его при анализе веществ, содержащих продукты распада сахаров, например, после длительной инверсии или при определении инвертного сахара в присутствии большого количества сахарозы. В последнем случае при определении по Бертрону может получиться некоторая погрешность вследствие частичного гидролиза сахарозы, вызываемого фелинговой жидкостью.

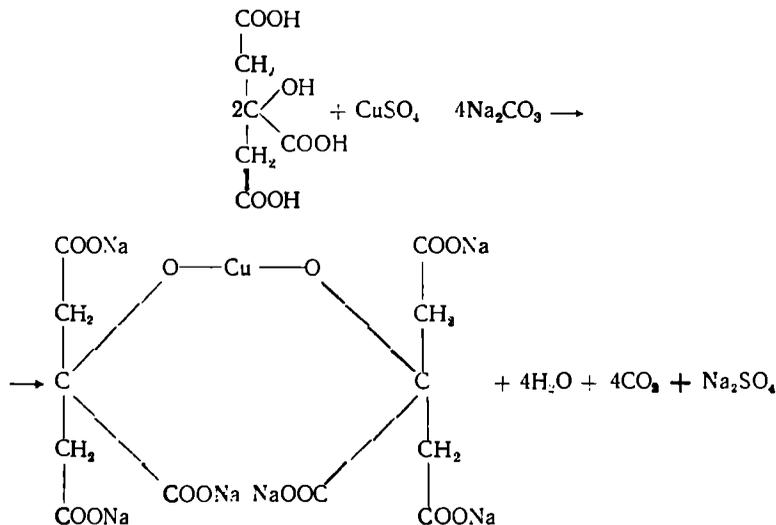
Отличие данного метода от метода Бертрона заключается еще в том, что в нем количество меди, соответствующее окисленному сахару, определяется йодометрически.

Состав реактива. 25 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , не содержащего железа, 50 г лимонной кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 388 г соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ); сернокислая медь растворяется в 100 мл воды, лимонная кислота — в 50 мл, сода — в 200—400 мл теплой дистиллированной воды.

Раствор лимонной кислоты вливают в раствор соды, к полученной смеси добавляют раствор сернокислой меди, смесь охлаждают и доводят объем до 1 л дистиллированной водой.

Полученная жидкость должна быть прозрачной; если она получается мутной, то ее фильтруют или декантируют после отстаивания.

Лимонная кислота играет ту же роль, что сегнетова соль в фелинговой жидкости; она дает растворимое медное комплексное соединение, являющееся в дальнейшем источником окиси меди. Количество лимонной кислоты, необходимое для образования комплексного соединения с медной солью, берется в небольшом избытке против уравнения



По расчету требуется 42 г лимонной кислоты, в действительности же, как указано, берется 50 г; сода в реактиве должна быть в значительном избытке; для нейтрализации 50 г лимонной кислоты нужно 102 г соды. Избыток, таким образом, составляет 286 г, то есть 1 грамм-молекулы соды или 2 грамм-эквивалента. Щелочность реактива, следовательно, 2н. по соде, но так как кристаллическая сода легко выветривается, то щелочность при приготвлении раствора соды из продаваемого препарата может получиться повышенной. Необходимо поэтому приготовленный раствор проверять, так как повышенная щелочность значительно увеличивает восстановительную способность сахаров.

Реактив проверяют следующим образом. 10 мл жидкости разбавляют в колбочке на 100 мл, смешивают раствор с 25 мл 0,1 н. HCl в открытой конической колбе, которую ставят на кипящую водяную баню на час для удаления углекислоты, выделяющейся при реакции нейтрализации, затем избыток кислоты оттитровывают 0,1 н. щелочью при индикаторе фенолфталеине. Если реактив точно двунормален по соде, то на нейтрализацию всей свободной щелочи, содержащейся в 10 мл разбавленного в 10 раз раствора, пошло бы 20 мл 0,1 н. кислоты; но так как при образовании комплексной лимоннокислой соли меди выделяется свободная серная кислота, которая нейтрализует часть соды, то обычно при обратном титровании 0,1 н. щелочи уходит только 6 мл, то есть связывается с содой только 19 мл 0,1 н. кислоты. При повышенной щелочности прибавляют определенное количество лимонной кислоты (по расчету).

Приготовленный реактив сохраняется очень долго; титр его по меди (установленный йодометрически) не изменяется, так как реактив не восстанавливается даже при кипячении.

Вследствие того, что реактив медленно воздействует на сахара, время кипячения необходимо было удлинить до 10 мин для того, чтобы получить достаточно постоянные результаты.

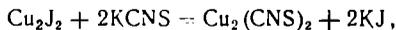
Так как при такой продолжительности кипячения объем жидкости может заметно уменьшиться, а при этом измениться концентрация исходного раствора, необходимо применять обратный холодильник. Концентрация сахара в испытуемой вытяжке для непосредственного использования (см. табл. 13) должна составлять 0,20—0,02%.

Техника определения. В коническую колбу емкостью 300 мл вливают пипеткой 25 мл приготовленного реактива, прибавляют точно измеренный объем анализируемой жидкости и доводят дистиллированной водой до 50 мл (если прибавлено меньше 25 мл испытуемого раствора). Смесь нагревают в течение 2—3 мин до кипения, соединяют сейчас же колбу с обратным холодильником (можно воздушным) и кипятят ровно 10 мин. Затем быстро охлаждают колбу водой и определяют йодометрически или избыток окиси меди, или выделившуюся закись меди.

**Определение окиси меди йодометрическим методом.** Окисная медь при взаимодействии с ионом йода из йодистого калия переходит в закисную форму ( $\text{Cu}_2\text{J}_2$ ), выделяя эквивалентное количество свободного йода, которое оттитровывается тиосульфатом натрия,



Для уменьшения расхода йодистого калия вводят одновременно роданистый калий или аммоний; образовавшаяся закисная йодистая медь вступает в реакцию по следующему уравнению:

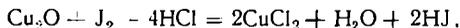


и освободившийся КJ снова вступает в реакцию с новым количеством соли окиси меди.

Техника определения. К охлажденному раствору прибавляют 5 мл 10%-ного раствора йодистого калия или 0,5 г сухой соли КJ, затем осторожно (во избежание сильного вспенивания), но все же возможно быстрее, вливают 20 мл 25%-ной соляной кислоты и 10 мл 20%-ного раствора роданистого калия. Смесь сильно взбалтывают и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

В отдельной пробе проводят определение количества окиси меди в 25 мл реактива. По разности между количеством миллилитров тиосульфата натрия, которое израсходовано на титрование контрольного и рабочего раствора, находят в табл. 13 соответствующее количество сахара.

**Определение закиси меди йодометрическим методом.** Реакция проходит по уравнению:



Непрореагировавший избыток йода оттитровывают тиосульфатом натрия и таким образом по разности устанавливают количество йода, пошедшего на окисление меди. Необходимыми условиями для количественного протекания реакции окисления меди являются некоторый избыток йода и слабокислая среда (рН 5).

Окислению меди способствует также присутствующая в растворе лимонная кислота, которая по мере появления двухвалентной меди выводит ее из реакции, образуя с ней комплексное соединение. Работу необходимо проводить так, чтобы окислитель (йод) подействовал на закисную медь до того, как она окислится под влиянием воздуха. Однако прибавлять йод к щелочной жидкости нельзя, так как при этом образуются йодноватистокислые соли, которые могут окислять продукты неполного окисления сахаров. Поэтому щелочную жидкость исследуемого раствора необходимо слегка нейтрализовать уксусной кислотой (до рН 8) и лишь после прибавления йода можно подкислить раствор соляной кислотой.

Техника определения. К охлажденному раствору при помощи измерительного цилиндра прибавляют 50 мл 0,4н. раствора уксусной кислоты, смесь перемешивают, прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора йода и после повторного перемешивания осторожно (по стенке колбы) приливают 55 мл 0,75 н. HCl, встряхивают, пока не растворится вся закисная медь, а затем оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до светло-зеленого цвета жидкости, прибавляют 1 мл крахмала и дотитровывают до перехода в светло-голубой цвет.

По количеству миллилитров тиосульфата натрия, соответствующего количеству йода, пошедшему на окисление меди, находят в табл. 13 количество сахара.

Таблица 13

Определение содержания сахара в 25 мл раствора при десятиминутном кипячении по йодометрическому методу

0,1 н. раствор тиосульфата натрия в мл	Глюкоза, фруктоза или инвертированный сахар в мг	Разность по таблице	0,1 н. раствор тиосульфата натрия в мл	Глюкоза, фруктоза или инвертированный сахар в мг	Разность по таблице
1	2,4	2,4	13	33,0	2,2
2	4,8	2,4	14	35,7	2,7
3	7,2	2,4	15	38,5	2,8
4	9,7	2,5	16	41,3	2,8
5	12,2	2,5	17	44,2	2,9
6	14,7	2,5	18	47,1	2,9
7	17,2	2,5	19	50,0	2,9
8	19,8	2,6	20	53,0	3,0
9	22,4	2,6	21	56,0	3,0
10	25,0	2,6	22	59,1	3,1
11	27,6	2,6	23	62,2	3,1
12	30,8	3,2			

Стандартный метод определения редуцирующих сахаров

По этому методу определяют объем исследуемого раствора, необходимый для полного восстановления 100 мл фелинговой жидкости, а затем по специально составленной табл. 14 находят, сколько редуцирующего сахара содержится в 10 мл этого раствора. Очевидно, что чем больше будет концентрация испытуемой вытяжки, тем меньший объем ее пойдет на обесцвечивание фелинговой жидкости.

Однако здесь возможен случай, о котором упоминалось выше, когда из-за несоблюдения хотя бы одного из стандартных условий одно и то же количество закиси меди (при данном методе оно будет всегда постоянным) может отвечать несколько отличающимся количествам сахара.

Таблица 14

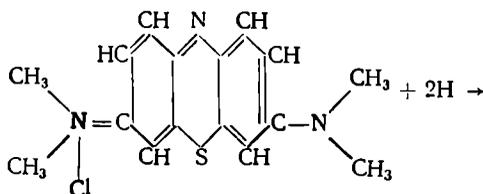
Определение содержания сахара по стандартному методу

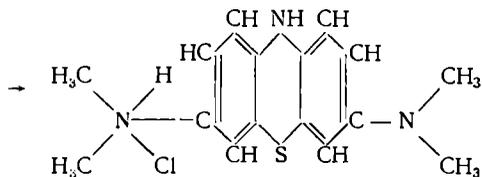
Испытуемый раствор в мл	Число миллиграммов инвертированного сахара в 100 мл раствора	Испытуемый раствор в мл	Число миллиграммов инвертированного сахара в 100 мл раствора	Испытуемый раствор в мл	Число миллиграммов инвертированного сахара в 100 мл раствора
15,0	336,0	27,0	190,4	39,0	133,0
15,5	326,0	27,5	187,05	39,5	132,5
16,0	316,0	28,0	183,7	40,0	130,2
16,5	307,0	28,5	180,65	40,5	128,65
17,0	298,0	29,0	177,6	41,0	127,1
17,5	290,0	29,5	174,65	41,5	125,65
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	260,75	31,5	163,75	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	117,45
21,0	242,9	33,0	156,5	45,0	116,2
21,5	237,35	33,5	154,4	45,5	114,95
22,0	231,8	34,0	152,2	46,0	113,7
22,5	227,0	34,5	150,05	46,5	112,55
23,0	222,0	35,0	147,09	47,0	111,4
23,5	217,67	35,5	145,9	47,5	110,3
24,0	213,13	36,0	143,9	48,0	109,2
24,5	208,9	36,5	142,05	48,5	108,2
25,0	204,8	37,0	140,2	49,0	107,2
25,5	201,1	37,5	138,4	49,5	106,1
26,0	197,4	38,0	136,6	50,0	105,4
26,5	193,9	38,5	135,0		

Особенно важно придерживаться всегда одинакового времени взаимодействия сахара с фелинговой жидкостью при кипячении и титровании.

Чтобы удобнее было заметить момент полного восстановления фелинговой жидкости, в раствор в качестве индикатора прибавляют метиленовый синий, являющийся прекрасным акцептором водорода.

В кипящем щелочном растворе малейший избыток сахара в отсутствии окисной меди восстанавливает метиленовый синий в бесцветное лейкосоединение по такой схеме:





Лейкосоединение легко окисляется кислородом воздуха и снова переходит в окрашенную форму метиленового синего.

Техника определения. Исследуемую вытяжку наливают в бюретку, а 10 мл фелинговой жидкости (по 5 мл точно отмеренных растворов № 1 и 2) — в коническую колбу емкостью 100 мл.

Из бюретки в колбу переливают 15 мл вытяжки и примерно в течение 2 мин нагревают смесь на проволочной асбестированной сетке до кипения. Когда жидкость закипит, нагрев несколько ослабляют, прибавляют 5 капель метиленового синего и кипятят точно 2 мин. После этого над колбой устанавливают ранее приготовленную бюретку с испытуемым раствором и титруют, не прерывая кипячения до исчезновения синего окрашивания. Взмучиваемый при кипячении жидкости осадок окрашивает при этом всю смесь в красный цвет. Титровать нужно быстро, чтобы раствор в общей сложности кипел ровно 3 мин.

Это необходимое условие почти не выполнимо в том случае, когда концентрация сахара в испытуемом объекте совершенно неизвестна. Поэтому первое определение считают предварительным и проводят второе, точное титрование, при котором наливают в колбу до нагревания почти все необходимое количество сахаросодержащего раствора и оставляют для дотитровывания не более 1 мл.

Чтобы предохранить бюретку от ненужного нагревания парами жидкости, целесообразно снабдить ее дважды изогнутой под прямым углом стеклянной отводной трубкой. Лучше употреблять бюретки с зажимом, так как стеклянные краны при нагревании иногда перестают действовать. Конические колбы для анализа нужно выбирать с возможно более узкой шейкой, чтобы избежать окисляющего действия кислорода воздуха.

Бывают случаи, когда после прибавления метиленового синего не происходит синего окрашивания, причем взято не больше 15 мл исследуемого раствора; это указывает на то, что приготовленная вытяжка слишком концентрированная и ее надо разбавить. Удобнее всего пользоваться раствором с содержанием редуцирующих сахаров 0,2—0,25%. При меньшей концентрации сахара, особенно в присутствии сахарозы, точность метода снижается.

Следует также иметь в виду, что табл. 14 составлена для точно определенной концентрации раствора меди и описанных эмпирических условий анализа. Так как практически невозможно приготовить с достаточной точностью раствор сульфата меди тре-

буемой концентрации, необходимо специальным опытом устанавливать титр фелинговой жидкости. Обычно находят коэффициент поправки, на который нужно умножить число миллилитров раствора сахара, пошедшего на титрование, до пользования таблицей и вычисления содержания сахара.

**Приготовление реактивов.** Раствор № 1. 34,63 г химически чистого свежеперекристаллизованного  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 500 мл дистиллированной воды.

Раствор № 2. 173 г химически чистой сегнетовой соли растворяют в 350 мл дистиллированной воды; отдельно готовят раствор 50 г едкого натра в 100 мл воды; оба раствора смешивают и доводят общий объем до 500 мл.

Титр приготовленной фелинговой жидкости необходимо установить по точной навеске химически чистой глюкозы или сахарозы (инвертируя последнюю), и если он отличается от табличного, то найти коэффициент поправки.

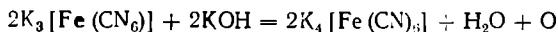
*Пример.* Навеска глюкозы в 0,2011 г растворяется в 100 мл дистиллированной воды. На восстановление 10 мл фелинговой жидкости израсходовано 25,6 мл приготовленного раствора глюкозы. По табл. 14 находим, что количество раствора, пошедшего на восстановление, должно составить 25,5 мл, следовательно, коэффициент будет

$$\frac{25,5}{25,6} = 0,996.$$

Раствор метиленового синего. Приготавливают 1%-ный раствор метиленового синего в дистиллированной воде, нерастворившиеся примеси отфильтровывают.

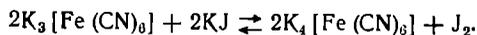
### Определение сахаров при помощи красной кровяной соли

Практическое значение имеют также методы, основанные на окислении сахаров в щелочном растворе железосинеродистым калием (красной кровяной солью). Последний при этом восстанавливается до железистосинеродистого калия (желтой кровяной соли) по такой схеме:

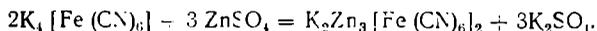


По данному методу количество железосинеродистого калия в контрольном опыте и оставшееся количество в анализируемом растворе определяются йодометрически в кислой среде. По разности устанавливают количество  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , пошедшее на окисление сахара, и по соответствующей таблице находят содержание сахаров в исследуемом растворе.

Железосинеродистый калий окисляет йодистый калий по уравнению:



Выделившийся йод, однако, может вновь окислять желтую кровяную соль и переводить ее в красную кровяную соль. Чтобы сделать реакцию необратимой и выделение йода количественным, необходимо вывести из реакции вновь образующийся железистосинеродистый калий. Эту задачу выполняет прибавляемая соль цинка, которая образует с  $K_4[Fe(CN)_6]$  осадок,



Первоначально данный метод был разработан для определения малых количеств (1—15 мг) глюкозы. Поскольку условия окисления фруктозы иные, а пищевые продукты содержат почти всегда смесь глюкозы и фруктозы, этот метод нуждался в специальной модификации для применения в анализе пищевых продуктов. Такая работа была проведена Лыновским и Срогисом [18]. Нижеприведенная методика проверена в лаборатории контроля производства ОТИПХП и дает незначительные отклонения относительно метода Бертрана при большой экономии времени.

**Техника определения.** В коническую колбу вливают 5—10 мл исследуемого раствора (около 0,5% сахара), добавляют 50 мл дистиллированной воды и 30 мл 0,1 н. щелочного раствора ферроцианида калия.

Полученную смесь выдерживают 20 мин на кипящей водяной бане при частом взбалтывании, быстро охлаждают, прибавляют к ней 24 мл второго реактива ( $ZnSO_4 + NaCl$ ) и 6 мл раствора йодистого калия. Затем, приоткрыв пробку, к смеси осторожно приливают 30 мл 9%-ной уксусной кислоты и через 1—2 мин титруют выделившийся йод тиосульфатом натрия в присутствии крахмала.

В момент приливания уксусной кислоты и выделения  $CO_2$  улетучивается некоторое количество йода, учтенное при составлении таблицы. Однако проводят контрольный опыт при тех же условиях, но без испытуемого раствора.

Разность между опытами дает количество ферроцианида калия, восстановленного инвертным сахаром; затем по табл. 15 находят содержание сахара в миллиграммах в исследуемом объеме раствора и пересчитывают найденное количество на процентное содержание.

**Применяемые реактивы.** 1. 0,1 н. раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$  готовят растворением 33 г  $K_3[Fe(CN)_6]$  в литровой колбе, содержащей 300 мл дистиллированной воды; после полного растворения ферроцианида калия в колбу добавляют 70 г  $Na_2CO_3$  и доливают содержимое до метки.

2. Раствор  $ZnSO_4$  и  $NaCl$  готовится растворением 120 г  $ZnSO_4$  (не содержащего железа) и 300 г  $NaCl$  в 1 л воды; растворение облегчается подогреванием.

3. 25%-ный раствор КJ (должен быть свежим, бесцветным).

Таблица 15

Определение содержания сахара при помощи красной кровяной соли (число миллилитров 0,1н. раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  и соответствующее им количество инвертного сахара)

Число мл 0,1 н. раствора $K_3[Fe(CN)_6]$	Десятые доли миллилитра								
	0	1	3	4	6	7	8	9	
0	—	—	—	—	1,35	1,62	1,89	2,16	2,43
1	2,70	2,97	3,24	3,51	3,78	4,05	4,32	4,59	4,86
2	5,40	5,67	5,94	6,21	6,48	6,75	7,02	7,29	7,56
3	8,10	8,37	8,64	8,91	9,18	9,45	9,72	9,99	10,26
4	10,80	11,07	11,34	11,61	11,88	12,16	12,44	12,72	13,00
5	13,56	13,84	14,12	14,40	14,68	14,96	15,24	15,52	15,80
6	16,36	16,64	16,92	17,20	17,48	17,76	18,04	18,32	18,60
7	19,16	19,44	19,72	20,00	20,28	20,56	20,84	21,12	21,40
8	21,95	22,24	22,52	22,80	23,08	23,36	23,64	23,92	24,20
9	24,76	25,04	25,32	25,60	25,88	26,16	26,44	26,72	27,00
10	27,56	27,84	28,12	28,40	28,68	28,96	29,24	29,52	29,80
11	30,36	30,64	30,92	31,20	31,48	31,76	32,04	32,32	32,60
12	33,16	33,44	33,72	34,00	34,28	34,56	34,84	35,12	35,40
13	35,95	36,24	36,52	36,80	37,08	37,36	37,64	37,92	38,20
14	38,76	39,04	39,32	39,60	39,88	40,16	40,44	40,72	41,00
15	41,57	41,86	42,15	42,44	42,73	43,02	43,31	43,60	43,89
16	44,47	44,76	45,05	45,34	45,63	45,92	46,21	46,50	46,79
17	47,37	47,66	47,95	48,24	48,53	48,82	49,11	49,40	49,69
18	50,27	50,56	50,85	51,14	51,43	51,72	52,01	52,30	52,59
19	53,17	53,46	53,75	54,04	54,33	54,62	54,91	55,20	55,49
20	56,07	56,36	56,65	56,94	57,23	57,52	57,81	58,10	58,39
21	58,97	59,26	59,55	59,84	60,13	60,42	60,71	61,00	61,29
22	64,87	65,16	65,45	65,74	66,03	66,32	66,61	66,90	67,19

4. 9%-ный раствор уксусной кислоты.

5. 0,1н. раствор тиосульфата натрия.

6. 1%-ный свежий раствор крахмала.

**Стандартный метод определения сахаров при помощи красной кровяной соли.** Сабуров и Коперина [53, 935, № 2—3] предложили применить для определения сахаров в плодах, овощах и продуктах их переработки ферроцианидный метод, разработанный для анализа крови. Этот метод зарекомендовал себя как достаточно точный и быстрый и является стандартным.

Щелочной раствор ферроцианида калия установленной концентрации оттитровывают испытуемым раствором сахара в присутствии метиленового синего в качестве индикатора.

Концентрация сахаров в испытуемом растворе должна быть не более 2 и не менее 0,1%.

Техника определения. Первое определение ориентировочно. В коническую колбу на 100 мл наливают 20 мл раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  и 5 мл раствора NaOH. Если концентрация сахара менее 0,25%, то отмеривают 10 мл раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  и 2,5 мл раствора NaOH. После прибавления 1 капли метиленового синего

смесь нагревают на сетке до кипения и кипящий раствор титруют испытуемым раствором.

Титрование проводят осторожно, по 1 капле через каждые несколько секунд, и заканчивают в момент исчезновения окраски метиленового синего.

При окончательном титровании к смеси  $K_3[Fe(CN)_6]$  и NaOH приливают из бюретки испытуемый раствор (на 0,2—0,3 мл меньше, чем израсходовано при ориентировочном опыте). Нагревают до кипения в течение 0,75—1 мин, кипятят 1 мин, прибавляют 1 каплю метиленового синего, уменьшают пламя горелки и дотитровывают из бюретки до исчезновения окраски.

Вычисление результатов определения производится по формуле:

$$x = \frac{K(20,12 + 0,035b)a}{b \cdot 10},$$

где:  $x$  — содержание сахара в %;

$b$  — объем добавленного при титровании раствора сахара;

$K$  — поправка приготовленного раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  по отношению к точно 1%-ному;

$a$  — фактор разведения.

Если отмеривают 10 мл красной кровяной соли, то формула расчета соответственно изменяется

$$x = \frac{K(10,06 + 0,0175b)a}{b \cdot 10}.$$

**Приготовление реактивов.** 1. 1%-ный раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Коэффициент поправки устанавливают йодометрическим методом. В склянку с притертой пробкой наливают 50 мл 1%-ного раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ , прибавляют 3 г KJ и 1,5 г не содержащего солей железа  $ZnSO_4$ . Затем смесь взбалтывают и титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия; 1 мл 0,1 н. раствора йода соответствует 0,0328606 г  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

При хранении в закупоренной склянке из темного стекла раствор длительное время не изменяет титра.

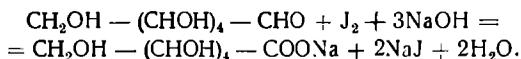
2. 2,5 н. раствор NaOH готовят из 45%-ного раствора NaOH. Образовавшейся мути дают осесть (в течение 10 дней) и из отстоявшегося раствора готовят точно 10%-ный раствор. Концентрацию раствора устанавливают титрованием HCl или  $H_2SO_4$  в присутствии индикатора метилового красного, для чего 10 мл 10%-ного раствора NaOH титруют 1 н. HCl или 1 н.  $H_2SO_4$  так, чтобы точно было израсходовано 25 мл 1 н. раствора кислоты. Если раствора кислоты идет несколько больше или меньше, то крепость раствора NaOH соответственно увеличивают или уменьшают.

3. Индикатор — метиленовый синий (1%-ный раствор).

### Йодометрический метод определения глюкозы

Йодометрическое титрование при определении сахаров применяется не только для установления количества окиси или закиси меди, но и для непосредственного определения альдосахаров.

Йод в щелочном растворе количественно окисляет альдосахара в соответствующие одноосновные кислоты, тогда как кетозы при этом не изменяются. Реакция протекает по уравнению:



Эта реакция, дающая возможность определить количество глюкозы в присутствии фруктозы, и положена в основу метода.

Большое влияние на результаты оказывает количественное соотношение реагирующих компонентов: йода, щелочи и сахара. Йода должно быть прибавлено по весу в 2—3 раза больше, чем требуется по уравнению, а раствора щелочи — в 1,5 раза больше по объему, чем раствора йода. Этот расчет можно произвести в том случае, если хотя бы приблизительно известно содержание глюкозы в исследуемом продукте.

Погрешность метода обуславливается тем, что йод может окислять песахара.

Техника определения. К 10 или 20 мл испытуемой вытяжки (содержащей не более 0,1 г глюкозы) прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора йода и при взбалтывании из бюретки прибавляют 35 мл 0,1 н. едкого натра. Смесь оставляют стоять 15 мин (при малых количествах глюкозы — до 20 мин), подкисляют разбавленной серной кислотой до слабокислой реакции и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. По окончании титрования целесообразно проверить полноту выделения йода, прибавляя дополнительно несколько миллилитров кислоты.

Из прибавленных 25 мл 0,1 н. раствора йода вычитают число миллилитров тиосульфата натрия, пошедшего на титрование и эквивалентного йоду, не вступившему в реакцию. Содержание глюкозы в растворе рассчитывают на основании того, что каждый прореагировавший миллилитр 0,1 н. раствора йода соответствует, согласно уравнению, 0,009 г глюкозы.

Зная общее количество восстанавливающих сахаров, по разности их находим содержание в продукте фруктозы.

Модификацией этого метода является метод предварительного разрушения альдоз и других восстанавливающих веществ при помощи щелочного раствора йода и последующего определения по Бертрану фруктозы, остающейся в этих условиях без изменения [33]. В ряде случаев этот метод дает более точные результаты.

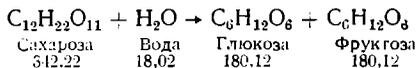
Если необходимо определить содержание сахара, находяще-

гося в очень малом количестве, следует пользоваться микрометодами. Сабуров и Коперина определяли микрометодами содержание сахаров в плодах и овощах. Подробные указания по этому вопросу можно найти в их работе [68].

Для раздельного определения сахарозы, глюкозы и фруктозы в присутствии патоки в плодово-ягодных кондитерских изделиях можно пользоваться методикой, проверенной Александровым и Салищевой [95].

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРЕДУЦИРУЮЩИХ САХАРОВ

Для определения количества нередуцирующих сахаров, из которых в продуктах консервной промышленности встречается, главным образом, сахароза, пользуются отдельной пробой той же вытяжки, которая служит для определения восстанавливающих сахаров. Эта проба подвергается инверсии в условиях, при которых другие полисахариды (кроме сахарозы) не гидролизуются. В полученном растворе после нейтрализации определяется общее количество редуцирующих сахаров как бывших в первоначальном продукте, так и вновь образовавшихся в результате инверсии. Разность между этим количеством и содержанием редуцирующих сахаров до инверсии дает количество редуцирующих сахаров, образовавшихся после инверсии сахарозы. Содержание сахарозы определяется на основе уравнения инверсии:



Из уравнения видно, что 0,95 г сахарозы образует 1 г инвертного сахара, то есть полученное по разности количество инвертного сахара после умножения на 0,95 указывает содержание сахарозы в анализируемом растворе.

Инверсию можно проводить разными способами.

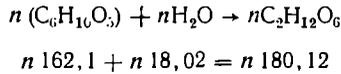
По стандартному методу гидролиз осуществляется следующим образом. К 50 мл фильтрата в мерной колбочке емкостью 100 мл прибавляют 5 мл соляной кислоты (удельный вес 1,19) и смесь нагревают при частом взбалтывании на водяной бане в течение 8 мин при температуре вытяжки 68—70°С. Затем смесь охлаждают в течение 2 мин до 20°С и нейтрализуют содой или 10—20%-ным раствором NaOH; объем смеси доводят до метки.

Быстрое охлаждение и нейтрализация необходимы ввиду разрушающего действия кислой среды на фруктозу.

Содержание общего количества сахара находят как сумму количеств инвертного сахара и сахарозы или выражают в инвертном сахаре в зависимости от указаний в соответствующих стандартах.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛА

При полном анализе овощной продукции необходимо проводить определение крахмала. Для этой цели наиболее пригодны и достаточно точны методы, основанные на гидролизе крахмала до глюкозы и определении количества последней одним из указанных выше химических способов. Найденное количество глюкозы умножают на коэффициент 0,9 для пересчета на крахмал. Коэффициент рассчитывается на основе реакции гидролиза, которая может быть выражена такой схемой:



Определение крахмала после гидролиза можно проводить прямым или косвенным способом.

При прямом способе навеску вещества до гидролиза предварительно обрабатывают холодной водой для растворения всех редуцирующих и нередуцирующих сахаров; остаток после отфильтровывания сахаров подвергают гидролизу, и количество полученной после гидролиза глюкозы пересчитывают на количество крахмала.

При косвенном методе исследуемый объект подвергают гидролизу и таким образом определяют общее количество углеводов (в пересчете на глюкозу), то есть в основном глюкозу, фруктозу, сахарозу и крахмал. Определяя по изложенным уже способом количество только сахаров, по разности устанавливают количество глюкозы, полученной при гидролизе крахмала, а отсюда и содержание крахмала.

Более точным является прямой метод определения крахмала в остатке, потому что под действием кислот растворимые углеводы могут частично разложиться. При выборе способа гидролиза крахмала следует учесть, что относительно быстрые способы кислотного гидролиза можно применять лишь в исключительных случаях, если имеется уверенность, что нет других несакхароподобных полисахаридов, главным образом гемицеллюлоз, дающих в этих условиях также моносахариды.

Рациональнее провести предварительно ферментативный гидролиз крахмала до мальтозы при помощи амилазы (из солодовой вытяжки) и затем превращение мальтозы в глюкозу при посредстве кислот. Амилаза как всякий фермент обладает специфическим действием и гидролизует только крахмал. Однако в этом случае можно получить результаты, увеличенные за счет пектиновых веществ, которые не растворились при обработке продукта холодной водой; при последней же стадии гидролиза — обработке кислотами — они дадут некоторое количество редуцирующих сахаров. Таким образом, для определения крахмала в консервном

сырье и готовой продукции, бедных пектином, следует остановиться на смешанном методе гидролиза, а для веществ, богатых пектином, пользоваться другими методами.

### Диастатическое расщепление крахмала

При определении крахмала по этому методу в консервах, содержащих большое количество жиров, целесообразно навеску предварительно обезжирить эфиром или брать для анализа остаток после количественного определения жира по Сокслету; обезжиривание ускоряет гидролиз, так как действие амилотических ферментов угнетается жирами.

Для быстроты работы и получения постоянных результатов важное значение имеет степень измельченности продукта, особенно в тех случаях, когда исследуют продукт, богатый клетчаткой, защищающей крахмал от действия диастазы. Фермент скорее действует на измельченную однородную массу, поэтому продукт тщательно растирают в агатовой ступке. Целесообразно измельченный продукт просеивать через частое шелковое сито и то, что задерживается на нем, повторно измельчать.

Для богатых крахмалом продуктов (мука, зерно кукурузы, картофель) навеску обычно отмеривают в количестве 1—3 г; по мере понижения содержания крахмала навеску увеличивают до 10 г и больше.

Чтобы создать более гомогенную среду и облегчить расщепление диастазой, крахмал переводят в клейстер. Для этого взятую навеску переносят в колбу емкостью 250—300 мл так, чтобы частички вещества не задерживались на горлышке колбы, и наливают туда 20—30 мл холодной дистиллированной воды. Хорошо перемешав содержимое колбы, приливают к нему небольшими порциями 150 мл кипящей дистиллированной воды при непрерывном взбалтывании, во избежание образования комков, и нагревают на кипящей водяной бане в течение часа. Затем содержимое колбы охлаждают до 55°С (термометр должен быть погружен в жидкость) и прибавляют точно отмеренные 10 мл водной или 3—8 капель глицериновой вытяжки диастазы. Высокая температура ослабляет действие диастазы на крахмал, а кипячение совсем уничтожает его. Оптимальные условия расщепления получаются при температуре 45—55°С.

Чтобы поддержать такую температуру, колбу помещают на водяную баню и последнюю осторожно нагревают.

Продолжительность осахаривания диастазой различна (для картофеля, например, около 2 суток) и зависит от силы диастазы, природы крахмала и других факторов. Окончание осахаривания определяют по отсутствию синего окрашивания при смешивании с йодным раствором одной капли содержимого колбы.

Для этого стеклянной трубочкой отбирают небольшую пробу, стараясь захватить и твердые частички вещества, и переносят ее на белую фарфоровую пластинку. К остывшей пробе прибавляют каплю раствора йода в йодистом калии. Синее окрашивание указывает на необходимость продолжения осахаривания; если осахаривание очень затягивается, то в конце его приходится добавлять еще некоторое количество вытяжки диастазы.

Оставлять раствор на продолжительное время не следует, так как при этом может разрушиться значительная часть углеводов.

В случае особой необходимости вытяжку хранят в закрытой колбе в холодном месте и для консервирования добавляют несколько капель толуола.

По окончании осахаривания содержимое колбы охлаждают, затем переносят его количественно в мерную колбу на 500 мл, уровень доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают; после этого смеси дают отстояться и фильтруют через складчатый сухой бумажный фильтр в другую мерную колбу емкостью 250 мл (до черты). Это количество фильтрата инвертируют соляной кислотой, для чего переливают отфильтрованные 250 мл жидкости в обыкновенную колбу емкостью примерно 500 мл и вливают туда же дистиллированную воду, которой ополаскивали колбу из-под фильтрата; на 250 мл воды приливают 25 мл соляной кислоты (удельный вес 1,125) и нагревают в течение 3 ч на кипящей водяной бане. Декстрины и мальтоза при этом количественно образуют глюкозу.

Раствор после инверсии охлаждают, осторожно доводят 10%-ным раствором NaOH до нейтральной или слабокислой реакции, определяя это по лакмусовой бумажке, брошенной в колбу, и снова переносят количественно в мерную колбу емкостью 500 мл, доливают содержимое дистиллированной водой до метки, перемешивают и в отмеренной части определяют общее количество редуцирующих сахаров по одному из вышеприведенных методов.

Необходимо иметь в виду, что в случае применения водной вытяжки диастазы последняя всегда содержит в себе некоторое количество сахаров, которое необходимо заранее определить, чтобы принять это во внимание при расчете крахмала.

**Пример расчета содержания крахмала в кукурузе.** Для анализа отмеривают 4 г размолотых кукурузных зерен, содержащих 38,2% сухих веществ. Разбавление в процессе работы производят до 500 мл, затем отбирают для инверсии 250 мл и разводят снова до 500 мл. В 20 мл последнего раствора по способу Бертрана определено 21,4 мг глюкозы, следовательно, в 500 мл содержится 535 мг или 0,535 г глюкозы. Так как эти 500 мл заключают в себе половину того объема, в котором была растворена навеска, то в 4 г зерна будет, очевидно,  $0,535 \cdot 2 = 1,07$  г глюкозы. Из этого количества мы должны вычесть содержание сахара в 10 мл солодовой вытяжки, прибавленной для осахаривания крахмала, и то количество редуцирующих и нередуцирующих сахаров, пересчитанных на глюкозу, которое определено заранее в исследуемом зерне.

Допустим, что в 10 мл солодовой вытяжки содержится 0,25 г глюкозы, а в 4 г зерна — 0,208 г. Тогда количество глюкозы, получившейся при гидролизе крахмала, содержавшегося в навеске, составит

$$1,07 - (0,25 + 0,208) = 0,612 \text{ г.}$$

Как уже упоминалось выше, каждой частице глюкозы соответствует 0,9 г крахмала, следовательно, в навеске зерна в 4 г содержание крахмала будет

$$0,9 \cdot 0,612 = 0,5408 \text{ г}$$

или, выражая в процентах по отношению к сырому веществу,

$$\frac{0,5408 \cdot 100}{4} = 13,52\%.$$

В пересчете на сухие вещества зерна количество крахмала составит:

$$\frac{13,52 \cdot 100}{38,2} = 35,41\%.$$

**Приготовление солодовой вытяжки.** Водная. 100 г измельченного зеленого солода настаивают в 1 л воды в течение 6 ч при частом взбалтывании, фильтруют и пользуются свежеприготовленной вытяжкой.

Глицериновая. 1 кг зеленого солода растирают в ступке, обливают 500 мл воды и 1 л глицерина и оставляют на 8 дней время от времени перемешивая; после 8 дней массу отжимают через полотно и жидкость фильтруют через бумажный фильтр.

Для сухого солода применяют иное соотношение: 500 г молодого солода всыпают в колбу, обливают 350 мл воды и 710 мл глицерина и оставляют на 8 дней (далее поступают так, как уже указано для водной вытяжки)

Глицериновая вытяжка может храниться несколько лет.

### Кислотное расщепление крахмала

5—20 г подготовленной средней пробы продукта смешивают с 190 мл воды и 17 мл соляной кислоты (уд. вес 1,125); смесь кипятят в течение 3 ч с обратным холодильником при перподическом взбалтывании. После охлаждения содержимое колбы нейтрализуют до слабокислой реакции (по лакмусу) едким натром и дополняют до метки дистиллированной водой. Все операции производят в колбе емкостью примерно 500 мл, объем ее замеряется и на шейке наносится метка. При анализе продуктов, содержащих жир, колбу дополняют водой так, чтобы жир находился над меткой.

20 мл полученного раствора (при необходимости после фильтрации) берут для определения общего количества восстанавливающих сахаров по одному из описанных методов.

Из полученной величины глюкозы, выраженной в процентах, вычитают общее количество сахаров в исследуемом продукте и процентное содержание в нем пентозанов, также гидролизованных и определенных вместе с продуктами гидролиза крахмала.

Определение пентозанов производят в 200 мл раствора по методу, описанному ниже. Если определение пентозанов не производилось, делается соответствующая оговорка.

После вычитания общего сахара и пентозанов остаток глюкозы пересчитывают на крахмал умножением на коэффициент 0,9.

Описанный метод рекомендуется для определения крахмала в растительном сырье.

Аналогичный метод описан в ГОСТе на методы испытания консервов.

В случае определения крахмала в навеске, законсервированной спиртом, большую часть последнего (до  $\frac{2}{3}$ ) отгоняют на водяной бане (не допуская пригорания продукта к стенке перегонной колбы) и далее производят анализ, как при исследовании свежего сырья.

### Колориметрическое определение крахмала

Метод разработан применительно к богатым пектином продуктам, в которых определение крахмала методом гидролиза дает приувеличенные результаты. Колориметрическое определение основано на свойстве крахмала растворяться в концентрированных растворах хлористого кальция. Последующая обработка полученного раствора йодом дает возможность колориметрически установить содержание крахмала в исследуемом продукте.

Для анализа в мерную колбу на 100 мл вносят 10 г анализируемого продукта (содержащего около 0,01% крахмала) и 80 мл нейтрального раствора хлористого кальция (1 часть безводного  $\text{CaCl}_2$  на 2 части воды). После десятиминутного нагревания на водяной бане и последующего охлаждения колбу доливают тем же раствором  $\text{CaCl}_2$  до метки и фильтруют. В фильтрате после разбавления водой и прибавления разбавленного раствора йода (в йодистом калии) определяют количество крахмала обычными приемами колориметрирования, сравнивая с приготовленными в хлористом калии растворами крахмала.

Для определения крахмала используют также поляриметрический метод (в крахмало-паточном производстве [21]) и метод определения удельного веса на специальных весах (при сушке картофеля).

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛЕТЧАТКИ

Одним из показателей, характеризующих качество плодоовощной продукции, является количество клетчатки (целлюлозы), содержание которой составляет 0,2—0,3%, иногда несколько выше.

Наряду с клетчаткой в состав растительного сырья входят различные гемицеллюлозы (пентозаны, гексозаны и др.) и так называемые инкрустирующие вещества (лигнин и др.). При определениях клетчатки ее полное отделение от всех сопровождающих веществ представляет большие трудности, а потому в лабораторной практике большей частью определяют так называемую нечистую, сырую клетчатку, то есть клетчатку с некоторым количеством примесей (лигнин, пентозаны и др.).

Основные методы определения клетчатки сводятся к переводу в растворимое состояние всех основных частей пищевого продукта, кроме клетчатки. Промытый, высушенный и взвешенный остаток указывает на содержание нечистой клетчатки. Такое отделение клетчатки от других соединений основано на ее значительной стойкости при действии обычных гидролизующих и даже окисляющих средств, которые основную массу сопровождающих целлюлозу веществ разлагают и переводят в раствор, почти не изменяя химического состава всей клетчатки.

Из этой группы методов чаще всего применяется метод Геннеберга и Штомана либо его несколько упрощенные модификации.

По этому методу навеску продукта последовательно обрабатывают разбавленной серной кислотой и раствором едкой щелочи, при этом растворяется значительное количество составных частей пищевого продукта. Однако полученный продукт не является чистой клетчаткой.

Методом Кюршнера и Ермакова можно почти полностью удалить лигнины и гемицеллюлозы и получить более чистую клетчатку.

Для получения более точных данных о содержании клетчатки полученную нечистую клетчатку (ранее взвешенную) озоляют и по разности определяют содержание целлюлозы. Для дальнейшего уточнения в нечистой клетчатке определяют, кроме золы, еще количество пентозанов и общее количество азотистых веществ и эти показатели также вычитают из количества нечистой клетчатки.

Из методов, позволяющих непосредственно определять содержание целлюлозы, следует указать на метод гидролиза клетчатки и перевода ее в глюкозу при обработке серной кислотой.

### Метод Геннеберга и Штомана

Навеску тщательно измельченного вещества в 3—5 г переносят в стакан на 600 мл и обливают 200 мл 1,25%-ного раствора серной кислоты.

Уровень жидкости отмечают восковым карандашом или наклеенной полоской бумаги, затем содержимое стакана кипятят 30 мин. Чтобы концентрация раствора не увеличилась, по мере испарения к нему доливают кипящую дистиллированную воду,

поддерживая во все время кипячения постоянный уровень жидкости в стакане, чтобы вещество не пригорело, раствор помешивают стеклянной палочкой; через полчаса его снимают с огня, дают осесть и горячую жидкость фильтруют.

При фильтровании применяют прибор для отсасывания жидкости (рис. 31). В колбу Бунзена, соединенную через предохра

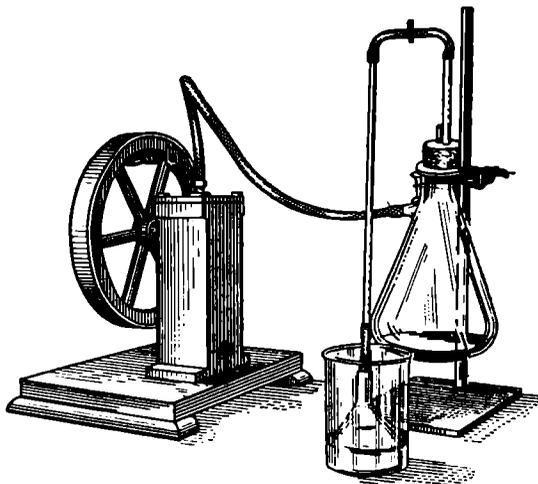


Рис. 31. Прибор для отсасывания жидкости.

нительную склянку с водоструйным насосом, вставляют пробку с изогнутой в виде буквы Г трубкой. К концу более длинного колена трубки присоединяют воронку, обтянутую марлей или лучше шелковым полотном; удобно пользоваться воронкой с дырчатым дном. Насос приводят в действие; бумажному, смоченному горячей водой фильтру, совпадающему по диаметру с воронкой, дают присосаться к марле и, поднимая стакан, подводят уровень жидкости к поверхности фильтра. Вводить фильтр глубоко в жидкость не рекомендуется, так как фильтрование при этом замедляется и нерастворимые частички пристаю к стенкам воронки.

Фильтрование продолжают почти до полного удаления жидкости из стакана. По окончании фильтрования воронку вынимают, поворачивают ее фильтром вверх и закрывают насос. Фильтр снимают пинцетом и, поместив на стенку стакана, тщательно смывают с него струей горячей воды все приставшие частички; промывают также и стенки воронки. Фильтр удаляют, в стакан прибавляют до метки кипящую воду и тщательно перемешивают палочкой, затем дают отстояться и воду вновь отсасывают. Эту

операцию промывания повторяют 2—3 раза для более полного отмывания остатков серной кислоты.

Нерастворившийся остаток обрабатывают затем раствором едкого кали такой же концентрации (1,25%); обычно приливают 200 мл такого раствора, но правильнее прибавлять 100 мл 2,5%-ного едкого кали и объем доводить дистиллированной водой до 200 мл, так как после фильтрования остаток всегда смешан с некоторым количеством воды, которая разбавляет раствор едкого кали. Если нет едкого кали, можно применять эквивалентное количество едкого натра.

Вещество с едким кали доводят до кипения и кипятят 30 мин, подливая воду для сохранения постоянной концентрации, как и при обработке кислотой; фильтруют и промывают водой так же, как описано выше. Осадок, отмытый от основной массы щелочи, обливают в том же стакане небольшим количеством воды, чтобы удобнее было перенести его на фильтр, и приливают 2—3 капли соляной кислоты. Последнюю вводят с целью нейтрализации остатков щелочи, а также и потому, что ион  $\text{Cl}^-$  дает возможность проверить полноту отмывания от всех смачивающих осадок посторонних растворенных веществ (проба с  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$ )

Остаток из стакана количественно переносят на предварительно высушенный и взвешенный фильтр и промывают сначала горячей водой (проба на полноту отмывания), а затем спиртом и эфиром для лучшего обезвоживания. Фильтр с осадком высушивают при  $105^\circ\text{C}$  до постоянного веса и, вычитая из этого общего веса вес сухого фильтра, находят количество сырой клетчатки и выражают его в процентах по отношению к сырому либо к сухому веществу.

Видоизменение этого метода, предложенное Голубом, требует значительно меньше времени для производства анализа. Видоизменение заключается в том, что опускается отфильтровывание серной кислоты. Непосредственно после кипячения к раствору прибавляют такое количество крепкого раствора едкого кали, чтобы избыток его соответствовал концентрации 1,25%-ного раствора едкого кали, снова кипятят, осадок промывают, фильтруют и сушат.

Для веществ с небольшим содержанием клетчатки результаты почти совпадают с методом Геннеберга и Штомана. По мере возрастания количества клетчатки расхождения увеличиваются и достигают (согласно указаниям Демьянова) 1,5%.

### Метод Кизеля и Семигановского

Навеску исследуемого материала в 5 г обрабатывают 150 мл 2%-ного раствора  $\text{HCl}$  при кипячении в течение 5 ч в колбе с обратным холодильником.

Отфильтрованный через тигель с асбестовым фильтром или пористый стеклянный тигель и тщательно отмытый от кислоты

остаток высушивают при невысокой температуре (около  $50^{\circ}\text{C}$ ) до воздушно-сухого состояния. Подсушенный материал вместе с тиглем переносят обратно в колбу, обливают приблизительно десятикратным количеством 80%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,74) и оставляют в таком состоянии на 2,5 ч. Чтобы клетчатка лучше пропиталась серной кислотой, продукт растирают стеклянной палочкой. По окончании настаивания к смеси прибавляют холодную дистиллированную воду из расчета 15 мл на 1 мл кислоты и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 ч. После этого вся бывшая в продукте клетчатка переходит в гидролизат в виде глюкозы.

После охлаждения полученный гидролизат переносят количественно в мерную колбу, доливают водой до метки и отфильтровывают оставшиеся нерастворимые частицы асбеста или других примесей через тот же фильтр. В фильтрате определяют количество глюкозы обычными методами и, умножая эту величину на 0,9, находят содержащееся в навеске количество клетчатки.

### Метод Кюршнера и Ганака

(модификация Коган)

Навеску хорошо измельченного продукта в 1 г помещают в колбочку яйцевидной или круглой формы емкостью 75 мл, лучше с несколько оттянутым донышком (рис. 32). В колбочку вливают 16,5 мл кислотной смеси (15 мл 80%-ной уксусной и 1,5 мл концентрированной азотной кислоты удельного веса 1,4), смывая приставшие к стенкам частицы вещества, не взбалтывая при этом и не перемешивая. Колбочку закрывают притертой холодильной трубкой длиной 60—70 см, нагревают на асбесте с отверстием для колбочки и кипятят 25—30 мин.

При исследовании овощей с высокой влажностью навеску помещают непосредственно в колбочку, которую затем погружают на 1,5—2 ч в кипящую водяную баню, в последней уровень воды должен быть выше уровня продукта в колбочке. К подсушенному таким образом веществу добавляют 16,5 мл кислотной смеси и продолжают анализ так, как описано выше.

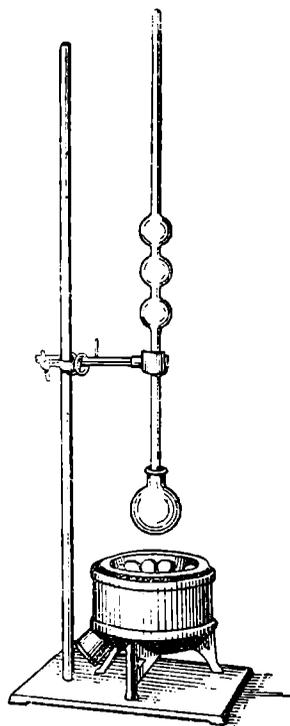


Рис. 32. Прибор Кюршнера и Ганака для определения клетчатки.

Отставив горелку после 25—30 мин кипячения, дают прибору остыть и фильтруют в горячем виде через стеклянный фильтр Нутча или тигель Гуча с асбестовым фильтром<sup>1</sup>. Когда жидкость полностью стечет, ополаскивают колбочку 3—4 раза горячей дистиллированной водой и переносят клетчатку на фильтр. Затем колбочку ополаскивают 3—4 мл горячей кислотной смеси, переносят еще горячую смесь на фильтр с клетчаткой и вновь ополаскивают горячей водой до полного перевода клетчатки на фильтр.

Клетчатку на фильтре промывают горячей водой до исчезновения запаха уксусной кислоты. Затем фильтр с клетчаткой смачивают 1—2 мл спирта и заполняют эфиром. После стекания эфира фильтр с клетчаткой подсушивают при 60—80° С, высушивают до постоянного веса при 100—105° С и рассчитывают процентное содержание клетчатки.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕКТИНА

При контроле качества джема, пастилы и мармелада (изготавливаемых в фруктоварочных цехах), помимо указанных групп углеводов, необходимо определять количество пектиновых веществ, так как ими обуславливается желирующая способность плодов и овощей. Пектиновые вещества относятся к полисахаридам очень сложного строения, близки по свойствам к гемицеллюлозам. При гидролизе они дают пектиновую кислоту и метиловый спирт. Спирт и кислота соединены по типу сложных эфиров с карбоксильными и спиртовыми группами галактуроновой кислоты.

Растворимый пектин является метиловым эфиром полигалактуроновой кислоты. Желирующая способность его при оптимальной кислотности и соответствующем содержании сахаров зависит от длины цепи галактуроновых кислот и частично от содержания метоксильных групп.

Выделить пектин из растительных веществ в природной форме (без продуктов частичного гидролиза) очень трудно, а потому методы количественного определения пектина основаны на косвенных определениях веществ, образующихся после гидролиза метилового спирта и пектиновой кислоты.

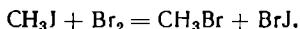
Метильные группы определяют разными способами [29]. Полученный из пектина после гидролиза щелочью метиловый спирт отгоняют, окисляют перманганатом калия и эквивалентное количество образовавшегося муравьиного альдегида определяют коло-

---

<sup>1</sup> Можно также пользоваться беззольными фильтрами, обработанными следующим образом. Фильтры по одному помещают на воронку и заполняют горячей кислотной смесью. После стекания фильтры наполняют 5—6 раз горячей дистиллированной водой и снова обрабатывают 3—4 мл горячей кислотной смеси. Отмывание проводят до полного исчезновения запаха уксусной кислоты. Отмытые фильтры обливают 1—2 мл спирта и после стекания заполняют до краев эфиром. Затем фильтры подсушивают в течение 15—20 мин при 60—70° С, снимают с воронок и досушивают в бюксах при 100—105° С до постоянного веса.

симметрически — по интенсивности окраски с фуксинсернистой кислотой вследствие выделения свободного фуксина.

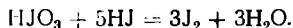
При других способах количества метильных групп в пектине определяют в специальных приборах переводом этих групп при помощи йодистоводородной кислоты в  $\text{CH}_3\text{J}$ , а количество последнего учитывают либо по реакции с азотнокислым серебром, то есть взвешиванием йодистого серебра, либо по реакции с бромом, при которой образуется йодистый бром,



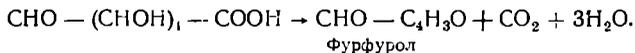
Образовавшийся йодистый бром окисляется далее бромом в йодноватую кислоту по уравнению:



количество же йодноватой кислоты определяется йодометрически по реакции:



Другая группа методов основана на определении пектиновой кислоты по количеству выделяемой галактуроновым комплексом (при кислотном расщеплении) угольной кислоты. Галактуроновая кислота разлагается по уравнению:



Углекислоту поглощает раствор 0,1 н.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , избыток которого оттитровывают.

Для определения пектиновой кислоты ее осаждают солями кальция, полученный пектат кальция высушивают и взвешивают. На этом свойстве пектиновой кислоты и основана большая часть методов определения общего количества пектиновых веществ. Эти методы различаются главным образом по способам гидролиза протопектина до пектиновой кислоты. Трудность этой операции заключается в подыскании таких условий, при которых весь пектин перешел бы в пектиновую кислоту, но сама пектиновая кислота не подвергалась гидролитическому разложению. Ряд исследований показал, что более полный переход в раствор протопектина происходит из высушенного при  $95^\circ\text{C}$  и тонко измельченного продукта, причем экстрагирование лучше производить не водой, а 0,5%-ным раствором щавелевой кислоты или щавелевокислого аммония.

Щавелевая кислота и ее аммонийная соль способствуют лучшему разъединению клеток, между которыми находится пектин, и поэтому он извлекается более полно. При экстрагировании раствором щавелевокислого аммония ягод с высокой кислотностью (крыжовник, смородина) не получается повышенных результатов.

Проверка зольности пектата кальция, полученного экстрагированием моркови водой и 0,5%-ным раствором щавелевокислого аммония, показала в обоих случаях одинаковые результаты. Отсюда можно сделать вывод, что раствор щавелевокислого аммония не извлекает зольных элементов, которые повысили бы вес осадка пектата кальция.

В методе определения пектина, модифицированном Сабуровым и Чернышевой [94], учтены основные моменты определения пектина для получения более точных результатов.

### Определение пектина по пектату кальция

Для анализа отмеривают навеску высушенного и тонко измельченного продукта с таким расчетом, чтобы вес полученного пектата кальция не превышал 0,02—0,05 г. Такие пределы пектата кальция получаются, по исследованиям Сабурова, при анализе 10 г высушенных яблочных выжимок, красной смородины и крыжовника, при исследовании же моркови необходимо взять 1 г высушенного сырья.

Для свежих плодов, мякоти и сырых соков навеска должна составлять 2,5 г. Взятую пробу экстрагируют 200 мл воды в течение 24 ч при температуре внутри колбы около 85°С; для экстрагирования лучше брать 0,5%-ный раствор щавелевой кислоты или щавелевокислого аммония. Температура 85°С достигается при помещении колбы в кипящей бане на 5 см выше поверхности воды (Сабуров 24-часовое экстрагирование при 85°С заменяет кипячением с обратным холодильником в течение часа).

По окончании экстрагирования жидкость отфильтровывают и осадок на фильтре промывают жидкостью такого же состава, какой производилось экстрагирование.

Полученный фильтрат и промывные воды доводят дистиллированной водой до 250 мл, а в случае экстрагирования щавелевой кислотой раствор предварительно нейтрализуют. Из полученной жидкости отбирают 100 мл, осторожно выпаривают до объема около 25 мл и после охлаждения прибавляют подкисленный соляной кислотой спирт (95%) до получения концентрации спирта в растворе не менее 70%. Такую концентрацию достигают прибавлением 3,5 объемов спирта 95%, причем это количество спирта подкисляют 5—6 каплями концентрированной соляной кислоты.

После нескольких часов отстаивания выпавший осадок отфильтровывают через складчатый фильтр и промывают подкисленным спиртом; в случае же экстрагирования щавелевой кислотой или ее солью промывание продолжают до исчезновения реакции на щавелевую кислоту. В полном удалении последней убеждаются реакцией с хлористым кальцием после предварительной нейтрализации пробы фильтрата. Фильтр с осадком кипятят в стакане с 50 мл воды и небольшим количеством аммиака.

После фильтрования для окончательного растворения пектиновой кислоты измельченный фильтр вновь обрабатывают при кипячении разбавленным раствором аммиака и смесь отфильтровывают. Окончательное промывание производят горячей водой.

Аммиак при этих операциях способствует переходу трудно растворимой свободной пектиновой кислоты (образовавшейся при обработке ее природной соли подкисленным спиртом) в ее легко растворимую аммонийную соль, а кроме того, препятствует гидролизу, что уменьшает потери. Все фильтраты и промывные воды собирают (обычно получают около 100 мл); после охлаждения к полученному раствору добавляют 100 мл 0,4%-ного раствора едкого натра и оставляют на ночь. Полученный раствор пектата натрия переводят в осадок в виде пектата кальция. Осаждение производят в кислом растворе; прибавляют 50 мл 1 н. уксусной кислоты и такой же объем 2 н. раствора хлористого кальция, после чего жидкость кипятят в течение 5 мин.

Горячую жидкость отфильтровывают через взвешенный фильтр и осадок пектата кальция промывают горячей водой до полного исчезновения в промывных водах реакции на хлор, а затем фильтр с осадком высушивают до постоянного веса при 100°С и взвешивают. Полученное количество пектата кальция, пересчитанное на процентное его содержание, после умножения на 0,92 (так как в пектате кальция содержится 8% кальция) характеризует содержание пектина в исследуемом продукте.

В лаборатории, руководимой Сабуровым (Сельскохозяйственная академия им. Тимирязева), применяют следующую методику определения пектиновых веществ. Навеску в течение 30 мин выщелачивают теплой водой при температуре 40—50°С и промывают на фильтре такой же водой до исчезновения реакции на сахара с фелинговой жидкостью<sup>1</sup>. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки водой и фильтруют. Из фильтрата отмеривают 50 мл для определения растворимого пектина в виде пектата кальция.

Для определения протопектина остаток на фильтре количественно переносят в коническую колбу емкостью 300 мл, заливают 80 мл 1,2%-ного раствора HCl и кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин. По прошествии этого времени жидкость сливают через фильтр, добавляют новую порцию указанного раствора HCl и снова кипятят 30 мин. Эту операцию повторяют 5 раз. Кислые вытяжки собирают в мерную колбу емкостью 500 мл, нейтрализуют 1 н. раствором щелочи, доводят до метки и фильтруют. Из фильтрата отмеривают 50 мл и определяют пектиновую кислоту, полученную после гидролиза протопектина.

<sup>1</sup> Практически было установлено, что к этому времени весь растворимый пектин также успевает отмыться.

При длительном кипячении пектина в кислом растворе количество его уменьшается. Во избежание этого нами и применяется метод многократного удаления отщепляющегося растворимого пектина.

В нерастворимом остатке могут быть определены пектиновая кислота и ее соли. Для извлечения их следует применять 0,5%-ный раствор щавелевокислого аммония или лимоннокислого натрия.

В тех случаях, когда можно пренебречь некоторыми погрешностями при определении общего количества пектиновых веществ, для расщепления протопектина навеску, залитую 150 мл  $1/30$  н. раствором HCl, кипятят в течение часа с обратным холодильником.

При определении количества пектата кальция вытяжку с добавленным количеством  $1/30$  н. раствора NaOH оставляют на ночь для омыления, но, как показали исследования, результаты получаются более правильными, если омыление вести в течение 30 мин.

### Определение пектина в плодовых и ягодных экстрактах

К 100 г экстракта прибавляют 100 мл дистиллированной воды и после перемешивания при наличии мути фильтруют; 10 мл полученного прозрачного раствора переносят в стакан емкостью примерно 400 мл; прибавляют 100 мл 0,1 н. раствора едкого натра и оставляют при комнатной температуре на 5—7 ч. Затем в стакан прибавляют 50 мл 1 н. раствора уксусной кислоты и через 5 мин 50 мл 2 н. раствора хлористого кальция.

Полученную смесь оставляют на 1 ч, после чего капятят 5 мин. Полученный осадок фильтруют через высушенный до постоянного веса и взвешенный беззольный фильтр, промывают пектат кальция кипящей водой до исчезновения в стекающей жидкости реакции на хлор. Затем фильтр с осадком пектата кальция помещают в бюксу и высушивают при 100°С до постоянного веса. Коэффициент пересчета величины полученного осадка пектата кальция на пектиновую кислоту принимается равным 0,92.

Такой упрощенный метод рекомендован ГОСТом.

### Определение пектина осаждением спиртом

Быстрее, но с большими погрешностями, можно определять пектин, осаждая его спиртом. Для этого 25 мл какого-либо сока (или другой испытуемой жидкости) обрабатывают в стакане 125 мл 95%-ного спирта, подкисленного 5—6 каплями концентрированной соляной кислоты. Полученный осадок отфильтровывают (лучше после отстаивания) через высушенный и взвешенный фильтр и затем после промывания спиртом высушивают при 100°С, взвешивают и по разности определяют количество пектина.

Для учета выпавших с пектином минеральных веществ фильтр с осадком озольют и полученное количество золы вычитают из ранее установленных данных. Большой точности достигают, если учитывают путем определения в отдельной пробе по Кьельдалю количество выпавших от прибавления спирта белковых веществ; последняя операция, однако, удлиняет данный метод.

### **Определение желеобразующей способности пектинового препарата (сока, порошка)**

Чтобы проверить наличие в продукте достаточного количества пектина и его качество, производят практическую желейную пробу.

Перед исследованием продукта готовят 75%-ный раствор сахарозы и к нему прибавляют 1% винной кислоты. Исследуемую жидкость — 20 мл (или 5%-ный раствор сухого препарата) тщательно смешивают с 80 г 75%-ного раствора сахарозы с винной кислотой. Полученную смесь выдерживают 3 ч. При достаточном количестве хорошего пектина через 2—3 ч образуется плотный студень (мармелад, желе). При недостаточном количестве или плохом качестве пектина студень получается очень слабым.

### **Определение железирующего свойства фруктового пюре**

Из фруктового пюре (яблочное, абрикосовое, сливовое) при соответствующей технологической обработке вырабатывают различные желеобразные продукты. Эта способность пюре связана с наличием в нем достаточного количества и необходимого качества пектина.

Контроль желеобразования производится при помощи желейной пробы — для яблочного пюре, пробы на пат — для абрикосового и сливового пюре или определением относительной вязкости. Приводим описание этих методов.

**Проба на желе.** В стандартную медную луженую кастрюлю отвешивают яблочное пюре и сахарный песок (по 100 г). Кастрюля имеет вид усеченного конуса, обращенного меньшим сечением книзу. Диаметр верхнего открытого сечения ее 115 мм, диаметр дна 75 мм и высота 70 мм. Вес кастрюли заранее известен.

Содержимое кастрюли тщательно перемешивают, подогревают на пламени горелки, доводят до кипения и кипятят на сильном огне при непрерывном перемешивании в течение 15 мин (от начала кипения). После этого кастрюлю с содержимым взвешивают на технических весах для проверки выхода. Момент окончания варки можно узнать по некоторым внешним признакам — на поверхности массы образуется тонкоскладчатая пленка, масса отстает от стенок кастрюли.

Выход сваренной массы должен быть равен 165 г нетто. Если вес превышает 165 г, варку продолжают еще некоторое время

для дополнительного уваривания и достижения указанного веса. Если вес сваренной массы меньше 165 г, варку следует повторить.

Сваренную массу немедленно разливают в фарфоровые формы для мармелада или на гладкую поверхность в виде круглых лепешек диаметром 20—30 мм. Отсчет времени для установления продолжительности желирования ведут с момента разлива; качество студня на упругость, на отлип, на легкость выемки его из формы и способность сохранять форму проверяют на ощупь безымянным пальцем.

Нормальная способность желирования яблочного пюре при этих условиях характеризуется продолжительностью желирования 15—20 мин, то есть через 15—20 мин после разлива сваренная масса должна давать студень, отвечающий по физическим свойствам указанным требованиям.

Если яблочное пюре густое и содержит сухих веществ больше 13—14%, то в начале варки для лучшего растворения сахара и устранения пригара (а также для ускорения гидролиза протопектина) добавляют небольшое количество (10—12 мл) воды и соответственно удлиняют время варки, чтобы конечный выход сваренной массы составил 165 г.

Для сравнительной оценки желирующей способности пюре, кроме указанной пробы, следует определить соотношение сахара и пюре, при котором уже не образуется студень. Для этого при удачной нормальной варке повторяют пробу, увеличив содержание сахара (при навеске пюре в 100 г берут 110 г сахара)

При уваривании наблюдают, чтобы выход был на 35 г меньше веса взятого сырья. Если и в этом случае получается желейная проба, то вновь увеличивают количество сахара (на 5—10 г) до тех пор, пока сваренная масса не перестанет быть студнеобразной. После этого отмечают количество сахара в последней варке как характерное для желейной пробы данного пюре. Например, желейная проба при 110 г сахара означает, что пюре дает пробу на желе при варке смеси 110 г сахара на 100 г пюре, но при более высоком содержании сахара пробы на желе уже не получается.

Желательно, чтобы при испытании две последние пробы (дающая желе и не дающая желе) отличались по количеству сахара не более чем на 5 г. Если при варке по нормальной рецептуре (100 г сахара на 100 г пюре) пробы на желе не получается, то повторяют варку с уменьшенным содержанием сахара, пока не получится удовлетворительная проба. В этом случае пюре дает желейную пробу при меньшем, чем 100 г, количестве сахара, например желейная проба при 70 г сахара.

При получении отрицательного результата пробы на желе повторяют пробную варку, добавив лимонной или виннокислотной кислоты из расчета, чтобы общая кислотность после варки составляла 0,5—0,7% в пересчете на соответствующую кислоту.

**Примечание.** При жележных пробах с высоким содержанием сахара, например 120 г и выше, увар следует рассчитывать, исходя из требования получить уваренную массу с той же влажностью, что и нормальная. Для этого следует пользоваться формулой:

$$x = \frac{a + b}{100 + b} 165,$$

где:  $x$  — вес уваренной массы в г;  
 $a$  — вес сахара, взятого для варки, в г;  
 $b$  — процент сухого вещества в пюре.

**Проба на пат.** В стандартную кастрюлю, такую же как при пробе на желе, отвешивают 100 г пюре и 125 г сахара. Вес кастрюли определяют заранее.

Содержимое кастрюли тщательно перемешивают, подогревают на пламени горелки или на электрической плитке (с сильным нагревом), при перемешивании доводят до кипения и кипятят до тех пор, пока температура не поднимется до 108°С. Затем кастрюлю с содержимым быстро взвешивают на теххимических весах (с точностью до 1 г) для проверки выхода. Термометр предварительно вынимают, очищая с него приставшую массу.

Выход сваренной массы должен составлять 170 г нетто. Если вес нетто превышает 170 г, варку ведут еще некоторое время для дополнительного уваривания и достижения указанного веса. При получении меньшего веса опыт повторяют, не допуская переуваривания.

Сваренную массу выливают на гладкую, чистую и сухую поверхность в виде круглых лепешек диаметром 20—30 мм.

Проба считается удовлетворительной, если кружки сваренного пата не будут заметно темнеть по сравнению с исходным материалом, легко сниматься, сохраняя свою форму, и если они не тягучи и не липки.

**Примечание.** При получении отрицательного результата пробную варку следует повторить, добавив столько лимонной и виннокаменной кислоты, чтобы общая кислотность пата составляла 0,9—1,1% в пересчете на соответствующую кислоту.

**Определение относительной вязкости фруктового пюре.** Для определения относительной вязкости применяется вискозиметр Оствальда (рис. 33).

Для каждого вискозиметра необходимо предварительно установить продолжительность истечения воды при 20°С и постоянный объем наполнения. Для этого наливают в трубку 1 вискозиметра, поставленного в водяной термостат, точно отмеренный объем воды так, чтобы заполнить расширение трубки 2. Затем при помощи резиновой груши вдувают эту воду во второе колено несколько выше отметки  $a$  и отнимают грушу. При этом в расширении 2 должно остаться небольшое количество воды, а второе колено должно быть наполнено без всяких просветов. Когда вода

опустится до отметки *a*, фиксируют время начала истечения. Когда вода дойдет до отметки *б*, фиксируют время окончания истечения.

Необходимо отметить, что некоторые вискозиметры имеют большой дефект — чересчур большое расширение *3*. Вследствие этого может наступить момент, когда между уровнями *a* и *б* разность в высоте столбов жидкости в обоих коленях будет очень малой, что приведет к резкому замедлению времени истечения. Важна также правильность размеров расширения трубки *2*.

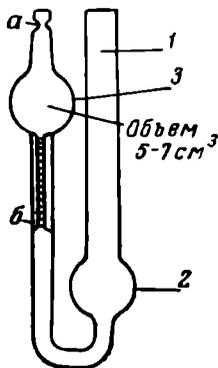


Рис. 33. Вискозиметр Оствальда.

Аналогично проводится определение времени истечения 25%-ного раствора фильтрата пюре при постоянном объеме наполнения.

Отношение времени истечения 25%-ного фильтрата пюре ко времени истечения воды при 20° С, умноженное на плотность 25%-ного фильтрата, дает относительную вязкость.

Что касается выбора вискозиметра для определения времени истечения воды, то после экспериментальной проверки оказалось возможным применять вискозиметры с большим диапазоном времени истечения — от 30 сек до 3 мин. Удобнее всего выбрать вискозиметр с временем истечения воды 1—2 мин, тогда можно применить вместо секундомера часы с секундной стрелкой.

Для поддержания необходимой температуры при определении времени истечения вискозиметр должен находиться в водяном термостате. Для этого удобнее приспособить литровый стакан, заполненный водой, с деревянным кружком в качестве крышки. В кружке просверлены три отверстия для обоих колен вискозиметра и для термометра.

Поддерживать точно температуру 20° С трудно; обычно при определении времени истечения фильтрата пюре разрешается поддерживать постоянную температуру в пределах 15—25° С, при этом можно вводить поправку в размере  $\pm 3\%$  от относительной вязкости на каждый градус отклонения от 20° С.

Фильтрат пюре, разбавленный водой до 25% (для краткости назовем его 25%-ным раствором пюре) для определения относительной вязкости, готовится следующим образом. Навеску пюре в 25 г смешивают с 75 мл воды, нагретой до кипения, и немедленно фильтруют через частое шелковое сито № 7, 8 или 9.

Чтобы крупные частички не попали в фильтрат, его вторично пропускают через сито. Затем фильтрат охлаждают под краном, тщательно перемешивают и определяют в нем относительную вязкость.

**Пример расчета относительной вязкости.** Время истечения воды при 20° С в данном вискозиметре — 100 сек; время истечения 25%-ного раствора пюре при 22° С — 290 сек.

Если принять плотность 25%-ного фильтрата пюре за единицу, то ошибка будет меньше 0,02%. Между тем в условиях цехового контроля отклонение вязкости в 2% находится в пределах допускаемой ошибки. Следовательно, при определении вязкости раствора пюре можно не принимать в расчет его плотность.

Относительная вязкость данного 25%-ного раствора пюре без температурной поправки составляет  $\frac{290}{100}$  сек. Температурная поправка при отклонении в 2°:  $2,9 \cdot 0,03 \cdot 2 = 0,17$ , тогда относительная вязкость 25%-ного раствора пюре будет равна  $2,9 + 0,17 = 3,07$  или, округляя, 3,1.

Желирующая способность яблочного, абрикосового и сливового пюре, определяемая по относительной вязкости, оценивается следующим образом:

1. Относительная вязкость пюре, равная 2 и меньше, указывает на то, что пюре непригодно для варки мармеладных масс. Такое пюре можно применять только в смеси с хорошо желирующим пюре или при условии добавления пектина в конце варки.

2. Пюре с относительной вязкостью 3—4 и спиртовым осадком (5 мл 50%-ного фильтрата пюре) не больше 2 г образует мармеладную массу удовлетворительного качества. При спиртовом осадке выше 2 г из пюре получается хорошая мармеладная масса.

3. Пюре с относительной вязкостью 4—5 и больше дает мармеладную массу хорошего качества.

4. Для яблочного пюре с относительной вязкостью 6 и выше и с разрывной крепостью холодной железной пробы 20 г и выше рекомендуется изменить рецептуру варки мармелада, увеличив количество сахара (на 100 частей пюре требуется 115 частей сахара вместо 100).

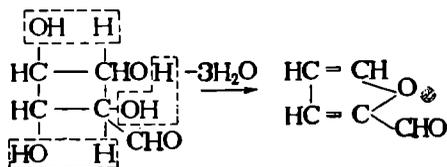
Во всех варках пюре pH должно быть не выше 3,2. Если pH выше 3,2, надо добавить в конце варки кислоту.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНТОЗАНОВ

В специальных случаях по ходу контроля производства весьма важным является количественное определение пентозанов, особенно в отходах производства.

Значение пентозанов обусловлено возможностью получения из них фурфурола, весьма ценного продукта для разных отраслей промышленности, в частности для производства консервных лаков. На получении фурфурола основывается метод количественного определения пентозанов в различных продуктах. Образованная

после гидролиза пентоза дальше разлагается с выделением фурфурола по уравнению:



Количество фурфурола, эквивалентное содержанию пентоз, определяется различными колориметрическими методами или по реакции с флороглюцином:

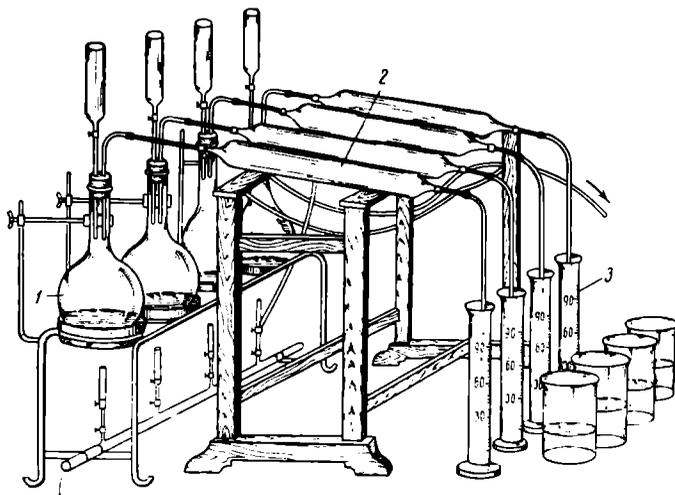
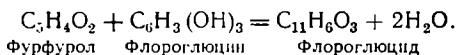


Рис. 34. Прибор для определения пентозанов.

Для определения пентозанов 5 г вещества (для продуктов, богатых пентозанами, можно брать 2—3 г) помещают в колбу 1 (рис. 34) емкостью 300—400 мл и обливают 100 мл 12%-ной соляной кислоты (удельный вес 1,06). Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, из которых одно стеклянной трубкой соединяется с холодильником 2, а в другое вставляется воронка 3 с краном. Содержимое перегонной колбы нагревают до кипения, температуру кипения поддерживают во все время перегонки. После отгонки из колбы 30 мл раствора в перегонную колбу вливают из вставленной воронки 30 мл соляной кислоты такой же концентрации. Такое количество кислоты добавляют после отгона

каждых 30 мл; перегонку продолжают до исчезновения в дистилляте реакции на фурфурол с уксуснокислым анилином. При отсутствии фурфурола красного окрашивания не наблюдается.

Фурфурол осаждают двойным, по сравнению с теоретически необходимым, количеством флороглюцина, который предварительно растворяют в соляной кислоте (удельный вес 1,06). Затем жидкость в стакане доводят до метки, обозначающей объем 400 мл.

После перемешивания жидкость для полного осаждения флороглюцида выдерживают 15—18 ч, причем через 3 ч по бумажке, смоченной уксуснокислым анилином, проверяют отсутствие фурфурола и, следовательно, достаточное количество флороглюцина. При положительной реакции на фурфурол добавляют новое количество флороглюцина и через 3 ч производят повторную проверку.

После 15—18 ч зеленовато-черный осадок флороглюцида отфильтровывают через высушенный и взвешенный фильтр (лучше

Таблица 16

Определение пентозанов по флороглюциду (в г)

Флороглюцид	Фурфурол	Пентозаны	Флороглюцид	Фурфурол	Пентозаны
0,030	0,0182	0,0315	0,170	0,0909	0,1554
0,035	0,0209	0,0359	1,175	0,6935	0,1598
0,040	0,0235	0,0404	0,180	0,0961	0,1642
0,045	0,0260	0,0448	0,185	0,0987	0,1686
0,050	0,0286	0,0492	0,190	0,1013	0,1729
0,055	0,0312	0,0537	0,195	0,1039	0,1773
0,060	0,0338	0,0581	0,200	0,1065	0,1817
0,065	0,0364	0,0625	0,205	0,1090	0,1861
0,070	0,0390	0,0670	0,210	0,1116	0,1904
0,075	0,0416	0,0714	0,215	0,1142	0,1948
0,080	0,0442	0,0758	0,220	0,1168	0,1992
0,085	0,0468	0,0803	0,225	0,1194	0,2037
0,090	0,0494	0,0847	0,230	0,1220	0,2081
0,095	0,0520	0,0891	0,235	0,1245	0,2124
0,100	0,0546	0,0935	0,240	0,1271	0,2168
0,105	0,0572	0,0979	0,245	0,1297	0,2212
0,110	0,0598	0,1023	0,250	0,1323	0,2256
0,115	0,0624	0,1057	0,255	0,1349	0,2299
0,120	0,0650	0,1111	0,260	0,1374	0,2343
0,125	0,0676	0,1156	0,265	0,1400	0,2385
0,130	0,0702	0,1201	0,270	0,1426	0,2429
0,135	0,0728	0,1244	0,275	0,1452	0,2473
0,140	0,0754	0,1288	0,280	0,1473	0,2517
0,145	0,0780	0,1333	0,285	0,1504	0,2561
0,150	0,0805	0,1377	0,290	0,1529	0,2605
0,155	0,0831	0,1421	0,295	0,1555	0,2649
0,160	0,0857	0,1465	0,300	0,1581	0,2693
0,165	0,0883	0,1510			

применять тигель Гуча или стеклянный тигель с фильтром) и промывают осадок на фильтре 150 мл воды. Промытый осадок (с фильтром) сушат при 98—100° С до постоянного веса и взвешивают в закрытом тигле или в бюксе, так как осадок флороглюцида весьма гигроскопичен. Высчитав по разности вес осадка, по специальной таблице (табл. 16) находят содержание пентоз в навеске продукта.

Таблица 16 составлена для количеств флороглюцида от 30 до 300 мг. Эмпирически определено соответствующее им количество арабинозы, ксилозы и пентозы вообще, а также арабана, ксилана и других пентозанов. Навеску подбирают с таким расчетом, чтобы получилось количество флороглюцида, соответствующее указанным пределам.

При наличии в исследуемом объекте метилпентозанов по ходу реакции образуется метилфурфурол, который также осаждается флороглюцином.

#### Расчетные упражнения

1. При определении сахара по методу Бертрана на титрование израсходовано 15 мл 0,1 н. раствора перманганата калия. Сколько миллиграммов сахара содержится в 20 мл исследуемого раствора?

Ответ: 50 мг.

2. При определении сахара цианидным методом израсходовано 5 мл раствора сахара на 20 мл 1%-ного раствора  $K_3 [Fe(CN)_6]$  с коэффициентом 1,1. Сколько миллиграммов сахара содержится в 100 мл исследуемого раствора?

Ответ: 446,5 мг.

3. Для установки титра перманганата в серной кислоте было растворено 0,06 г железа. На титрование полученного раствора сернокислого железа израсходовано 10 мл перманганата. Вычислить титр перманганата по меди.

Ответ: 6,83 мг.

4. На 20 мл 1%-ного раствора  $K_3 [Fe(CN)_6]$  израсходовано 5 мл раствора сахара. Определить концентрацию сахара в растворе, который применялся для титрования.

Ответ: 0,4059 г в 100 мл.

5. При определении сахара в некотором растворе по цианидному методу израсходовано на 20 мл 1%-ного раствора  $K_3 [Fe(CN)_6]$  2 мл раствора сахара. Можно ли в этом растворе определить сахар по Бертрону без предварительного разбавления?

Ответ: нет.

6. При определении сахара по цианидному методу на 20 мл 1%-ного раствора  $K_3 [Fe(CN)_6]$  израсходовано 7 мл исследуемого раствора сахара. Можно ли в этом растворе определить сахар по Бертрону без предварительного разбавления?

Ответ: да.

7. 1 мл раствора  $KMnO_4$  соответствует 9 мг железа. При определении сахара по Бертрону израсходовано 10 мл  $KMnO_4$ . Определить концентрацию сахара в исследуемом растворе.

Ответ: 0,271 г на 100 мл.

8. Рассчитать поправочный коэффициент раствора красной кровяной соли, если концентрация сахара была 0,6% и на титрование 20 мл  $K_3[Fe(CN)_6]$  израсходовано 3,4 мл этого раствора сахара.

Ответ: 1,008.

9. Найти содержание сахарозы в повидле при количестве редуцирующих сахаров до гидролиза 32% и после гидролиза 62,6%.

Ответ: 28,4%.

10. Какую навеску повидла нужно взять для определения общего сахара по стандартному методу (Фелингова жидкость с метиленовым синим) при следующих исходных данных: концентрация сахара в повидле около 60%, вытяжка готовится в мерной колбе на 500 мл, инвертируется 50 мл и доводится до 100 мл, концентрация сахара в исследуемом растворе около 0,2%.

Ответ: 3,3 г.

---

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА ЖИРА И ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИРОВ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА ЖИРА

Содержание жира нормируется стандартами, в связи с чем этот показатель систематически контролируется не только в готовой продукции, но и в полуфабрикатах: обжаренных овощах (степень впитываемости масла), замесе икры перед расфасовкой в банки и др.

В консервах «Овощи фаршированные» содержание жира должно быть не менее 6% (перец, голубцы, томаты) и 8% (баклажаны), а в овощах, нарезанных кружочками, не менее 8% у кабачков и 12% у баклажанов; в овощной икре содержание жира должно составлять 9% ( $\pm 1\%$ ).

При определении жира в сырье, полуфабрикатах и готовых продуктах пользуются разными методами. Из сложной смеси разнохарактерных составных частей пищевого продукта жир выделяют экстракцией или центрифугированием. Первый способ основан на свойстве растительных и животных жиров не растворяться в воде, но легко извлекаться серным эфиром (температура кипения  $35,6^{\circ}\text{C}$ ), сероуглеродом ( $46^{\circ}\text{C}$ ), петролейным эфиром ( $50\text{—}60^{\circ}\text{C}$ ), бензином ( $80\text{—}110^{\circ}\text{C}$ ), дихлорэтаном и некоторыми другими органическими растворителями.

Все применяющиеся растворители должны иметь малый удельный вес и низкую температуру кипения, что ускоряет извлечение жира и последующее удаление растворителя. В качестве такого растворителя жиров в лабораторной практике большей частью пользуются серным эфиром, остальные органические растворители хотя и извлекают из продуктов меньше посторонних веществ, применяются все же очень редко, так как некоторые из них обладают малой химической стойкостью (четырёххлористый углерод), другие не растворяют всех триглицеридов (петролейный эфир не растворяет глицеридов оксикислот), наконец, многие из них не всегда удается получить в химически чистом виде.

Полученный после отгона эфира высушенный остаток показывает содержание так называемого сырого жира в анализируемом продукте.

Помимо различных триглицеридов, в эфирную вытяжку, особенно если в эфире содержится некоторое количество влаги и спирта, переходят и многие сопутствующие природным жирам вещества, а также другие составные части консервов. Сюда относятся свободные жирные кислоты, в заметном количестве встречающиеся нередко в растительных жирах, такие органические кислоты, как яблочная, вишневая, лимонная, янтарная и другие, различные воскообразные вещества, являющиеся сложными эфирами высших одноатомных спиртов, а также и свободные сложного состава ароматические спирты — фитостерин в растительных жирах и холестерин в животных жирах. В серном эфире также растворимы весьма близкие по строению к жирам различные фосфатиды; из них наиболее распространена группа лецитинов.

В эфирную вытяжку могут переходить и различные красящие вещества животных и растительных продуктов, в частности каротиноиды (каротины, криптоксантин, ликопин, ксантофилл), обуславливающие окраску моркови, томатов и пр., а также хлорофилл. Сырой жир может содержать еще смолы, эфирные масла, сернистые соединения, альдегиды, кетоны и другие вещества. Значительно увеличивает количество примесей в сыром жире влага, попадающая с эфиром (эфир может растворять до 2% воды) и с анализируемым продуктом. Объясняется это тем, что некоторые, не растворяющиеся в эфире составные части пищевых продуктов, например сахара, легко растворяясь в воде, переходят в эфирную вытяжку и тем самым увеличивают количество сырого жира; увеличивает его и часто содержащийся в продаваемом эфире спирт, хорошо растворяющий многие органические соединения. Ввиду этого, если в качестве растворителя применяют серный эфир, его необходимо предварительно очистить от примесей спирта и от воды; жир определяют в заранее измельченном и высушенном продукте.

**Очистка эфира.** Для удаления спирта в делительной воронке смешивают эфир с тройным объемом воды или 5%-ного раствора едкого натра. Закрыв пробкой воронку, ее энергично взбалтывают, быстро переворачивают трубкой вверх и во избежание возможного разрыва воронки приоткрывают кран, чтобы выпустить пары эфира. После нескольких взбалтываний и расслаивания смеси нижний водяной слой, содержащий спирт, сливают. Такое промывание повторяют 2—3 раза; эфирный слой сливают через горло воронки в колбу или склянку.

К эфиру небольшими порциями прибавляют прокаленный мелкозернистый хлористый кальций до тех пор, пока он не перестанет расплываться. После добавления некоторого избытка хлористого кальция склянку закрывают корковой пробкой, взбалтывают и оставляют стоять до следующего дня или, что лучше, на двое суток. Освобожденный таким образом от большей части воды

эфир отфильтровывают через складчатый фильтр в перегонную колбу, в которую для полного обезвоживания эфира прибавляют несколько кусочков металлического натрия, очищенного от верхнего слоя окислов и тщательно отжатого от керосина фильтровальной бумагой; затем колбу закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой.

Когда выделение пузырьков водорода прекратится, колбу открывают, соединяют с заранее собранным холодильником Либиха и на горячей водяной бане (но при отсутствии огня, так как пары эфира взрывчаты) перегоняют в сухую склянку. Чтобы предохранить отогнанный безводный эфир от обводнения его парами воды из воздуха, склянку во время дистилляции закрывают пробкой с двумя отверстиями, через одно из которых проходит форштосс от холодильника, а через другое — хлоркальциевая трубка.

Нами уже отмечалось, что наряду с обезвоживанием эфира необходимо высушить и анализируемый продукт. Однако в ряде случаев, когда продукт особенно богат сахарам, крахмалом или белками, которые после высушивания могут обволакивать частицы жира и тем самым затруднять его извлечение, целесообразно после измельчения и до высушивания предварительно обработать продукт холодной водой для удаления сахаров или же разбавленной соляной кислотой, частично гидролизующей другие углеводы и белки и разрыхляющей стенки клеток.

Пищевые продукты можно сушить при температуре около  $100^{\circ}\text{C}$  (в сушильном шкафу) в течение 3 ч. Обычно продукт не высушивают до постоянного веса, так как на это уходит много времени; кроме того, большие погрешности могут получиться вследствие окисления жиров. Остающееся после трехчасового высушивания незначительное количество влаги заметного влияния на результаты анализа не оказывает.

Вещества, богатые жирами, особенно если последние содержат много непредельных кислот, как например, рыбное сырье и консервы из него, рациональнее высушивать в вакуум-аппарате и в атмосфере индифферентного газа. Для обезвоживания анализируемого продукта можно также растирать навеску этого продукта в ступке с высушенным при  $120^{\circ}\text{C}$  гипсом.

### **ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖИРА**

Жир экстрагируют в аппарате Сокслета (рис. 35) главным образом серпым или петролевым эфиром, в особых случаях — другими указанными выше органическими растворителями. Нагревание удобнее всего производить при помощи электрических ламп или на водяной электрической бане.

Величина навески продуктов колеблется в зависимости от содержания жира в консервах или сырье. В овощном сырье количество жира составляет десятые доли процента, в овощных же

консервах вследствие введения растительного масла с заливкой и при обжарке овощей и фарша количество жира достигает 6—8% и более. Соответственно этому и навеску для сырья берут около 10 г, а для консервов— около 5 г. В животном и рыбном сырье жир определяют обычно в навеске величиной от 5 до 10 г, опять-таки в зависимости от содержания жира. Если сырье богато жиром, то рекомендуется навеску до высушивания растереть в ступке с 10—12 г прокаленного песка. При отборе навески следят, чтобы жир не отслоился.

По ГОСТу исследуемый образец обезвоживают гипсом. Навеску продукта переносят в фарфоровую ступку с гипсом на дне и туда же добавляют отвешенный на технических весах жженный гипс из расчета 4 г на 1 г навески при 75%-ном содержании влаги в навеске. Чтобы на часовом стекле или фарфоровой чашке не осталось частиц навески, на нее насыпают немного жженого гипса и всю массу тщательно переносят в ступку. Навеску перемешивают в ступке с гипсом. 1 г гипса связывает 0,2 г воды. Жженный гипс получают высушиванием при 120° С.

Высушенную навеску помещают в специальную гильзу экстракционного аппарата и прикрывают слоем обезжиренной ваты для того, чтобы частички вещества не уносились растворителем из гильзы. Если навеска не обезвожена гипсом, ее можно высушить в самой гильзе, поместив ее с навеской продукта в сушильный шкаф на 3 ч. Для обезвоживания можно также применять безводный сульфат натрия или двуметаллический фосфат натрия, получаемые после прокаливания.

Если нет готовой гильзы, ее можно приготовить из фильтровальной бумаги; для этого бумагой обертывают цилиндрический предмет (стеклянный цилиндр, пестик от ступки или круглую деревянную палочку) диаметром на 4—5 мм меньше диаметра экстрактора, в который помещается гильза. Края полученного бумажного цилиндра плотно загибают внутрь так, чтобы получилось дно без щелей; затем это дно выстилают обезжиренной эфиром ватой, чтобы навеска не высыпалась. Навеску в гильзе закрывают сверху слоем обезжиренной ваты, верхние края гильзы плотно загибают внутрь.

Высота гильзы должна быть на несколько миллиметров меньше высоты сифонной трубки аппарата Сокслета. Перед началом

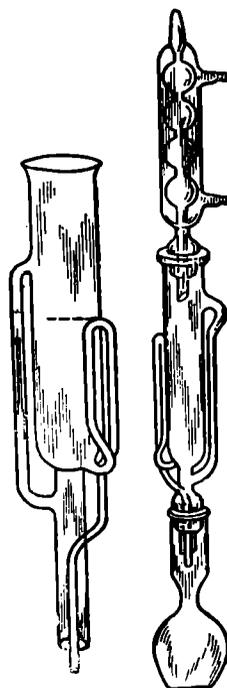


Рис. 35. Аппарат Сокслета.

экстрагирования необходимо проверить, хорошо ли пришлифованы части аппарата; при отсутствии шлифа можно соединить их плотно пригнанными корковыми пробками.

Экстрактор — основная часть аппарата Сокслета — представляет собой цилиндрический сосуд, соединенный с приемной колбой двумя трубками: сифонной изогнутой, по которой переливается растворитель в приемную колбу, и широкой, по которой поднимаются из приемной колбы пары растворителя. Попадая в холодильник, пары сгущаются, и жидкий эфир стекает в экстрактор, в который предварительно помещают навеску исследуемого продукта. Растворитель, накапливаясь, извлекает жир из вещества, и, как только уровень жидкости в экстракторе достигнет уровня верхнего колена сифонной трубки, раствор перельется по ней в приемную колбу, при нагревании последней пары чистого растворителя снова поднимаются в холодильник и весь цикл повторяется.

Таким образом, одним и тем же небольшим количеством растворителя можно перевести в приемную колбу весь жир, содержащийся во взятой навеске. Обычно для полного экстрагирования необходимо, чтобы прошло 35—40 переливаний по (7—10 в час), причем предварительно веществу дают настояться в течение 6—8 ч с растворителем (в экстракторе, наполненном ниже высоты сифонной трубки). При выполнении этого указания приемную колбу перед началом нагревания наполняют растворителем не на  $\frac{2}{3}$  объема, как обычно, а соответственно меньшим количеством.

Решающее значение при экстрагировании жира имеет не время, а частота переливаний. Так, для соевых бобов полнота определения жира достигается при 24 переливаниях независимо от температуры нагрева и скорости переливания. По данным нашей лаборатории, для полноты извлечения жира эфиром из многих рыбных и овощных консервов необходимо произвести 33—36 переливаний.

Быстроту наполнения экстрактора можно регулировать, так как она зависит от температуры нагрева (при пользовании водяной баней температура воды не должна быть выше 50—55° С); при низкой температуре переливание замедляется, при высокой температуре наблюдается слишком интенсивное парообразование, при котором пары растворителя, не успевая конденсироваться, будут уходить в воздух (значительное увеличение потерь), при этом наполнение также замедляется.

Конец извлечения жира определяют либо выпариванием на часовом стекле последних капель эфирной вытяжки, либо смачиванием полоски фильтровальной бумаги. Остающийся жирный след указывает на необходимость продолжения экстрагирования. Когда извлечение жира закончено, эфир последний раз переливают в приемную колбу, прекращают нагревание, разливают

прибор и вынимают гильзы с веществом из экстрактора; затем снова собирают прибор и отгоняют растворитель из приемной колбы в пустой экстрактор, не давая ему уже переливаться по сифонной трубке.

Когда большая часть растворителя отогнана из колбы, аппарат разбирают, растворитель из экстрактора сливают в склянку, а колбу ставят на кипящую водяную баню для окончательного удаления растворителя и затем сушат в шкафу при 100—105°С в течение 1,5—2 ч. Чтобы избежать окисления жира (что особенно возможно при сушке рыбьего жира), колбу рекомендуется время от времени наполнять углекислым газом из аппарата Киппа. Колбу с высушенным жиром охлаждают 30—35 мин в эксикаторе, оставшийся углекислый газ удаляют продуванием воздуха и затем колбу взвешивают на аналитических весах; по разности весов находят количество извлеченного жира. Окончательный результат выражают в процентах по отношению к навеске.

### Другие методы экстрагирования

Хрупкость аппарата Сокслета, длительность экстракции, связанная с конструкцией аппарата (действие на продукт холодного эфира), значительные потери растворителя (50—60% от взятого количества) и другие недостатки побудили многих исследователей работать в направлении совершенствования аппарата Сокслета и изыскания других, более совершенных приборов.

В литературе можно найти описание новых экстракционных аппаратов. Простой прибор, сокращающий время анализа и уменьшающий потери, предложен в 1934 г. Зайченко. Особенностью прибора, позволяющей увеличить быстроту экстракции, является возможность экстрагирования горячим эфиром, причем через анализируемый продукт непрерывно протекают новые порции эфира. Этот аппарат изготавливается Союзлаборреактивом [37].

Аппарат Зайченко состоит из трех частей: подвешного экстрактора, колбы и вертикального холодильника. Экстрактор за проводочные ушки подвешивают на стеклянные крючки, припаянные к пробке холодильника. Перед тем как собрать прибор, на плоское дно экстрактора, имеющее посередине отверстие, кладут два кружочка фильтровальной бумаги, что способствует получению прозрачного эфирного раствора. Поверх фильтрующего слоя бумаги помещают патрон с исследуемым веществом. Патрон готовится обычным способом из фильтровальной бумаги, нарезанной на прямоугольники размером примерно 185×75 мм.

Загруженный экстрактор подвешивают к холодильнику, присоединяют колбу, вливают через холодильник 25—30 мл эфира и начинают экстрагирование на электрической водяной бане. Необходимо следить, чтобы нижний край экстрактора не касался по-

верхности эфира, так как в противном случае часть жира может остаться на стенках экстрактора. Порядок окончания анализа такой же, как по методу Сокслета.

К аппаратам такого же типа относятся экстракционный аппарат Присса, модифицированный в лаборатории ОТИПХП [90] и испытанный на разных видах консервов.

Аппарат состоит из конической колбы, холодильника и экстрактора. Колбу закрывают пробкой, в которую входит холодильник; кроме того, в пробке имеются два крючка, на которые подвешивают экстрактор. Последний представляет собой металлическую цилиндрической формы сеточку, сделанную из тонкой медной проволоки. Подвешенная на крючках сеточка находится, таким образом, под нижним концом трубки холодильника. Условия проведения анализа аналогичны описанным.

### **Косвенные методы определения жира**

Большого внимания заслуживают более быстрые и экономически более выгодные косвенные методы определения жира (Рушковский), основанные на определении потери в весе высушенной навески продукта после экстракции жира. Эти методы прежде всего избавляют от необходимости высушивать жир в токе индифферентного газа (экономия во времени), так как обезжиренный остаток продукта можно сушить в обыкновенных условиях. Кроме того, в одном аппарате можно экстрагировать несколько навесок в отдельных пакетиках, что особенно удобно для контроля производства.

Согласно ГОСТу навеску консервов в 5 г высушивают 3—4 ч при 98—100°С и количественно переносят на заранее высушенный прямоугольный листок фильтровальной бумаги (размером 6×7 см) и заворачивают в виде пакетика. Для предотвращения возможных потерь пакетик, в свою очередь, заворачивают в несколько больший лист бумаги (размером 7×8 см) так, чтобы линии загиба обоих пакетиков не совпадали. Листочки фильтровальной бумаги, в которые заворачивают исследуемый продукт, также предварительно высушивают и взвешивают.

Для определения жира часто используют имеющийся измельченный и высушенный продукт. В этих случаях величину навески лучше всего определить по разности между весом пробирки с исследуемым веществом и весом пустой пробирки. Суммарный вес двух листиков фильтровальной бумаги и навески продукта составляет вес пакетика до экстракции. Несколько приготовленных таким образом пакетиков, пронумерованных графитным карандашом, помещают в экстрактор аппарата Сокслета и подвергают экстрагированию.

Пакетики в склянке или экстракторе обливают эфиром и оставляют на ночь, после чего экстрагирование продолжается 5 ч.

Когда будет достигнуто полное извлечение жира, вынутые из экстрактора пакетики высушивают, чтобы удалить эфир, затем перекалывают во взвешенные бюксы, сушат в течение 1,5—2 ч в сушильном шкафу при 100° С и после охлаждения в эксикаторе взвешивают. По разности между первоначальным весом пакетиков (до экстракции) и весом их после экстракции и высушивания определяют содержание жира в продукте.

Применяя косвенный метод, жир можно определять в пищевых продуктах при помощи аппаратов Сокслета, Зайченко, Присса и др. В лаборатории ОТИПХП на модифицированном аппарате Присса проведены анализы различных овощных и рыбных консервов.

Навеску средней пробы консервов около 3 г высушивали при 95—100° С в течение часа. Высушенную навеску помещали в маленькую гильзу из фильтровальной бумаги, сушили при тех же условиях еще 30 мин и после охлаждения взвешивали на аналитических весах. Взвешенную гильзу помещали в сеточку, которую подвешивали на крючки пробки холодильника. Затем в коническую колбу наливали 100 мл серного эфира, закрывали ее пробкой и соединяли с холодильником и экстрактором, в котором находилась навеска консервов. Экстракцию проводили на водяной бане (электрической) при 70° С в течение 1,5 ч. По окончании экстракции прибор осторожно разнимали, быстро извлекали из него гильзу, помещали ее в стаканчик и сушили при 95—100° С в течение часа. Количество жира определяли по разности веса гильзы до и после экстракции.

Результаты параллельных анализов близко совпадали между собой, а отклонение от метода Сокслета в большинстве случаев не превышало  $\pm 0,15\%$  от веса жира.

С помощью такого же косвенного метода можно определить количество жира в простом по конструкции аппарате Реутова без нагревания растворителя.

Аппарат (рис. 36) состоит из толстостенной конической колбы, закрытой пробкой, в которую вставляется делительная воронка 1 на 250—300 мл. В месте затворов колбы и делительной воронки имеются отверстия для выхода воздуха. К воронке прикрепляется короткая пробирка 2 с маленьким отверстием на дне, служащая экстрактором. На дно экстрактора помещают слой обезвоженного асбеста, а поверх него — навеску высушенного вещества (1—5 г)

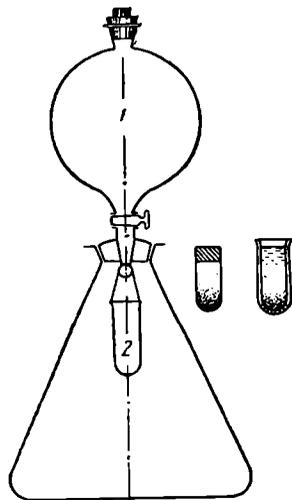


Рис. 36. Аппарат Реутова.

и продукт прикрывают обезжиренной ватой. Величину навески определяют следующим образом. В бюксе взвешивают экстрактор фильтрующим слоем асбеста и ватой; затем, вынув вату, всыпают исследуемое вещество, поверх него кладут вату, и экстрактор снова взвешивают. По разности между вторым и первым взвешиванием определяют величину навески.

Когда прибор собран, делительную воронку наполняют эфиром и кран воронки приоткрывают так, чтобы в минуту стекало 2—3 капли. Эфир таким образом проходит через всю толщу исследуемого продукта и стекает в колбу. Окончание экстрагирования устанавливают пробным испарением на стекле капли жидкости, вытекающей из экстрактора. Обычно экстрагирование продолжается в течение ночи; после окончания экстрагирования выталкивают проволокой из экстрактора все содержимое в ту же бюксу, высушивают и взвешивают. По разности между общим весом до и после экстрагирования определяют содержание жира в навеске продукта.

### **Экстракционно-весовой метод определения жира в овощных и закусочных консервах и обжаренных овощах (ВНИИКОП)**

В тарированную, свернутую в виде кармана фильтровальную бумагу (40×100 мм) отвешивают на теххимических весах 10 г тщательно подготовленной растертой средней пробы консервов или 5 г обжаренных овощей. Навеску продукта опускают на дно специальной металлической пробирки (рис. 37) емкостью 300—350 мл, в которую добавляют автоматом-меркой или заранее взвешенные 7,5 г (для овощей 5 г) безводной кальцинированной соды и 20 мл бензина (температура кипения 90—120°С), или дихлорэтана. После этого содержимое пробирки тщательно перемешивают металлическим пестиком в течение 4—5 мин до получения однородной массы. Сода, выделяя при поглощении влаги некоторое количество тепла, способствует быстрому растворению жира. Необходимо следить, чтобы температура внутри пробирки не поднималась выше 32°С, так как при более высокой температуре понижается водозадерживающее свойство соды.

По окончании размешивания раствор фильтруют. Для этого в пробирку вставляют пробку с двумя трубками: короткой, согнутой — для нагнетания воздуха при помощи резиновой груши, и длинной, достигающей дна пробирки, с расширением на конце — для помещения фильтра.

К длинной трубке присоединена градуированная калиброванная пипетка. Под давлением воздуха фильтрованный бензиновый раствор поднимается в пипетку. 2 мл раствора жира (при работе с торзионными весами) или 5 мл (при работе с аналитическими или техническими весами) тщательно, по каплям, переводят

в предварительно высушенный и взвешенный алюминиевый стаканчик или чашечку.

При весах с нагрузкой до 500 мг вес стаканчика не должен превышать 350 мг. Для удаления растворителя стаканчик поме-

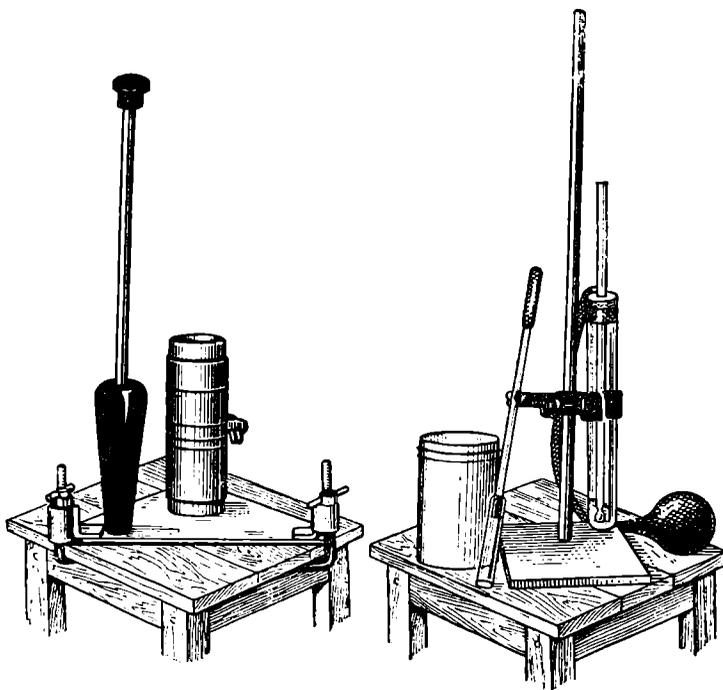


Рис. 37. Аппарат ВНИИКОП.

щают в водо-глицериновую баню или сушильный шкаф с терморегулятором, температура которых на 10—16° С выше температуры кипения растворителя.

После удаления растворителя (около 15 мин) стаканчик вынимают и через 1—2 мин, после охлаждения, взвешивают на тех же весах.

Расчет процентного содержания жира производится по следующей формуле:

$$x = \frac{BV \cdot 100}{\left(\Gamma - \frac{B}{0,92}\right) a \cdot 1000},$$

где:  $x$  — содержание жира в %;

$B$  — число миллилитров растворителя, предназначенного для извлечения жира;

- B* — вес жира в стаканчике в мг;  
*Г* — число миллилитров раствора, внесенного в стаканчик;  
*a* — навеска продукта в г;  
 0,92 — удельный вес жира.

С 1958 г. этот метод является стандартным.

### Ускоренный экстракционно-весовой метод определения жира (ОТИПХП) [62]

Аппарат (рис. 38) состоит из перегонной колбы 1, двух приемников 2 и 3, делительной воронки 4, сифонной трубки 5, вертикального холодильника 6, двух электрических песочных бань 7 и двух термометров 8, погруженных в масло.

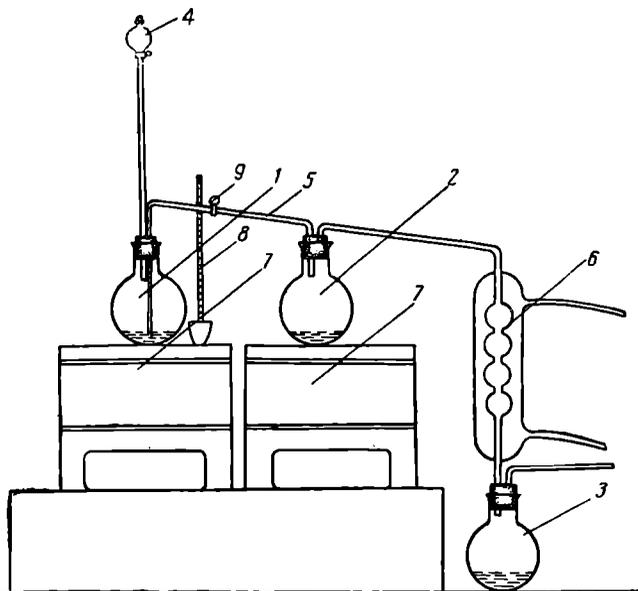


Рис. 38. Установка ОТИПХП для экстракции

Перед составлением прибора в перегонную колбу помещают 5—10 г продукта и закрывают кружочком фильтровальной бумаги. Когда температура достигнет  $50^{\circ}\text{C}$ , через делительную воронку приливают 2,5 мл бензина и начинают отгонку паров воды и бензина в предварительно взвешенный первый приемник. Температуру песочной бани поддерживают на уровне  $150^{\circ}\text{C}$ . В течение 8—10 мин после шести-восьмиразовых прибавлений бензина по 2,5 мл большая часть влаги продукта удаляется, и после этого начинают экстракцию жира. Для этого приливают

в перегонную колбу 15 мл бензина, экстрагируют жир при бурном кипении смеси (температура 80—90°С) и по истечении минуты раствор жира в бензине сифонируют в первый приемник, открывая краник 9.

В зависимости от исследуемого материала обработку бензином проводят 8—10 раз (по 10 мл). Процесс экстракции и сифонирования продолжается 12—15 мин. Одновременно подогревается первый приемник, и поэтому параллельно с экстракцией жира происходит отгонка бензина из первого во второй приемник.

Установив окончание процесса извлечения жира при помощи фильтровальной бумаги, отгоняют весь бензин, прекращают нагревание, разбирают прибор, и для полного удаления остатков бензина первый приемник с жиром нагревают 8—10 мин при 130—140°С. После охлаждения и взвешивания колбы находят количество жира и выражают его в процентах. Продолжительность анализа составляет 40—60 мин.

Проверка метода на овощных, мясных и мясо-растительных консервах показала удовлетворительную точность, воспроизводимость и незначительные отклонения от стандартного метода, что делает возможным использование этого метода в цеховом контроле.

Определение жира можно также проводить методом настаивания. Но так как эти методы менее точны и в практике анализа консервов не применяются, то описание их мы не приводим.

### Определение жира центрифугированием

Многочисленные модификации методов последовательного извлечения жира и методов настаивания длительны; для проведения их в большинстве случаев необходима специальная и хрупкая аппаратура. К числу быстрых методов определения жира относится метод, разработанный для молока и молочных продуктов. Он основан на том, что исследуемый продукт после соответствующей обработки, облегчающей отделение жира, центрифугируют в специальных стеклянных сосудах — жиромерах (рис. 39). Под влиянием центробежной силы жир скопляется сплошным слоем в верхнем конце жиромера, имеющем деления, и количество жира определяют непосредственным отсчетом.

В качестве химических реагентов, с которыми до центрифугирования смешивается анализируемый продукт, употребляют серную кислоту (удельный вес 1,82) и амиловый спирт. Научно-теоретическое обоснование действия этих реактивов дал Перов.

Непосредственному отделению жира в виде сплошного слоя при центрифугировании препятствует абсорбция жировыми шариками других составных частей продукта и адгезия, то есть сила притяжения между жировыми шариками и остальными составными частями жидкой фазы продукта. Прибавляемая серная кислота (при применении других методов — щелочь и соли органических

кислот), растворяя белки, ослабляет адгезию, а амиловый спирт способствует слипанию жировых шариков, которое усиливается еще нагреванием смеси. Последующее центрифугирование приводит к образованию в верхней части жиромера сплошного, ясно отделенного от остальной массы слоя жира из слипшихся шариков.

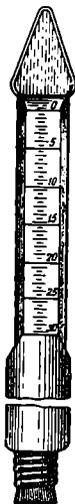


Рис. 39.  
Жиромер.

Перов отрицает предположение об отделении при центрифугировании вместе с жиром и трудно растворимого в воде амилового спирта; по его мнению, амиловый спирт, реагируя с серной кислотой, образует сложный амилосерный эфир, растворяющийся в остальной части жидкости и также способствующий слипанию жировых шариков. Эта реакция, однако, не проходит количественно — небольшая часть амилового спирта окисляется до изовалериановой кислоты, другая, также незначительная часть (около 3% от количества жира), выделяется вместе с жировым слоем.

Таким образом, в жиромере собирается не чистый жир. Кроме того, следует учесть, что небольшое количество жира остается в нижней части жиромера в серно-кислотном растворе, так как часть жира разлагается серной кислотой и продукты разложения растворяются. Переходом части жира в кислотный раствор объясняется получение большей частью несколько приуменьшенных, сравнительно с методом Сокслета, результатов, но параллельные анализы из одной средней пробы довольно близко совпадают между собой. Такие результаты получены после некоторых уточнений метода и при исследовании ряда предприятий консервной промышленности научно-исследовательскими институтами консервной промышленности и заводскими лабораториями. Результаты сравнительных анализов (отклонения от данных, по Сокслету, в среднем на 0,5%) показали возможность применения этого метода в условиях заводского контроля при определении жира в бульонах и соусах.

Эти жидкие полуфабрикаты после тщательного размешивания представляют собой среду, в которой жир до некоторой степени, как и в молочных продуктах, эмульгирован и в виде маленьких жировых шариков распределен по всей массе исследуемого образца. Следовательно, и тут, растворяя белковые вещества реактивами, ослабляющими адгезию, осторожным нагреванием и центрифугированием можно полностью отделить жир.

Техника определения. В жиромер вводят сначала 10 мл серной кислоты (удельный вес 1,82), затем 11 мл хорошо взболтанной средней пробы образца и 1 мл амилового спирта. Жиромер, закрытый резиновой пробкой, в течение 2—3 мин сильно и быстро взбалтывают и ставят на 5 мин в водяную баню, нагретую до 65°С.

После центрифугирования жиромер снова помещают на 5 мин в водяную баню, вынимают и отсчитывают число делений, занимаемых жиром. Перед отсчетом нижнюю границу жирового столбика устанавливают точно на каком-нибудь делении, вращая пробку вверх или вниз. Каждое деление соответствует 0,1% жира при навеске, равной 11,33 г (вес 11 мл молока при удельном весе 1,03).

Процентное содержание жира в продукте рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{B \cdot 0,1 \cdot 11,33}{C},$$

где:  $x$  — содержание жира в %;

$B$  — показание жиромера;

$C$  — навеска;

0,1 — цена одного деления жиромера в %.

Описанный метод определения жира, однако, по точности уступает методам экстрагирования и не вполне удовлетворяет тем требованиям, какие предъявляются к стандартным методам.

К числу методов, пригодных лишь для целей цехового контроля, по степени получаемой точности относится быстрый метод определения количества жира при помощи рефрактометра.

### Определение жира при помощи рефрактометра

Метод разработан ВНИИКОПом для определения жира в овощных консервах и для контроля обжарки овощей.

Метод основан на извлечении жира из анализируемого продукта  $\alpha$ -монобромнафталином ( $C_{10}H_7Br$ ) и последующем определении количества растворенного жира по коэффициентам преломления монобромнафталинового раствора жира и чистого растворителя. При растворении жира в монобромнафталине его высокий показатель преломления понижается на величину, пропорциональную количеству растворенного масла. Расчет производится по формуле или специальным таблицам.

Ввиду высокого коэффициента преломления  $\alpha$ -бромнафталина (1,6582) вместо обычного лабораторного рефрактометра (РЛ) следует применять универсальный рефрактометр.

Навеску в 3 г подготовленной средней пробы (однородной, без крупных частиц и кожицы) продукта, взвешенной на часовом стекле, переносят в ступку, снимая со стекла остатки при помощи 3 г безводного сернистого натрия. В ступку добавляют 2 г промытого песка и вновь растирают пестиком в течение минуты, затем отмеривают точно 3 мл монобромнафталина (для обжаренных овощей — 5 мл) и вновь все растирают пестиком в течение 3 мин.

Смесь переносят из ступки на маленький фильтр, собирая фильтрат в небольшой химический стаканчик.

Фильтрат перемешивают стеклянной палочкой, и 2—3 капли наносят на призму универсального рефрактометра (описан на стр. 49), градуированного при 20° С, и определяют коэффициент преломления. Определение рефракции проводят 3 раза и берут для расчета среднее арифметическое.

Показатель преломления растворителя ( $\alpha$ -бромнафталина) должен быть определен заранее при той же температуре.

Точный объем монобромнафталина устанавливают путем деления его веса на удельный вес, который определяют обычным пикнометрическим методом.

Процентное содержание жира в исследуемом объекте вычисляется по формуле:

$$x = \frac{V_p d_{ж}}{g} \frac{P_p - P_{p. ж}}{P_{p. ж} - P_{ж}} 100,$$

где:  $x$  — содержание жира в исследуемом продукте в %;  
 $V_p$  — объем монобромнафталина, предназначенный для извлечения жира, в мл;  
 $d_{ж}$  — удельный вес жира при 20° С;  
 $g$  — навеска анализируемого продукта;  
 $P_p$  — коэффициент рефракции монобромнафталина; при 20° С  $P_p = 1,6582$ ;  
 $P_{p. ж}$  — коэффициент рефракции монобромнафталинового раствора жира;  
 $P_{ж}$  — коэффициент рефракции жира; для подсолнечного масла при 20° С  $P_{ж} = 1,4736$ , для кунжутного масла  $P_{ж} = 1,4747$ .

В случае отсутствия устройства для поддержания в рефрактометре постоянной температуры 20° С ее поддерживают близкой к 20° С и на каждый градус температуры выше или ниже 20° С вносят поправку: для масла  $\pm 0,00035$ , для  $\alpha$ -монобромнафталина  $\pm 0,00046$ , для смеси  $\pm 0,0004$ .

Необходимо иметь в виду, что рефрактометрический метод дает приемлемые для цехового контроля результаты лишь в условиях строго определенной температуры при измерении коэффициента рефракции, что позволяет его применять лишь в хорошо организованных и оборудованных заводских лабораториях. При соблюдении этих условий расхождение со стандартным методом не превышает  $\pm 0,5\%$ . Разработаны таблицы температурных поправок в пределах от 5 до 35° С и установлена возможность взятия навески на технoхимических весах [97, вып. II, ч. 1, 1959].

Рефрактометрический метод применяется в кондитерской промышленности [12, 1949, № 4], в частности в цеховом контроле халвичного производства.

Метод неприменим при исследовании продуктов, природа жира которых не установлена.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИРОВ

В практике контроля производства заводским лабораториям приходится давать заключения о доброкачественности и соответствии стандартным требованиям различных жиров. Такое заключение большей частью приходится делать на основе комплекса органолептических, физических и химических показателей средней пробы исследуемого жира.

При анализе обычно ограничиваются определением вкуса, запаха, цвета, прозрачности, количества отстоя, удельного веса и некоторых химических показателей — степени кислотности, числа омыления и йодного числа. К более детальному исследованию и определению остальных физических и химических показателей, например вязкости, ацетильного числа, числа Поленске и др., прибегают лишь в исключительных случаях, когда предполагают фальсификацию жира.

Вкус масла определяют при 20° С; для определения запаха масло при той же температуре наносят тонким слоем на стеклянную пластинку или, что лучше, растирают на руке; более отчетливо запах масла ощущается при предварительном подогреве его на водяной бане до 50° С. При определении цвета часть среднего образца наливают в чистый стакан из прозрачного бесцветного стекла диаметром около 5 см (при бледной окраске наливают слой масла в 10 см, при темной — в 5 см) и определяют цвет при 20° С в проходящем и отраженном свете. Оттенок масла, а также толщину слоя, при котором производилось наблюдение, отмечают в журнале. Для сравнения целесообразно рядом, в таких же условиях ставить образец масла нормального качества.

При необходимости установить интенсивность окраски цвет масла сравнивают с цветной шкалой растворов йода в йодистом калии в условиях, указанных ГОСТом. При установлении количества отстоя 100 мл тщательно перемешанной средней пробы масла вносят в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 мл и с делением 0,5 см. После 48-часового стояния при 15—20° С отмечают количество отстоя, которое не должно превышать 2% по объему. В этой же пробе определяют прозрачность масла, рассматривая его в проходящем и отраженном свете.

### Определение удельного веса

Удельный вес различных жиров может несколько изменяться в зависимости от условий и времени хранения, способа получения и других факторов. Однако, несмотря на некоторую изменчивость, удельный вес при обязательном сопоставлении с другими показателями является одной из важных величин при определении

различных жиров или установлении характера и количества загрязнений.

Удельный вес жиров определяют ареометром, пикнометром, на весах Вестфала и другими способами.

Ареометром определяют удельный вес жидких и не очень густых жиров. Ареометр медленно погружают в масло, налитое в достаточно широкий стеклянный цилиндр. Отсчет производят через 10—15 мин, когда ареометр примет температуру масла 20° С.

Более точно удельный вес можно определить пикнометром. Для определения удельного веса твердых жиров применяют специальные пикнометры или пользуются способами, основанными на погружении кусочков жира в нерастворяющую их жидкость (вода, спирт) и на последующем измерении объема вытесненной воды или спирта [29].

### Определение кислотного числа

Кислотным числом называют число миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. Этот показатель не относится к числу констант, так как он мало зависит от природы жира и сильно изменяется от времени и условий хранения масла. Свежие жиры обычно имеют весьма незначительную кислотность, причем у растительных жиров она несколько больше, чем у животных.

В пищевых жирах кислотное число не должно превышать 3,5. В условиях консервного производства коэффициент кислотности жира имеет значение не только при оценке качества принимаемого на завод жира, но и в цеховом контроле как показатель степени прогорклости масла в обжарочных печах.

Для определения кислотного числа в коническую колбу отweighивают около 5 г (для слабокислых 7—10 г, для сильнокислых 1—3 г) предварительно фильтрованного и высушенного жира и растворяют его в 50—60 мл нейтральной смеси серного эфира и этилового спирта (обычно 2:1). Смесь нейтрализуют в присутствии нескольких капель соответствующего индикатора 0,1 н. раствором щелочи до получения заметного окрашивания. Если при взбалтывании жир не растворяется, то всю смесь слегка нагревают на водяной бане. Полученный раствор после охлаждения приблизительно до комнатной температуры быстро титруют при постоянном взбалтывании 0,1 н. раствором едкого кали (можно раствором едкого натра) в присутствии фенолфталеина (5 капель 1%-ного спиртового раствора) при светлоокрашенных жирах и в присутствии тимолфталеина (1 мл 1%-ного спиртового раствора) или алкалблэу 6В (1 мл 0,75%-ного спиртового раствора) при темноокрашенных жирах.

Нейтрализация свободных жирных кислот более четко проводится со спиртовым раствором щелочи. Если для титрования

применяют водный раствор щелочи, необходимо следить, чтобы количество спирта, прибавленного для растворения жира, превышало не менее чем в 5 раз число миллилитров израсходованной щелочи. При несоблюдении этого соотношения возможны погрешности вследствие гидролиза образующихся солей жирных кислот (раствора мыла).

Кислотное число  $K$  вычисляют по формуле:

$$K = \frac{5,611b}{a},$$

где: 5,611 — титр 0,1 н. КОН в мг;

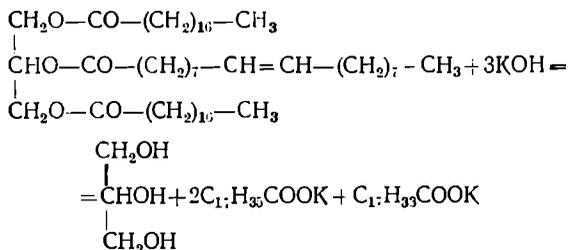
$a$  — величина навески жира в г;

$b$  — число миллилитров щелочи, израсходованной на титрование, в пересчете на точно децинормальную.

Кислотность жира выражают иногда в градусах. Число градусов кислотности измеряется числом миллилитров 1 н. щелочи, необходимой для нейтрализации кислот, находящихся в 100 г жира. Кислотность темноокрашенных жиров лучше определять в специальных колбах с боковыми полыми трубками в виде ручки, облегчающей при титровании наблюдение за изменением окраски жира и установление момента нейтрализации всех кислот. Если окончание титрования не удастся четко определить и в этих колбах, то жирные кислоты извлекают 90 %-ным этиловым спиртом и полученный спиртовой раствор кислот титруют щелочью.

### Определение числа омыления

Числом омыления называется число миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации кислот как свободных, так и связанных глицерином, содержащихся в 1 г жира. Гидролитический распад жиров как сложных эфиров, например  $\beta$ -олеодистеарина, в щелочной среде проходит по уравнению:



Из приведенного уравнения видно, что одно и то же весовое количество едкого кали будет омылять различные весовые количества жиров в зависимости от молекулярного веса входящих в их состав кислот. С другой стороны, для полного омыления одинаковых весовых количеств различных жиров требуются раз-

личные весовые количества щелочи, так как они содержат различные триглицериды в неодинаковых количествах. Это число будет большим у того жира, у которого больше жирных кислот с малым молекулярным весом, и меньшим у того, у которого больше кислот с высоким молекулярным весом. Таким образом, число омыления, являющееся одной из констант жира, характеризует в известной степени молекулярный вес кислот жира.

Для анализа в коническую колбу емкостью 150—200 мл отвешивают на аналитических весах около 2 г жира, приливают 25 мл 0,5 н. раствора едкого кали в спирту (95° С), закрывают колбу обратным воздушным холодильником (стеклянная трубка длиной 75 см) и нагревают 40—50 мин на кипящей водяной бане при частом взбалтывании. При этом смесь не должна вспениваться и попадать на пробку.

Окончание омыления определяют по исчезновению в жидкости капелек жира. По окончании омыления еще теплый раствор оставшейся щелочи при постоянном помешивании оттитровывают 0,5 н. раствором соляной кислоты в присутствии тех же индикаторов, что и при определении кислотного числа. Разница между числом миллилитров прибавляемой щелочи и оставшейся после омыления жира указывает объем щелочи, пошедшей на нейтрализацию всех кислот жира. Это число, умноженное на 28,055 (титр 0,5 н. щелочи) и затем деленное на величину взятой навески жира, дает число омыления исследуемого образца.

Ввиду того, что титр спиртового раствора щелочи с течением времени изменяется даже в зависимости от качества стекла, необходимо параллельно с анализом масла в таких же точно условиях провести контрольное определение числа омыления в посуде того же стекла без жира. Этим определением устанавливается действительный объем точно 0,5 н. раствора щелочи, который взят для омыления жира.

Следует отметить, что спирт, применяемый для приготовления 0,5 н. щелочи, должен быть свободен от примесей альдегидов и сивушных масел. Для очистки спирта достаточно обработать его животным или древесным углем при встряхивании. Для этих же целей применяют обработку спирта небольшим количеством кристаллического  $\text{KMnO}_4$  и последующую отгонку его после прибавления  $\text{CaCO}_3$  для нейтрализации кислот. Спиртовой раствор щелочи, приготовленный из неочищенного спирта, быстро буреет и делается негодным для аналитических определений.

#### Число омыления важнейших пищевых жиров

Подсолнечное масло	188—194
Соевое масло	192—194
Горчичное масло	172—180
Оливковое масло	174,5—203
Хлопковое масло	191—198
Говяжий жир	191—200
Бараний жир	192—196

Если известно число омыления жира и его кислотное число, можно определить эфирное число жира. Под эфирным числом жира понимают число миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации только связанных жирных кислот в 1 г жира. Эта величина определяется разностью между числом омыления и кислотным числом.

### Определение йодного числа

Йодным числом называется количество галоида в граммах (в пересчете на йод), присоединяемое к 100 г жира, то есть количество йода в процентах от веса исследуемого жира.

Йод (и другие галоиды) присоединяется ненасыщенными жирными кислотами триглицеридов по месту двойных и тройных связей. Таким образом, йодное число характеризует степень ненасыщенности жира, то есть наличие в нем большего или меньшего количества непредельных кислот.

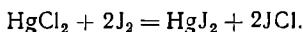
Непредельные кислоты способны присоединять другие группы, например, кислород, по месту кратных связей, то есть окисляться, что обуславливает процесс прогоркания и высыхания жиров. Повышенное содержание ненасыщенных кислот также снижает степень усвояемости жира. Этот показатель относится к числу жировых констант, так как отдельные жиры отличаются один от другого разным составом ненасыщенных кислот.

У различных жиров йодное число колеблется в широких пределах и наряду с другими показателями является важным критерием для суждения о чистоте и натуральности жира или фальсификации его. При определении йодного числа на жир, растворенный в индифферентном реактиве, действуют избытком титрованного раствора галоида в условиях, при которых галоид должен присоединиться только по месту непредельных связей. Количество непрореагировавшего галоида определяют обратным титрованием тиосульфатом натрия после прибавления йодистого калия, выделяющего эквивалентное неизрасходованному галоиду количество йода.

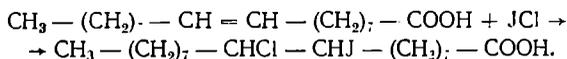
Для установления степени ненасыщенности жира большей частью применяют методы, в которых основным действующим началом является йод, так как другие галоиды (хлор, бром) не только присоединяются по месту непредельных связей, но и вытесняют водород из предельных радикалов. В таких условиях результат анализа будет неверно характеризовать степень ненасыщенности жира. Однако растворы свободного йода также мало пригодны; при обыкновенной температуре йод действует на жиры слишком медленно и неполностью насыщает непредельные связи, а при повышенной температуре частично замещает водород. Более точные результаты получаются при действии на жир соединений

галогидов между собой (хлор-йод, бром-йод) и их кислородных кислот типа йодноватистой кислоты.

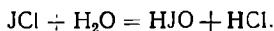
Среди разнообразных методов этой группы наибольшее распространение получил следующий метод, принятый в СССР как стандартный. Основным реактивом является спиртовой йоднортутный раствор, который получают смешиванием за 48 ч до начала исследования раствора 25 г йода в 500 мл 95%-ного спирта (свободного от альдегидов) и 30 г двухлорной ртути в 500 мл такого же спирта. Титр этого раствора устанавливают каждый раз контрольным опытом параллельно с исследованием жира. Такая установка титра при каждом определении необходима ввиду его изменчивости. Основная реакция, происходящая между йодом и сулемой, выражается следующим уравнением:



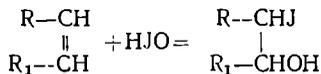
Образующийся хлористый йод переводит непредельные кислоты в предельные. Так, например, насыщение олеиновой кислоты в основном проходит по схеме:



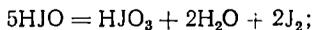
Однако наряду с этими реакциями происходят и другие химические процессы, заметно влияющие на титр раствора, особенно в течение первых двух суток после его приготовления. Так, выделяющийся по первой реакции хлористый йод, реагируя с водой, всегда содержащейся в спирте, даст



Образующаяся йодноватистая кислота также может присоединяться к жиру по месту двойной связи, согласно схеме:

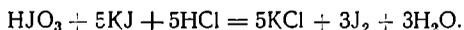
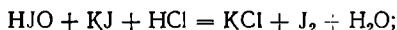


Кроме того, йодноватистая кислота, как соединенно нестойкое, частично распадается с образованием йода (снова начинающего цикл превращений) и йодноватой кислоты, которая с имеющимися в растворе йодом и соляной кислотой может вновь образовать хлористый йод. Эти последние реакции выражаются уравнениями:



Следует отметить, что часть йода в виде йодноватистой кислоты расходуется на окисление самого спирта. При установке

титра или титровании оставшегося йода после реакции с жиром выделение йода происходит по уравнениям:



Следовательно, определяя количество йода в контрольном опыте и после реакции с жиром, находят то количество его, которое теоретически связывается с жиром. Применение для анализа жиров йодно-ртутного раствора после 48-часового стояния вызвано не только тем, что к этому времени титр его более постоянен, а, главным образом, тем, что действие реактива на жиры зависит от его состава, и лишь после такого стояния получают удовлетворительные результаты.

Переходя к изложению техники анализа, необходимо отметить, что основной действующий на жиры реагент — хлористый йод, кроме присоединения по месту неопределенных связей, способен в незначительной степени также вытеснить водород, а потому точное соблюдение всех условий метода для получения сравнимых результатов является крайне важным.

Техника определения. Для анализа, в зависимости от степени ненасыщенности жира, берут различные навески: для высыхающих жиров 0,15—0,18 г, полувсыхающих 0,2—0,3 г, невысыхающих 0,3—0,4 г и твердых 0,5—1 г.

Взвешивание рекомендуют проводить в специальных стаканчиках емкостью около 1 мл, легкоготавливаемых из тонкостенной стеклянной трубки. Навеску масла можно взять следующим образом. Взвешивают небольшой стаканчик с палочкой и малым количеством исследуемого масла, затем подносят стаканчик к горлышку склянки и спускают при помощи палочки 5—7 капель масла. Повторное взвешивание стаканчика дает возможность по разности весов рассчитать величину взятой навески. При недостаточной величине навески отбирают еще несколько капель жира и повторно взвешивают стаканчик.

Навеску жира помещают в банку с притертой пробкой емкостью 300—350 мл, куда для растворения жира приливают 10—15 мл хлороформа и осторожно взбалтывают. В этот раствор жира добавляют точно 25 мл йодно-ртутного раствора, банку закрывают смоченной раствором йодистого калия пробкой (чтобы предотвратить улетучивание йода), вновь осторожно взбалтывают и оставляют в темном месте при комнатной температуре.

Срок сохранения в темном месте высыхающих масел — 18 ч, полувсыхающих — 8 ч, а невысыхающих масел и твердых жиров — 6 ч. Одновременно с исследуемым раствором в течение такого же времени сохраняется и контрольный, который состоит

из равных испытуемому количеств хлороформа и йодно-ртутного раствора.

Склянки с испытуемым и контрольным растворами время от времени взбалтывают и наблюдают за окраской раствора. Если после перемешивания замечают помутнение от неполностью растворившегося жира, то добавляют еще 5—10 мл хлороформа (в обе склянки); в случае же заметного ослабления окраски испытуемой смеси во время стояния необходимо добавить новое, точно отмеренное количество йодно-ртутного раствора (также в обе склянки).

Вообще количество йода в реагирующей смеси при каждом определении должно быть приблизительно в 2 раза больше количества, необходимого для связывания непредельных кислот жира. Только в этом случае двойные связи полностью насыщаются галоидом.

После окончания реакции насыщения в обе склянки (опытную и контрольную) приливают по 15 мл 10%-ного раствора йодистого калия и 100 мл дистиллированной воды, выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 1 мл 1%-ного раствора крахмала, причем крахмал добавляют после появления светло-желтой окраски. Если после добавления йодистого калия и воды выпадает красный осадок йодистой ртути ( $\text{HgCl}_2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KCl}$ ), то в обе склянки добавляют одинаковое количество (5—10 мл) раствора йодистого калия до полного растворения осадка. Йодное число рассчитывают по формуле:

$$J = \frac{1,269(a-b)}{c}$$

где:  $a$  — число миллилитров тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольной пробы;

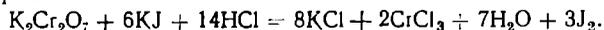
$b$  — объем того же тиосульфата натрия, израсходованного на титрование исследуемого раствора с жиром, в мл;

$c$  — навеска жира в г.

Титр 0,1 н. раствора тиосульфата натрия (24,8 г на 1 л) устанавливают обычным способом при помощи двуххромовокислого калия (3,8634 г на 1 л).

В склянку с хорошо притертой пробкой вливают 10 мл 10%-ного раствора йодистого калия, 50 мл соляной кислоты (удельный вес 1,12), 100 мл воды и 20 мл приготовленного раствора бихромата калия. После взбалтывания выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия до светло-желтой окраски, а затем приливают 10—20 капель крахмалистого раствора и дотитровывают тиосульфатом натрия до исчезновения синего цвета жидкости.

1 мл взятого раствора бихромата калия выделяет точно 10 мг йода по уравнению:



1 мл точно 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  отвечает 12,693 мг йода или 1,2693 мл предписанного ОСТом раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

#### Йодные числа важнейших пищевых жиров

Подсолнечное масло	119—134
Соевое масло	114—137
Хлопковое масло	102—117
Горчичное масло	102—108
Оливковое масло	75—85
Свиной жир	50—70
Говяжий жир	32—57
Бараний жир	31—46
Рыбий жир	154,5—184,3

#### Определение прогорклости жира

Прогоркание жира происходит от самых разнообразных причин [29, 58, 66]. На ухудшение качества жира влияют свет, кислород воздуха, влажность, повышение температуры, соприкосновение с металлом (железо, медь) и, кроме того, наличие в жире ряда микроорганизмов.

Характер химических изменений жира при прогоркании разнообразен и зависит, по-видимому, от комплекса факторов в их качественном и количественном сочетании. Наблюдения многих авторов указывают на важную роль реакции окисления при прогоркании. Окислению могут подвергнуться непредельные кислотные остатки триглицеридов жира и свободных кислот, образующихся в результате гидролиза. При прогоркании очень часто возникают в первую очередь перекисные соединения, эпигидриновый альдегид, другие карбонильные соединения (альдегиды, кетоны), оксикислоты, низкомолекулярные жирные кислоты, их эфиры и другие продукты.

Кислотное число прогорклого жира почти всегда довольно высокое, но только высокая кислотность еще не указывает на прогорклость жира. Нередко появление значительного количества свободных кислот предшествует процессу прогоркания. При прогоркании происходит уменьшение йодного числа и увеличение числа омыления, ацетильного числа, температуры плавления и коэффициента рефракции.

Основными объективными показателями степени прогоркания жира являются перекисное число, качественная и количественная пробы на эпигидринальдегид, содержание альдегидов, кетонов.

Качественное определение перекисей основано на реакциях изменения окраски отдельных реактивов при их окислении под действием перекисей. Наиболее надежной является реакция с пероксидазой, специфичность действия которой исключает влияние на субстрат (гваяковая смола) других окислителей, кроме перекисей.

Техника определения (в модификации Дроздова и Стариковой). 5 г жира растворяют 5 мл хлороформа, к раствору

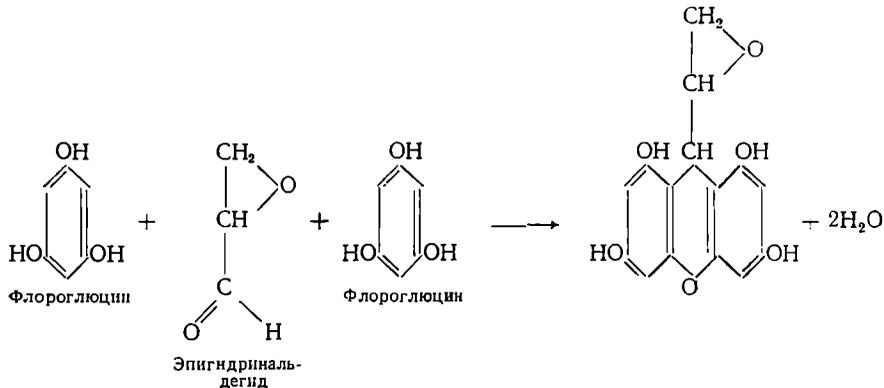
добавляют 0,5 мл 5%-ного водного раствора сухой крови (источник пероксидазы) и 0,5 мл свежеприготовленного раствора гваяковой смолы. Затем добавляют 5 мл воды и встряхивают. При наличии перекисей через минуту появляется голубая окраска, интенсивность которой дает ориентировочные данные о количестве перекисей.

Количество перекисей в жире выражается перекисным числом, то есть числом граммов йода, выделяемого в кислой среде из йодистого калия под действием перекисей, содержащихся в 1 г жира. Описанная качественная реакция положительна при перекисном числе в пределах 0,25--0,35.

При количественном определении около 1 г жира растворяют в конической колбе в смеси 7,5 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл хлороформа. К раствору добавляют 1 мл свежеприготовленного насыщенного раствора йодистого калия и встряхивают содержимое колбы 5 мин. Затем добавляют 50 мл воды и выделяющийся йод оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Чтобы избежать погрешностей, вызванных недостаточной чистотой реактивов, ставят слепой опыт со всеми реактивами, но без жира. Результаты титрования вычитают из результатов титрования основного опыта, ведущегося в двух параллельных пробах.

Из других объективных методов определения прогоркания жира довольно часто применяется специальная проба.

К 1 мл жидкого или растопленного твердого жира добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты (удельный вес 1,19) и сильно встряхивают в течение минуты. К полученной смеси приливают 1 мл 0,1%-ного эфирного раствора флороглюцина  $C_6H_3(OH)_3$  и снова встряхивают. В зависимости от степени прогорклости жира отстоявшийся кислотный слой окрашивается в розовый или красный цвет. Окраска обуславливается продуктом конденсации флороглюцина главным образом с эпигидринальдегидом



Часто обнаруживаемые в прогорклых жирах другие карбоильные соединения (кроме эпигидринальдегида) дают с флороглюцином мало окрашенные и неокрашенные труднорастворимые продукты конденсации. В таких случаях количество флороглюцина может оказаться недостаточным для реакции со всем присутствующим количеством эпигидринальдегида, а интенсивность окраски продукта конденсации не будет соответствовать наличию эпигидринальдегида; в отдельных случаях реакция ошибочно может быть отрицательной.

Чтобы сделать пробу более надежной и избежать большей части ошибок, были предложены другие методы (качественные и количественные), по которым эпигидринальдегид выделяют из жира. Приводим одну из качественных проб по этим методам.

В высоком фарфоровом тигле смешивают одинаковые объемы жира и концентрированной соляной кислоты. Тигель накрывают кружком фильтровальной бумаги, середина которой смочена 1 *мл* 0,1%-ного спиртового раствора флороглюцина и несколькими каплями крепкой соляной кислоты. При значительных количествах эпигидринальдегида на фильтровальной бумаге появляется отчетливое красное окрашивание. При отсутствии окраски тигель осторожно нагревают на водяной бане (приблизительно до 40° С), благодаря чему эпигидринальдегид улетучивается и реагирует с флороглюцином.

Необходимо следить, чтобы фильтровальная бумага на протяжении опыта оставалась влажной. В случае необходимости повторно смачивают ее соляной кислотой. Во внимание принимается лишь окраска, которая появляется на фильтровальной бумаге внутри круга, образованного краями тигля.

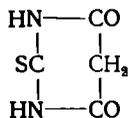
Эпигидриновый альдегид можно количественно определить по методу Дроздова и Матеранской.

Для общего открытия альдегидов применяют реакцию восстановления окраски бесцветной фуксинсернистой кислоты. Последнюю готовят растворением 5 г фуксина в 100 *мл* воды и обработкой этого раствора 12 г сульфита натрия в небольшом объеме воды и 100 *мл* 1 н. соляной кислоты. Реактив, доведенный до 1 л, готов к употреблению через сутки.

Для открытия альдегидов 5 г жира смешивают в колбе емкостью 50 *мл* с 20 *мл* насыщенного раствора хлористого натрия, добавляют кусочек пемзы и отгоняют 10 *мл* жидкости. К дистилляту добавляют 2 *мл* фуксинсернистой кислоты, которая при наличии альдегидов дает красноватое окрашивание. Реакция достаточно чувствительна, чтобы обнаружить альдегиды значительно раньше появления органолептических признаков порчи жира.

В последнее время для определения степени прогоркания разных жиров успешно применяется цветная реакция, которую дают

продукты окисления жира с 2-тиобарбитуровой кислотой (малонилтиомочевина).



Возможность использования этой пробы при исследовании качества пищевых продуктов непосредственно на образце продукта без выделения из него жира является весьма ценной.

Приводим описание методики, применяемой при исследовании жиров. 3 г масла или расплавленного жира помещают в пробирку с притертой стеклянной пробкой и растворяют жир в 10 мл бензола, свободного от тиофена или четыреххлористого углерода. В пробирку вносят пипеткой 10 мл реактива 2-тиобарбитуровой кислоты и, поместив пробирку в горизонтальном положении в болтушку, встряхивают в течение 4 мин, производя в минуту около 125 колебаний. Затем содержимое пробирки переносят в делительную воронку и водный слой сливают в пробирку размером 25×200 мм. Пробирку погружают в кипящую водяную баню на 30 мин, охлаждают и содержимое переносят в кювету спектрофотометра. Поглощение окрашенного в красный цвет раствора измеряют при длине волны 530 мкм при сравнении с дистиллированной водой. Результаты анализа выражают в величинах оптической плотности.

При приготовлении реактива 0,67 г чистой 2-тиобарбитуровой кислоты растворяют в дистиллированной воде при нагревании на водяной бане. Раствор в мерной колбе на 100 мл доводят до метки. Один объем этого раствора смешивают с одним объемом ледяной уксусной кислоты.

С различными модификациями этого и других методов исследования окислительной порчи жиров и пищевых продуктов можно познакомиться по работе Ю. Н. Лясковской и В. И. Пиульской и др. [58, 75].

#### Расчетные упражнения

1. Для определения кислотного числа жира взята навеска в 5 г. На титрование израсходовано 5 мл 1/8 н. NaOH. Определить кислотное число жира.

Ответ: 7,01.

2. На сколько увеличится число омыления тристеарина, если в молекуле его один остаток стеариновой кислоты заменить на один остаток масляной?

Ответ: 53,4.

3. Чему равно йодное число триолеина?

Ответ: 86,2.

4. В триолеине некоторое количество олеиновой кислоты заменено таким количеством масляной, что йодное число понизилось на 28,7. На сколько единиц при этом повысилось число омыления?

Ответ: 53,5.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СЕРОВОДОРОДА

При установлении пищевой ценности как растительного и животного сырья, так и готовой продукции необходимо в числе химических показателей дать качественную и количественную характеристику азотистых составных частей продукта. Особенно важно определять азотистые вещества при исследовании продуктов животного происхождения и некоторых растений, например группы бобовых, богатых белками.

Азотистая часть пищевых продуктов состоит, главным образом, из белковых веществ. Кроме того, в зависимости от степени распада белков, происшедшего под действием протеолитических ферментов, изменений, наступивших при переработке (обжарке, стерилизации и пр.), в продуктах содержатся аминокислоты, кислотные амиды, свободный и связанный аммиак и пр.

В таких случаях необходимо исследовать отдельные формы азота в продукте. Но так как в свежем продукте среди азотистых соединений преобладают белки, то при анализе часто ограничиваются определением общего количества азота и пересчитывают его на белок. Для этого найденное количество азота умножают на 6,25, исходя из того, что в белках в среднем содержится 16% азота. Такой пересчет приводит к погрешностям прежде всего потому, что не весь азот пищевого продукта находится в форме белка. Вторая погрешность обуславливается применением для расчета постоянного коэффициента 6,25, так как процентное содержание азота в белках подвержено довольно широким колебаниям как в сторону повышения, так и в сторону понижения (от 16%).

Для получения более точных результатов необходимо белковый азот определять отдельно, специальными методами, причем в зависимости от процентного содержания азота в белках отдельных видов сырья следует применять соответствующие коэффициенты для перерасчета найденного количества азота на белок.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО АЗОТА

### Определение азота по Кьельдаля

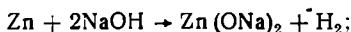
В пищевых продуктах общее количество азота почти всегда определяют по способу Кьельдаля. Сущность этого способа сводится к нагреванию навески продукта в специальной тугоплавкой колбе с концентрированной серной кислотой при слабом кипении, при этом углерод и водород органических соединений полностью окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  кислородом, получающимся в результате разложения серного ангидрида; азот же, освобождаясь в виде аммиака, дает с серной кислотой сульфат аммония; последний в перегонной колбе обрабатывается избытком едкой щелочи с особыми предосторожностями (чтобы избежать улетучивания аммиака в воздух), и образующийся аммиак при нагревании перегоняется в титрованный раствор кислоты. Количество связанной аммиаком кислоты, определенное обратным титрованием щелочью, дает возможность рассчитать количество азота в навеске анализируемого продукта.

Метод Кьельдаля применяется в лабораторной практике в нескольких модификациях. Цель этих видоизменений — ускорить процесс сжигания органического вещества прибавлением различных катализаторов — ртути, медного купороса, окиси меди, селена и др. Для повышения температуры кипения серной кислоты, что также ускоряет процесс (чистая серная кислота кипит при  $330^\circ\text{C}$ ), прибавляют соли — сернокислый калий и натрий, хлористый калий и др. Для большего ускорения процесса сжигания обычно сочетают добавление катализатора и соли; кроме того, применяют различные окислители, в частности перекись водорода.

Каталитическое действие металлической меди, ртути и других соединений можно объяснить способностью этих металлов легко окисляться и раскисляться и служить, таким образом, передатчиком кислорода от серной кислоты к углероду органического вещества. Это можно представить следующей схемой:



Применяя в качестве катализатора ртуть, следует помнить, что образующиеся после сжигания и прибавления щелочи ртутно-амидные соединения, находясь в осадке, не полностью разлагаются при нагревании со щелочью. В этом случае для освобождения аммиака добавляют немного цинковой пыли, дающей со щелочью водород, восстанавливающий ртутно-амидные соединения,

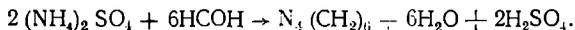


Применяют также сернистый калий, образующий осадок сернистой ртути.

Чтобы ускорить анализ, применяют одновременное сжигание нескольких проб и параллельную отгонку аммиака на специальных приборах или сжигание и перегонку в одной и той же колбе. Проводят отгонку в аппаратах без холодильника или вообще исключают отгонку аммиака после сжигания.

Последнее можно осуществить, если применить колориметрическое определение аммонийной соли, или формольный метод.

Сущность формольного метода заключается в том, что азот аммонийной соли связывается формалином в гексаметилентетрамин и при этом выделяется эквивалентное количество соответствующей кислоты



Для более точного измерения количества выделившейся кислоты необходимо до прибавления формалина полностью нейтрализовать крепкую серную кислоту, оставшуюся в избытке после сжигания навески и, кроме того, определить, сколько 0,1 н. щелочи потребуется, чтобы нейтрализовать прибавленный формалин.

Избыток кислоты нейтрализуют вначале крепким (15%-ным) раствором NaOH при индикаторе фенолфталеине, а под конец 0,1 н. раствором NaOH до розового окрашивания, имея в виду, что окраска проявляется только после охлаждения содержимого колбы. Количество щелочи, израсходованной при этом, не учитывается.

В отдельной пробе определяют кислотность формалина (в миллилитрах 0,1 н. щелочи). Затем оттитровывают 0,1 н. щелочью свободную кислоту, выделившуюся при обработке формалином аликвотной части раствора. Из полученного числа миллилитров 0,1 н. щелочи вычитают то количество ее, которое пошло на нейтрализацию формалина. Титр 0,1 н. щелочи, выраженный в граммах азота (0,0014 г), умножают на полученную разность и находят таким образом число граммов азота. Учитывая разбавление, выражают результат по отношению к взятой навеске в процентах азота.

В некоторых модификациях изменяют применяемый для поглощения аммиака реагент. Так, предлагают перегонять аммиак в нетитрованный раствор борной кислоты. По окончании перегонки аммиак титруют раствором кислоты в присутствии индикаторов метилового оранжевого (переходит из желтого в розовый цвет) или конго (переходит из красного в синий цвет). Возможность непосредственного титрования аммиака, находящегося в форме борнокислого аммония, обуславливается тем, что борная кислота, как очень слабая, почти не изменяет нейтральной окраски этих сильных индикаторов. Для большей точности рекомендуют вливать в приемник 100 мл насыщенного раствора борной кислоты с 1 каплей аммиака и после прибавления индикатора (конго) до-

бавлять 0,1 н. серной кислоты до едва кислой реакции. В приготовленный таким образом раствор перегоняют аммиак.

Другие видоизменения метода Кьельдаля отличаются также выбором индикатора для конечного титрования избытка кислоты. Следует при этом учесть, что титрование избытка сильной кислоты сильной щелочью происходит в присутствии сернокислого аммония, то есть соли сильной кислоты и слабого основания, имеющей кислую реакцию.

Показатель концентрации водородных ионов (рН) сульфата аммония (от 1 до 0,1 н.) колеблется в пределах 4,69—5,19; подходящими являются следующие индикаторы:

Индикатор	рН	Изменение окраски
Метилвый оранжевый	4,0—4,4	От красного до оранжевого
Метилвый красный	3,4—6,2	От красного до желтого
Лакмоид	4,4—6,4	От красного до синего
Конго	3,0—5,2	От синего до красного

Ниже приводим наиболее часто применяющуюся модификацию метода Кьельдаля для определения общего количества азотистых веществ в консервах.

Техника определения. Величина навески определяется содержанием азота в исследуемом веществе и, кроме того, его консистенцией и однородностью. Обычно для макрометода рекомендуется брать такое количество вещества, в котором содержалось бы минимум 30—40 мг и максимум 70 мг азота.

Если средняя проба состоит из неоднородных крупных кусков (мясо, овощи и т. п.), целесообразно предварительно гомогенизировать большую навеску средней пробы вещества и взять для анализа определенную часть ее. Для этого 10—20 г вещества помещают в фарфоровую чашку, обливают 150 мл крепкой  $H_2SO_4$  (удельный вес 1,84) и нагревают на водяной бане, помешивая стеклянной палочкой, до получения однородной жидкой кашицы. Затем массу выливают в мерную колбу емкостью 200 мл, смывают остатки с чашки в ту же колбу дополнительными 50 мл  $H_2SO_4$ , дают содержимому колбы остыть и доливают серной кислотой той же концентрации до метки. Отсюда после тщательного перемешивания отбирают пипеткой с предохранительным шариком 20 мл (соответствующих 1—2 г вещества), переносят их в колбу Кьельдаля и сжигают.

При исследовании жидкости (бульон, заливка и т. п.) точно отмеряют 50—100 мл отобранной средней пробы и помещают в колбу Кьельдаля, прибавляют небольшое количество серной кислоты (5—10 мл), выпаривают до сиропообразной консистенции, прибавляют еще серной кислоты (15—20 мл) и сжигают как обычно. Для воздушно-сухого, богатого белками вещества берут навеску в 0,5—0,8 г, для растительных веществ, более бедных азотом, навеску соответственно увеличивают.

Чтобы избежать потерь при перенесении вещества в колбу, обычно берут навеску по разности, то есть грубо взвешивают в пробирке на технических весах необходимое количество вещества, затем определяют общий вес пробирки с веществом уже на аналитических весах, вносят пробирку глубоко в шейку колбы Кьельдаля и устанавливают ее в такое положение, при котором содержимое пробирки высыхается в колбу.

Пробирку с остатками взвешивают на аналитических весах и по разности между первым и вторым весом находят величину навески; вещество в колбе обливают 15—20 мл крепкой серной кислоты (удельный вес 1,84), прибавляют в качестве катализатора 0,1 г окиси меди, медного купороса или медной проволоки. Если вещество богато белками или жирами, то лучше оставить смесь в колбе примерно на 6 ч (обязательно закрыв пробкой), что уменьшит пенообразование; прибавка небольшого количества чистого парафина также уменьшает пенообразование.

При проведении анализа колбу с содержимым укрепляют в наклонном положении и осторожно подогревают. Усиленное подогревание, помимо возможности потери вещества вследствие выбрасывания пены, может привести к улетучиванию азота в виде его окислов, так как интенсивное выделение кислорода при распаде серной кислоты будет препятствовать образованию аммиака. По окончании пепеообразования для повышения температуры кипения в колбу добавляют около 6 г сернокислого калия или безводного сернокислого натрия, свободных от аммиачных солей. При этом надо иметь в виду, что большой избыток сернокислого калия иногда может оказывать отрицательное влияние, так как большое количество серной кислоты будет затрачиваться на образование кислого сернокислого калия; при анализе богатых жиром веществ, требующих для своего окисления большого количества  $H_2SO_4$ , последней может быть недостаточно, чтобы связать образовавшийся аммиак.

Нагревание постепенно усиливают, доводят жидкость до кипения и кипятят до тех пор, пока раствор не примет совершенно прозрачную, чисто голубую окраску от соли меди.

Сжигание при нормальных условиях продолжают 2—3 ч, но часто в зависимости от природы вещества требуется больше времени. Для окончательного разрушения жирных кислот, которые могут вызвать в дальнейшем вспенивание и, следовательно, потери при последующем процессе перегонки, рекомендуется прозрачный уже раствор кипятить еще 0,5—1 ч.

По окончании сжигания колбу охлаждают и содержимое ее переносят в перегонную колбу емкостью 800 мл—1 л. Колбу Кьельдаля тщательно 4—5 раз промывают 130—150 мл воды, сливая жидкость в ту же перегонную колбу. Чтобы уменьшить толчки при кипении, прибавляют немного крупной пемзы или стеклянных капилляров. Заранее готовят холодильник Ли-

биха и приемник для улавливания аммиака; в коническую колбу емкостью около 300 мл приливают из бюретки от 30 до 50 мл (в зависимости от предполагаемого количества аммиака в отгоне) 0,1 н. серной кислоты и добавляют 1—2 капли индикатора метилового оранжевого, метилового красного и др. (указания о выборе индикатора см. выше). При этом обычно пользуются установкой, изображенной на рис. 40.

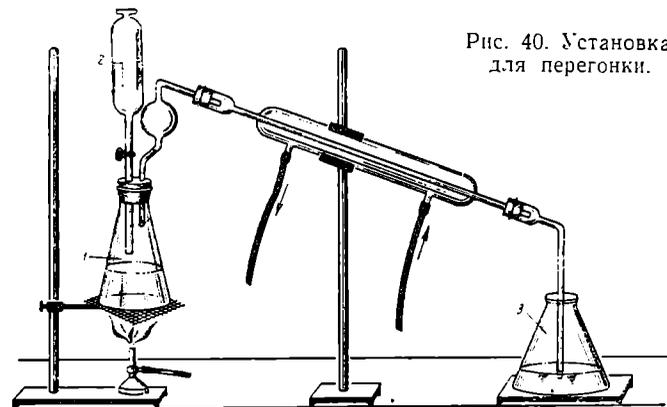


Рис. 40. Установка для перегонки.

В перегонную колбу 1 осторожно по стенке наливают свободный от аммиака 33%-ный раствор едкой щелочи до выпадения черного осадка окиси меди или посинения лакмусовой бумажки. брошенной в колбу; обычно для этого достаточно 80—100 мл щелочи. Во избежание возможного улетучивания аммиака целесообразно вводить щелочь через делительную воронку 2 при уже смонтированном приборе. К колбе через дистилляционную насадку присоединяют холодильник, на нижний конец которого надевают форштосс или шариковую трубочку и погружают в приемник 3 с титрованной кислотой. Содержимое перегонной колбы перемешивают и нагревают вначале осторожно, а затем более сильно до кипения.

Необходимо следить за тем, чтобы нагревание не ослабевало, так как это может привести к втягиванию кислоты из приемника в перегонную колбу; если все же начинается довольно сильное засасывание (кислота поднимается до трубки холодильника), то погруженную в кислоту трубку вынимают на минуту из жидкости, дают возможность воздуху пройти через трубку в перегонную колбу и таким образом уравнивают давление в приборе, а затем снова погружают трубку в кислоту и отгоняют примерно  $\frac{2}{3}$  объема жидкости (около 150 мл).

После этого проверяют реактивом Несслера или красной лакмусовой бумажкой полноту отгонки аммиака. Лакмусовую

бумажку смачивают дистиллированной водой, отнимают форштосс от трубки холодильника и дают капле отгона стечь на лакмусовую бумажку или на каплю реактива Несслера, нанесенную на часовое стекло. Изменение цвета указывает на необходимость продолжения перегонки; если цвет не изменяется, то вынимают форштосс из кислоты, смывают его дистиллированной водой над приемной колбой и тогда уже удаляют огонь из-под перегонной колбы. Если потушить горелку раньше, чем отнять приемник, то отгон попадает в перегонную колбу вследствие охлаждения последней.

Избыток 0,1 н. серной кислоты, не связавшейся с отогнанным аммиаком, оттитровывают 0,1 н. едкой щелочью (при индикаторе метиловом оранжевом или метиловом красном до появления желтой окраски, при конго — синей).

Число миллилитров связанной с аммиаком кислоты находят по разности между количеством взятой в приемник и обратно оттитрованной кислоты.

Умножая найденное число на титр азота (для 1 мл 0,1 н. раствора 0,0014 г), находят содержание азота в навеске продукта. Чтобы вычислить, какое количество белка отвечает найденному количеству азота, умножают, как уже было указано, на коэффициент 6,25. Общая формула для вычисления имеет следующий вид:

$$x = \frac{n \cdot 0,0014 \cdot 6,25 \cdot 100}{a},$$

где:  $x$  — содержание белков в %;

$n$  — число миллилитров 0,1 н. серной кислоты, вступившей в соединение с аммиаком;

$a$  — навеска вещества в г.

**Примечание.** Употребляющаяся для сжигания серная кислота должна быть проверена на содержание в ней азота. Для этого 30 мл кислоты вливают в 100 мл воды, прибавляют 3 г цинковой пыли и смесь оставляют при частом взбалтывании, пока не прекратится выделение водорода. Затем прибавляют 33%-ный раствор едкого натра, свободный от аммиака, до сильнощелочной реакции и перегоняют, собирая дистилят в приемник с 10 мл воды и 2—3 мл 0,2 н. соляной кислоты.

Оставшуюся свободную кислоту титруют 0,2 н. едкой щелочью в присутствии 2—3 капель индикатора метилового оранжевого. В реакцию с аммиаком, который мог выделиться из испытуемой кислоты, должно вступить не больше 0,2 мл 0,2 н. соляной кислоты. Едкий натр предварительно кипятят, чтобы удалить из него аммиак.

Вместо обычной перегонки аммиака целесообразно вести отгонку с водяным паром при помощи прибора Широкова — Пальмина (рис. 41). Для этого после окончания сжигания содержимое колбы охлаждают, осторожно разбавляют 25 мл дистиллированной воды, переливают в мерную колбу на 100 мл и доводят водой

до метки; 10 мл жидкости через воронку 1 переливают в отгонную колбу 2, промыв при этом воронку дистиллированной водой.

Для поглощения аммиака в коническую колбу емкостью 100—150 мл наливают 10 мл 0,01 н. серной кислоты и в нее опускают тонкий конец холодильника. Закрыв нижнее отверстие предохранительного сосуда 3, пускают из паровика 4 пар через колбу 2.

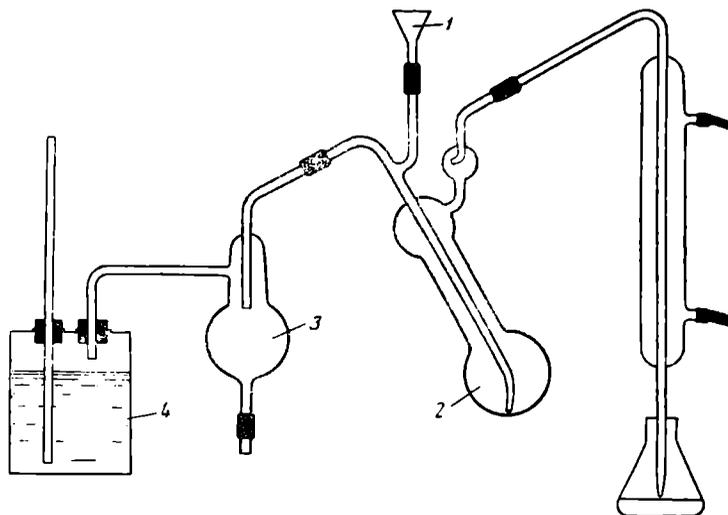


Рис. 41. Прибор Широкова—Павлова.

Одновременно через воронку 1 наливают в колбу 2 для полной нейтрализации кислоты необходимое количество едкого натра, после чего воронку 1 заменяют стеклянной палочкой.

Отгонка аммиака водяным паром продолжается до тех пор, пока в приемнике не соберется около 50 мл жидкости, содержащей обычно весь имеющийся аммиак. Обмыв конец холодильника дистиллированной водой, титруют избыток кислоты 0,01 н. раствором едкого натра. Расчет проводится по общей формуле, приведенной выше, но при этом нужно соответственно изменить величину титра для 0,01 н. раствора.

Для освобождения колбы 2 от остатков жидкости открывают нижнее отверстие сосуда 3 и, присоединив к концу холодильника резиновую грушу, вытесняют воздухом жидкость из колбы 2. После этого колбу 2 можно промыть через воронку 1.

### Определение общего азота микрометодом

Приведенные модификации требуют большой затраты времени и, кроме того, при малом содержании азота могут давать значительные погрешности. Этими моментами в основном обусловли-

вается применение для определения азота микрометодов, которые отличаются от обычного определения азота по Кьельдалю формой и размерами аппаратуры, величиной навески и количеством затрачиваемых реактивов.

Химические процессы микрометодов в основном соответствуют процессам при макроопределениях. Одним из условий получения

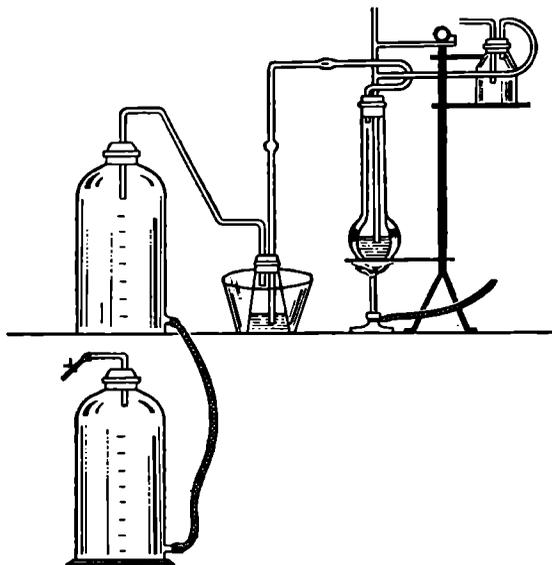


Рис. 42. Установка для микрокьельдаля.

точных результатов является максимальная однородность (гомогенность) продукта. Внедрение микрометодов для определения азота в консервах затрудняется тем, что консервы большей частью представляют собой смесь разнородных продуктов, то есть гетерогенную систему, и потому взятая малая навеска вещества может неправильно представить средний химический состав продукта.

По первой модификации (Зайченко и Федорович [91, 1932, т. II, В2] для уменьшения погрешности навеску влажного продукта берут в пределах 0,4—0,7 г, причем в колбу Кьельдаля пробу переносят завернутой в фильтровальную бумагу.

Навеску сжигают 8 мл  $H_2SO_4$  (удельный вес 1,84) в присутствии 0,1 г  $CuSO_4$  и 2,5 г  $K_2SO_4$ . Процесс сжигания заканчивается в течение 45 мин — 1 ч, в зависимости от химического состава продукта. Отгонка аммиака (рис. 42) в 0,1 н. раствор серной кислоты производится из той же колбы при всасывании воздуха при помощи аспиратора или насоса. Перегонка продолжается 15 мин и за это время просасывается 4—5 л воздуха.

Вторая модификация (Котляр [41]) представляет собой видоизменение метода Кьельдаля — Прегля, разработанного автором для однородных веществ.

По этому методу навеску консервов в 0,2—0,3 г (в 100 раз больше, чем по Преглю) в стеклянной капсуле вносят в небольшую колбочку (диаметром в широкой части около 2,5 см) для сжигания. Колбочки выдувают из тугоплавкого стекла. Навеску сжигают серной кислотой в присутствии  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , причем во время сжигания трудносжигаемых веществ (при охлаждении содержимого) вносят небольшое количество пергидроля. Обычная продолжительность сжигания около часа.

Перегонка аммиака в титрованный раствор кислоты производится в специально собранном приборе при помощи водяного пара. По сравнению с аппаратурой Прегля этот прибор несколько упрощен, в частности, вместо перегонной колбы специальной формы с двойными стенками (между которыми эвакуируется воздух) употребляется колба Вюрца; кроме того, перегонка через кварцевую трубку заменяется перегонкой через стеклянную. Учитывая, однако, возможность извлечения из стекла щелочи горячими парами воды и аммиака, необходимо на извлекаемую щелочь внести поправочный коэффициент, который соответствует 0,2 см<sup>3</sup> 0,1 н. кислоты. Перегонка продолжается 5 мин.

Сабуров и Соколов предложили для анализа неоднородных продуктов брать малые навески, при этом ввиду слишком незначительной средней пробы результаты получаются неточными. По этому методу навеску рекомендуется сжигать по макрокьельдалю, после чего развести водой в мерной колбе до определенного объема, затем отобрать пипеткой определенную часть, соответствующую примерно содержанию азота около 1 мг, и отогнать аммиак по микрометоду.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВОГО АЗОТА

Для определения белков необходимо отделить их в виде осадка от остальных азотистых веществ продукта, а затем после высушивания фильтра с осадком определить количество азота по методу Кьельдаля и умножением на соответствующий коэффициент рассчитать количество белка. При этих исследованиях пользуются способностью белков количественно осаждаться солями некоторых тяжелых металлов (Cu, Pb, Hg, Sn, Fe и др.) и их гидроокисями, не содержащими свободной щелочи, в то время как другие азотистые вещества, например аминокислоты, остаются в растворе. В качестве такого осаждающего белки реактива большей частью применяют гидрат окиси меди. Он с белками дает соединения, нерастворимые даже в горячей воде, и этот осадок относительно легко отфильтровывается и отмывается от других растворимых соединений продукта. Следует отметить, что

в белковом осадке, кроме белков, могут иногда содержаться и алкалоиды — соединения, также содержащие азот, а потому при наличии их в продукте необходимо предварительно отделить алкалоиды от белков.

Недостатком указанного метода определения белков является неполнота осаждений пептонов; кроме того, возможна погрешность за счет осаждений некоторого количества медных солей аминокислот — продуктов распада белков. Обусловливаемые этими причинами погрешности до некоторой степени взаимно компенсируются, ввиду чего, несмотря на условность, данный метод является достаточно точным.

В ходе анализа гидрат окиси меди либо приготавливают заранее и прибавляют к исследуемому продукту, либо он образуется в самом растворе из медного купороса, который берут в избытке, и едкой щелочи. В том случае, когда гидрат окиси меди приготавливают заранее, при наличии фосфатов возможно образование свободной щелочи по уравнению:



Образовавшаяся щелочь может растворить часть белков. Чтобы избежать образования свободной щелочи, следует к испытываемому раствору добавить алюминиевых квасцов, которые имеют кислую реакцию.

Предварительное приготовление гидрата окиси меди упрощает метод и к тому же не требует (даже при наличии фосфатов) добавления квасцов, так как образовавшаяся (по приведенному выше уравнению) едкая щелочь с избытком медного купороса дает гидрат окиси меди. Таким образом, здесь в самой реагирующей смеси создаются условия, которые устраняют растворяющее действие щелочи на белок.

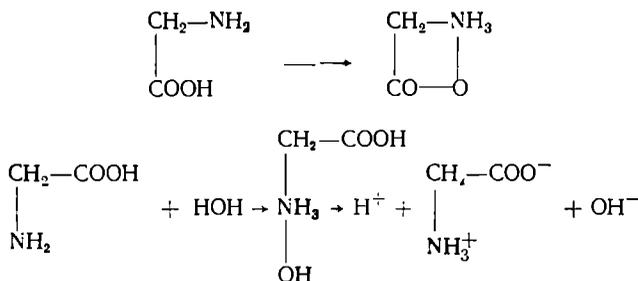
По этому методу 1—2 г сырого продукта (при высушивании часть белков гидролизуются) нагревают до кипения с 50 мл дистиллированной воды; если в веществе содержится значительное количество крахмала, нагревание проводят в течение 10 мин на водяной бане при температуре содержимого колбы 40—50°С. К полученной смеси добавляют 25 мл раствора медного купороса (60 г соли на 1 л воды) и при помешивании — 25 мл раствора едкого натра (12,5 г щелочи на 1 л воды).

После отстаивания осадка жидкость, содержащую растворимые азотистые соединения небелкового характера, сливают через фильтр и осадок промывают несколько раз горячей декантацией через тот же фильтр. Промытый осадок количественно переносят на фильтр и вновь промывают теплой водой до исчезновения реакции на ионы  $Cu^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ . После высушивания осадок сжигают по методу Кьельдаля и полученное количество азота пересчитывают на белок.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО АЗОТА

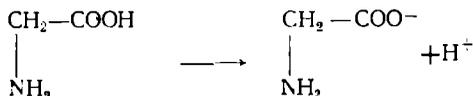
Определив в пищевом продукте количество общего и белкового азота, можно по разности установить количество небелкового азота, то есть сумму азота аминокислот, амидов, аммиака и других соединений. Для установления степени и характера распада белков необходимо количественно определить каждую из этих форм азота в отдельности, в частности аминокислотный азот.

Методы определения аминокислотного азота основываются либо на способности аминокислот при действии азотистой кислоты выделять весь азот в свободном состоянии, либо на предварительном ослаблении их основных функций при последующем титровании щелочью. Двойственный характер водных растворов многих аминокислот можно выразить уравнением образования внутренних солей и диссоциацией после гидратации:



Подобная диссоциация объясняет амфотерный характер аминокислот и невозможность их титрования щелочью в обычных водных растворах. В случае приготовления крепких водо-спиртовых растворов аминокислот образование двойных ионов и, следовательно, амфотерность растворов сильно понижается, константа диссоциации кислот повышается и становится возможным титрование щелочью.

В этих условиях диссоциация аминокислот проходит так:



При проведении анализа к 5 мл специально приготовленной аминокислотной вытяжки (способ приготовления приводится ниже) прибавляют 50 мл 97%-ного этилового спирта, 4—5 капель раствора тимолфталейна и титруют 0,1 н. NaOH до появления синей окраски. Затем производят контрольное титрование 5 мл воды с таким же количеством спирта и тимолфталейна до появления такого же тона синей окраски. Число миллилитров щелочи,шедшей на титрование аминокислот, устанавливают по разности

между первым и вторым титрованием, а затем рассчитывают количество аминокислотного азота, исходя из титра азота, соответствующего нормальности применяемого раствора щелочи.

По этому методу определяется сумма аминокислот и полипептидов. Вследствие того, что полипептиды оттитровываются уже из 50%-ного раствора спирта, тогда как при этой концентрации оттитровывается лишь около 28% аминокислот, имеется возможность установить отдельно аминокислотный азот и азот полипептидов.

*Пример.* На первое титрование (крепкий спирт) израсходовано 18,2 мл щелочи, на второе титрование (50%-ный спирт) — 10 мл.

Обозначив через  $x$  число миллилитров щелочи, пошедшей на титрование аминокислот, а через  $y$  число миллилитров щелочи, пошедшей на титрование полипептидов, получим два уравнения:

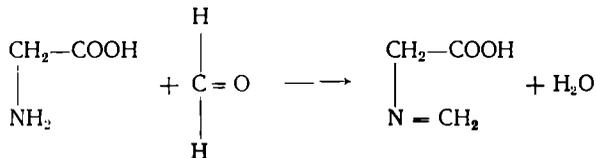
$$+ 0,28x = 10;$$

$$+ x = 18,2,$$

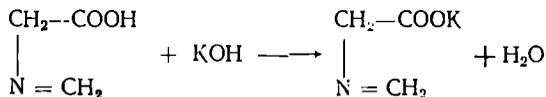
отсюда

$$x = 11,4; \quad y = 6,8.$$

Титрование карбоксильных групп аминокислот щелочью можно проводить и в водных растворах, однако только после обработки их формальдегидом, значительно ослабляющим основные свойства аминокислот. Действие формальдегида на аминокислоты выражается такой схемой:



Образующиеся по реакции метиленаминокислоты имеют гораздо большую степень диссоциации, чем свободные аминокислоты, и оттитровываются щелочью



При анализе необходимо точно соблюдать условия, способствующие тому, чтобы протекающие реакции образования метиленаминокислот и их нейтрализация шли до конца; для этого в первой реакции должен быть некоторый избыток формалина, а во второй — определенный избыток щелочи; несоблюдение этого приводит к приуменьшенным результатам вследствие обратимости реакций.

Результаты, полученные по этому методу, не будут точно отражать абсолютного количества аминокислотного азота, так как одни из аминокислот (например, пролин) дают уменьшенные количества, другие (например, тирозин), в которых титруется, кроме карбоксильной, еще и фенольная группа, — увеличенные количества. Этим методом пользуются, главным образом, тогда, когда хотят получить картину нарастания распада белка, считая, что подобное явление находится в прямой зависимости от нарастания свободных аминных и карбоксильных групп. Таким образом, под формольнотитруемым азотом подразумевается азот тех основных групп, которые, прореагировав с формальдегидом, обусловили появление титруемых кислотных групп.

**Приготовление водной вытяжки.** Навеску вещества в 5—10 г или больше обрабатывают в колбе 2 раза десятикратным количеством воды при обыкновенной температуре, а в третий раз прибавляют такое же количество горячей воды. Если вещество содержит крахмал, то для анализа используют теплую воду. После этого раствор фильтруют при отсасывании через бумажный или полотняный фильтр.

Полученный фильтрат нагревают для свертывания белков и сгущают выпариванием под вакуумом, затем переносят количественно в мерную колбу подходящего объема, доводят уровень жидкости до метки и перемешивают. Отдельные порции этого раствора служат для необходимых определений различных форм азота. Аммиак можно определить непосредственно в отдельной части полученной вытяжки; для определения же аминокислот необходимо предварительно осадить мешающие определению белки и пептоны фосфорновольфрамовой кислотой или свинцовым уксусом.

Строго отмеренную часть вытяжки (50—75 мл) подкисляют серной или соляной кислотой, прибавляют раствор фосфорновольфрамовой кислоты до тех пор, пока не образуется осадок, доводят жидкость до определенного объема и оставляют отстаиваться в холодном месте в течение 12 ч.

Если вытяжку осаждают свинцовым уксусом, к отмеренной ее части в мерной колбе прибавляют немного раствора дубильной кислоты, а затем раствор свинцового уксуса, не допуская его избытка до тех пор, пока не образуется осадок. Раствор доводят до определенного объема, тщательно перемешивают, дают отстояться и отфильтровывают.

Из аликвотного количества фильтрата свинец осаждают сероводородом или разбавленной серной кислотой, снова фильтруют и, если в растворе нет фосфатов и карбонатов, точное нейтрализуют по чувствительной бумажке до рН 6,8, затем производят определение аминокислот.

Если в растворе присутствуют фосфаты или карбонаты, мешающие формольному титрованию, то их удаляют, осаждая в виде

бариевых солей. Для этого 50 мл раствора, полученного после осаждения белков и пептонов, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 1 мл раствора фенолфталеина и 2 г хлористого бария. Последнему дают раствориться и затем прибавляют насыщенный раствор едкого бария до появления красного окрашивания и сверх этого еще 5 мл, доливают водой до метки, взбалтывают и через 15 мин фильтруют через сухой фильтр.

При отсутствии в растворе больших количеств аммиака 80 мл полученного фильтрата переносят в другую мерную колбу емкостью 100 мл, нейтрализуют 0,2 н. соляной кислотой по чувствительной лакмусовой бумажке, доводят до метки прокипяченной дистиллированной водой и в части этого раствора определяют формольнотитруемый азот. Если раствор содержит много аммиака или его солей, то наблюдаются значительные погрешности вследствие того, что соли количественно вступают в реакцию с формальным, образуя гексаметилентетрамин и свободную кислоту, которая в дальнейшем оттитровывается щелочью.

Реакция протекает по уравнению:



поэтому содержание аммиака рекомендуется определять в отдельной порции водной вытяжки и затем вычитать аммиачный азот из формольно оттитрованного аммиака или из аммиака, содержащегося в 80 мл фильтрата, обработанного, как указано выше, едким барием. Отгонять аммиак следует под вакуумом при температуре не больше 40°С и к остатку в перегонной колбе добавлять до растворения образовавшегося осадка немного соляной кислоты. Через полученный раствор надо пропустить для удаления углекислоты свободный от CO<sub>2</sub> воздух и раствор перенести количественно в мерную колбу емкостью 100 мл, ополаскивая перегонную колбу прокипяченной дистиллированной водой.

Жидкость нейтрализуют в мерной колбе до розового окрашивания щелочью, не содержащей CO<sub>2</sub>, затем 0,2 н. соляной кислотой точно нейтрализуют по лакмусовой бумажке до рН 6—8 и доливают прокипяченной дистиллированной водой до метки.

Полученный раствор служит для определения аминокислотного азота. Он должен быть прозрачным и бесцветным, но часто белковые вытяжки окрашены продуктами распада белков и другими органическими соединениями.

Чтобы титрование закончить при одинаковом тоне окраски с контрольной пробой, к последней перед началом титрования прибавляют несколько капель нейтральной краски, подходящей по тону к испытуемому раствору; если раствор мутен, то контрольной пробе придают такую же мутность, прибавляя несколько капель взвеси сернокислого бария. Взвесь готовят, осаждая 10 мл 0,1 н. раствора BaCl<sub>2</sub> раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> такой же нормальности.

Для определения аминокислот в рыбных продуктах Колчев предлагает следующую методику. Исследуемое вещество в количестве около 25 г помещают в ступку и тщательно растирают в течение 5 мин с таким же количеством обыкновенной поваренной соли. Полученную массу переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, добавляют дистиллированную воду до метки и смесь оставляют на сутки на льду. На следующий день жидкость фильтруют через складчатый фильтр.

Для определения аминокислот берут 25 мл профильтрованного раствора, освобождают его от оставшихся белковых веществ, аммиака и оснований обработкой 10 мл раствора фосфорновольфрамовой кислоты в присутствии 10 мл 10%-ного раствора соляной кислоты и оставляют в холодном помещении не менее чем на двое суток. По истечении указанного времени жидкость фильтруют и осадок промывают небольшим количеством фосфорновольфрамовокислого раствора (того же, что применялся для осаждения). К фильтрату прибавляют 1 мл фенолфталеина и постепенно добавляют кристаллический едкий барий до исчезающего красного окрашивания раствора. Через 30 мин жидкость вновь фильтруют, осадок промывают небольшим количеством насыщенного раствора едкого бария и фильтрат осторожно нейтрализуют 0,5 н. раствором серной кислоты по лакмусовой бумажке (рН 6,8).

### Формольное титрование

**Титрование с фенолфталеином.** Перед началом работы готовят формольную смесь. Для этого к 50 мл формалина (30—40% по весу) прибавляют 1 мл 0,5%-ного раствора фенолфталеина и столько 0,2 н. раствора щелочи (едкого натра или едкого бария), чтобы получилась слабо-розовая окраска.

Для точного установления конца титрования, а также учета вызванного формалином изменения окраски, готовят контрольный раствор, соответствующий по окраске рН, при котором должно быть закончено титрование.

Размер и форма сосудов, где проводится контрольное титрование и титрование испытуемой жидкости, а также объемы жидкостей в них должны быть совершенно одинаковыми, чтобы можно было сравнивать окраски. Титрование надо проводить как можно быстрее. Для приготовления контроля к 20 мл дистиллированной воды, прокипяченной для удаления  $\text{CO}_2$  и затем охлажденной, прибавляют 10 мл формольной смеси и приблизительно половину того количества 0,2 н. щелочи, которое будет израсходовано на титрование исследуемой жидкости. Это количество предварительно грубо можно установить в отдельной пробе испытуемого раствора.

После этого прибавляют 0,2 н. раствор соляной кислоты, пока ярко-красный цвет не перейдет в слабо-розовый (первая стадия титрования, рН 8,3). Прибавляя еще одну каплю 0,2 н. щелочи, получают ярко-красное окрашивание (вторая стадия титрования, рН 8,8). После того как приготовлен контроль, окраска которого соответствует рН 8,8, в отдельную колбу вливают 20 мл приготовленной вытяжки, нейтрализованной до рН 6,8, добавляют 10 мл формольной смеси и титруют 0,2 н. щелочью до окраски, одинаковой с контролем, то есть до рН 8,8. Чтобы получить возможно более близкое совпадение окрасок, сначала прибавляют небольшой избыток щелочи, а затем осторожно оттитровывают его 0,2 н. раствором соляной кислоты, все время сравнивая с контролем.

Когда оба раствора (контрольный и исследуемый) оттитрованы до второй стадии, к контрольному раствору добавляют еще 2 капли 0,2 н. щелочи (третья стадия титрования, рН 9,1), а затем до такого же тона окраски доводят и исследуемый раствор титрованием той же 0,2 н. щелочью.

**Титрование с тимолфталеином.** Формольную смесь готовят следующим образом. К 50 мл формалина прибавляют 25 мл абсолютного спирта, 5 мл раствора тимолфталеина (см. приготовление реактивов) и раствор 0,2 н. щелочи до получения слабо-зеленой или синеватой окраски.

При приготовлении контрольной пробы 20 мл воды, не содержащей  $\text{CO}_2$ , смешивают с 15 мл формольной смеси и к полученному раствору прибавляют примерно половину того количества 0,2 н. щелочи, которое израсходуется на титрование исследуемой жидкости; затем оттитровывают обратно 0,2 н. соляной кислотой до появления синеватой опалесценции раствора (первая стадия титрования).

После прибавления 2 капель щелочи получают ярко-синюю окраску (вторая стадия титрования) и, наконец, прибавляя еще 2 капли щелочи, придают раствору интенсивно синюю окраску (третья стадия титрования, рН 9,45—9,7).

Исследуемую жидкость (20 мл), смешанную с 15 мл формольной смеси, титруют 0,2 н. щелочью с некоторым избытком, затем обратно оттитровывают 0,2 н. соляной кислотой до окраски, более слабой, чем окраска контрольного раствора, и, наконец, прибавляют 0,2 н. щелочь до совпадения с цветом контроля.

Для расчета аминокислот количество щелочи, затраченное на титрование контрольной смеси, вычитают из количества, затраченного на титрование исследуемого раствора.

Разность соответствует щелочи, пошедшей на оттитрование метиленаминокислот, бывших в растворе.

Так как 1 мл 0,2 н. раствора щелочи соответствует 2,8 мг азота, то, умножая полученное число миллилитров на 2,8, получают количество формольнооттитрованного азота, содержащегося в 20 мл раствора. Умножая это количество на коэффициент раз-

бавления пробы, находят количество аминокислотного азота во взятой навеске вещества.

### Пример

Контрольный раствор	Испытуемый раствор
20 мл воды + 10 мл формольной смеси	20 мл исследуемого раствора + 10 мл формольной смеси
Прибавлено: 2,30 мл 0,2 н. NaOH 2,05 мл 0,2 н. HCl	5,1 мл 0,2 н. NaOH 0,2 мл 0,2 н. HCl
Израсходовано: 0,25 мл 0,2 н. NaOH	4,9 мл 0,2 н. NaOH

На титрование метиленаминокислот, следовательно, израсходовано:

$$4,9 - 0,25 = 4,65 \text{ мл};$$

$$2,8 \cdot 4,65 = 13,02 \text{ мг азота.}$$

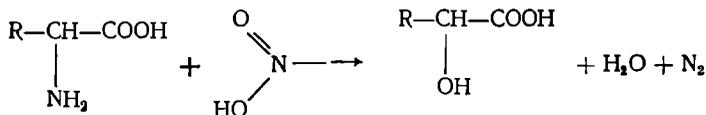
**Приготовление реактивов.** 1. Раствор фосфорновольфрамовой кислоты. 50 г вольфрамвокислого натрия и 30 г фосфорнокислого натрия растворяют в 250 мл 10%-ной соляной кислоты.

2. Раствор фенолфталеина или тимолфталеина. 0,5 г фенолфталеина растворяют в 100 мл смеси равных количеств спирта и воды; 0,5 г тимолфталеина растворяют в 1 л 95%-ного спирта.

3. Чувствительная лакмусовая бумажка. В фарфоровой чашке растворяют 0,5 г тонко измельченного азолитмина в 200 мл воды, приливают 22,5 мл 0,1 н. NaOH и после фильтрования добавляют 50 мл спирта. Этим раствором смачивают полоски беззольной фильтровальной бумажки и высушивают их на воздухе в помещении, где отсутствуют пары кислот и аммиака. Бумажка должна обнаруживать слабокислую реакцию при смачивании буферным раствором, имеющим рН 6,47 (3 части вторичного и 7 частей первичного фосфата натрия), нейтральную — при рН 6,8 (смесь равных количеств обоих фосфатов) и слабощелочную — при рН 7,17 (смесь 7 частей вторичного и 3 частей первичного фосфата). Если переходная окраска получается при иных значениях рН, то к раствору азолитмина нужно прибавить соответственно меньшее или большее количество щелочи по сравнению с указанным количеством.

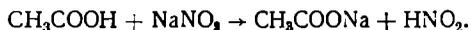
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО АЗОТА ПО ВАН-СЛАЙКУ

Этот метод основан на реакции алифатических аминогрупп с азотистой кислотой согласно следующему уравнению:

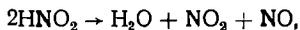


Из уравнения видно, что только половина азота получается из аминокислот, другая же половина его выделяется за счет разложения азотистой кислоты. Это обстоятельство учитывается при расчете. Необходимо также иметь в виду, что не все аминокислоты, получившиеся при гидролизе белка, одинаково легко выделяют азот аминогруппы. Все  $\alpha$ -аминокислоты выделяют весь азот в течение 5 мин.

Лизин отщепляет весь свой азот только через 30 мин. Совсем не выделяют азота пролин, оксипролин, индольное кольцо триптофана, имидазольное кольцо гистидина, гуанидинная группа аргинина. Гликокол и цистин дают повышенные результаты: первый 103%, второй 107% от теоретического количества. Для измерения выделенного при реакции азота предложен специальный аппарат, в котором проводится реакция между аминокислотным веществом и азотистой кислотой; полученная при этом смесь азота, окислов азота и углекислоты подвергается взбалтыванию со щелочным раствором перманганата калия; окись азота окисляется до нитрата и поглощается  $KMnO_4$ , углекислота связывается щелочью, а чистый азот измеряется в газовой бюретке. Источником образования азотистой кислоты служит нитрит натрия в смеси с уксусной кислотой



Реакции с аминокислотным веществом предшествует реакция образования азотистой кислоты, разлагающейся с выделением окислов азота,



которые вытесняют из аппарата воздух.

**Приготовление реактивов.** 1. Ледяная уксусная кислота. При отсутствии ледяной применяют 80%-ную кислоту, которая не должна содержать альдегидов. Чтобы убедиться в этом, к уксусной кислоте прибавляют по каплям хромовую смесь. Последнюю получают, приливая крепкую серную кислоту к растертому в порошок и смоченному водой двуххромовоокислому калию. Если испытуемая кислота содержит альдегиды либо другие легкоокисляемые вещества, то прибавляемая хромовая смесь вследствие восстановления окрашивается в зеленый цвет. В этом случае хромовую смесь приливают до тех пор, пока вновь прибавленная порция не сохранит оранжевой окраски, и отгоняют из этого раствора уксусную кислоту при обычных условиях.

2. 30%-ный раствор нитрита натрия. Так как имеющийся в продаже нитрит натрия содержит почти всегда загрязнения, которые при подкислении выделяют небольшие количества азота, то необходимо с каждым вновь приготовляемым раствором провести слепой опыт, строго придерживаясь условий рабочего определения. Полученная поправка принимается во внимание при

каждом отдельном определении. Даже химически чистый нитрит натрия выделяет за 5 мин 0,2, за 30 мин 0,3 и за 2 ч 0,5 мл азота.

Вообще величина поправки для пятиминутной реакции может достигать 0,3—0,4 мл азота. Большое количество азота указывает на непригодность нитрита.

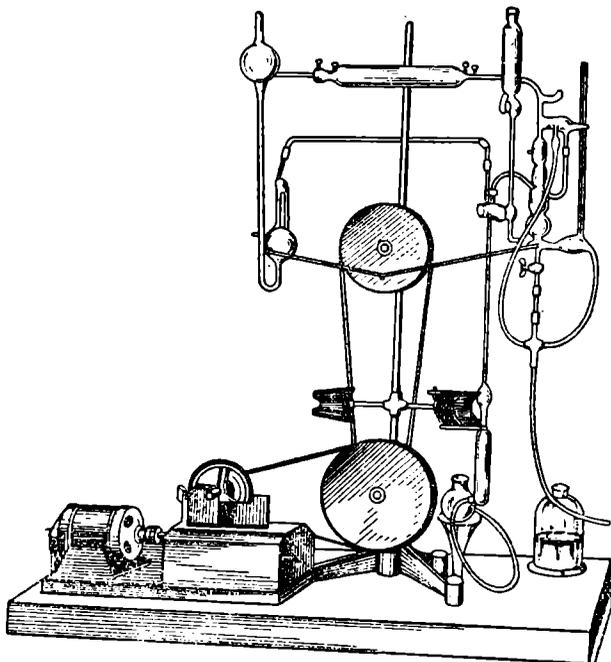


Рис. 43. Аппарат Ван-Слайка (общий вид).

3. Щелочной раствор перманганата калия. 1 л воды содержит 50 г  $KMnO_4$  и 25 г  $KOH$ . Один и тот же раствор может служить для большого количества определений. Признаком порчи раствора является побурение, которое получается вследствие выделения  $MnO_2$  при восстановлении.

Чтобы избежать прилипания  $MnO_2$  к стенкам трубок, рекомендуется на то время, когда аппарат не работает, П-образную трубку и колено, ведущее к пипетке Гемпеля, заполнять водой из газовой бюретки.

4. Паста для смазки кранов. а) 1 часть резины, 1 часть парафина и 2 части вазелина сплавляют на горелке; б) сплавляют 1 часть парафина и 2 части вазелина.

**Аппарат Ван-Слайка.** Аппарат (рис. 43 и 44) состоит из следующих трех основных частей: дезаминирующего сосуда 1, гемпелевской пипетки 2 и измерительной газовой бюретки 3.

Деаминирующий сосуд *1* спаян стеклянными трубками с одной стороны с сосудом *4*, служащим для ввода реагентов  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а с другой стороны — с градуированным сосудом *5* для ввода анализируемого раствора.

Емкость деаминирующего сосуда *1* должна составлять 40—45 мл, сосуда *4* — 35 мл, сосуда *5* — 10 мл и газовой бюретки *3* — 10 мл. Для микроаппарата емкость сосуда *5* и газовой бюретки *3* уменьшается до 3 мл. Соответственно этому величина каждого мелкого деления на сосудах *5* и газовой бюретке *3* для макроаппарата будет равна 0,1 мл, а для микроаппарата — 0,01 мл.

От сосуда *1* отходит вверх Г-образная трубка с помещенным посередине трехходовым краном *6*. Назначение этого крана — сообщать сосуд или с газовой бюреткой *3*, или со сточной трубкой. Сосуд *4* сообщается с сосудом *1* обычным краном *7*, тогда как сосуд *5* сообщается с сосудом *1* двухходовым краном *8*, который при повороте на  $180^\circ$  соединяет сосуд *5* со сточной трубкой. В нижней части сосуд *1* заканчивается обычным спускным краном *9*, на который надета при помощи кусочка резиновой трубки крестовина, соединяющаяся справа и слева длинными резиновыми трубками с кранами *6* и *8*, а через нижнее отверстие — со сточной трубкой.

Газовая бюретка *3* заканчивается сверху краном *10*, имеющим два прореза и соответственно два выводных отростка, к которым присоединяются, опять-таки при помощи резиновых трубок, Г-образная трубка от сосуда *1* и П-образная трубка, надетая другим своим концом на пипетку Гемпеля. Поворачивая кран *10* на  $180^\circ$ , можно соединять его при необходимости то с пипеткой Гемпеля, то с сосудом *1* или, наконец, через тот же кран *6* — со сточной трубкой. Так как реакция, протекающая в деаминирующем сосуде *1*, а также адсорбция газов в пипетке Гемпеля проходят значительно быстрее при механическом взбалтывании, то к этим частям аппарата приделывают крючок, соединенный с шатуном, укрепленным эксцентрично на шкиве, который получает вращение через ременную передачу от небольшого электродвигателя. Число оборотов шкива должно состав-

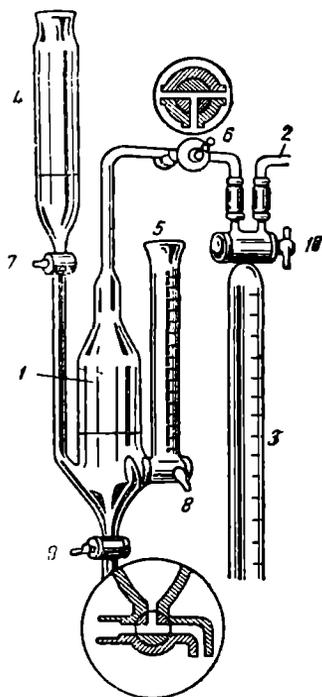


Рис. 44. Аппарат Ван-Слайка (составные части).

лять 300—500 в минуту. Удобно снабдить электродвигатель сопротивлением, чтобы можно было по желанию увеличивать или уменьшать скорость. Шатун должен быть удален от центра шкива приблизительно на 1,5 см, но не больше чем на 2 см.

Техника определения. *Подготовка аппарата.* Все части аппарата должны быть хорошо промыты хромовой смесью, чтобы пузырьки газа не прилипали к стенкам сосудов. Во избежание неплотного прилегания кранов, а также их выпадения во время качания аппарата краны смазывают указанной выше смазкой и закрепляют резиновыми кольцами. Пипетку Гемпеля заполняют щелочным раствором перманганата калия, причем верхний шар заполняют только на  $\frac{1}{3}$  или  $\frac{1}{4}$ , чтобы предупредить переливание перманганата калия через край при впуске в пипетку газа.

Нижний шар, колено пипетки и П-образная трубка должны быть заполнены перманганатом калия вплоть до крана 10 газовой бюретки 3. Газовая бюретка 3 заполняется через грушу до крана 10 дистиллированной водой, слегка подкисленной серной кислотой (для обесцвечивания попадающих капель перманганата калия), причем в груше должна остаться вода в избытке.

При заполнении пипетки и бюретки указанными растворами необходимо следить, чтобы в соединительных каучуковых трубках и кранах не осталось пузырьков воздуха. Само собой понятно, что бюретку 3 можно заполнить водой только при условии сообщения ее с наружной средой, это необходимо для свободного вытеснения из бюретки воздуха; поэтому крану 10 придается положение, при котором бюретка соединяется с краном 6. Грушу с водой поднимают вверх и через нее доливают нужное для заполнения бюретки количество воды; затем, не опуская груши, кран 10 поворачивают на  $180^\circ$  и соединяют таким образом с П-образной трубой от пипетки Гемпеля.

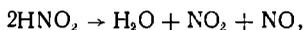
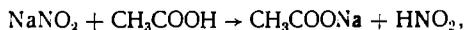
При опускании груши перманганат калия засасывается из пипетки Гемпеля до отверстия крана 10, после чего кран 10 снова переключают для сообщения с краном 6, и бюретка опять заполняется водой при поднятии груши. После этого кран 6 поворачивают на  $180^\circ$ , соединяя сосуд 1 со сточной трубкой, кран 10 поворачивают на  $90^\circ$ , то есть закрывают, грушу с водой опускают и закрепляют в кольце у стойки прибора. Подготовка газовой бюретки 3 для приема измеряемого газа может считаться законченной.

Сосуд 5 готовят таким образом, чтобы отверстие крана 8 заполнилось водой при быстром повороте его в положение, при котором сосуд 5 сообщается с крестовиной.

*Вытеснение воздуха окисью азота.* В сосуд 4 при закрытом кране 7 наливают от 7 до 10 мл уксусной кислоты ( $\frac{1}{5}$  объема сосуда 1) и переводят ее поворотом крана 7 в сосуд 1. В последнем краны 8 и 9 закрыты, а кран 6 сообщается с крестовиной для удаления через него вытесняемого из сосуда 1 воздуха. За-

крыв кран 7, наливают снова в сосуд 4 столько 30%-ного раствора нитрита натрия, чтобы, спустив его, можно было заполнить сосуд 1 до крана 6 и чтобы, кроме того, еще остался небольшой объем жидкости над краном 7. Для этого бывает достаточно 30 мл нитрита. Для удобства работы на сосуде 4 наносится метка, соответствующая этому объему, и метка для необходимого объема уксусной кислоты.

При реакции нитрита натрия с уксусной кислотой смесь вспенивается и выделяется окись азота



которая удаляется вместе с пеной и с воздухом через кран 6 по крестовине в канализацию. Кран 7 при этом закрыт. Закрывая ненадолго кран 6, дают скопиться небольшому количеству окиси азота и снова выпускают ее через кран 6 наружу. Эту операцию повторяют 2—3 раза до удаления последних следов воздуха, закрывают кран 6 и открывают кран 7, чтобы окись азота не создавала очень большого давления в сосуде 1. Сосуд 1 соединяют с электродвигателем и раскачивают до тех пор, пока в нем не останется только 20 мл жидкости. Этот объем должен быть отмечен специальной меткой на сосуде 1. Вытесненная жидкость поднимается через открытый кран 7 в сосуд 4. Закрывают кран 7 и ставят краны 6 и 10 в такое положение, чтобы установилась связь между сосудом 1 и бюреткой 3. Газ из сосуда 1 частично перейдет при этом в бюретку.

*Разложение аминокислотного вещества.* Наливают в градуированный сосуд 5 необходимое количество испытуемого раствора<sup>1</sup>, а при слепой пробе — такое же количество воды или уксусной кислоты, смотря по тому, что было растворителем для испытуемого вещества. Поворотом крана 8 впускают в сосуд 1 необходимое количество раствора, но так, чтобы при этом туда не проник воздух, то есть в сосуде 5 над краном обязательно должно остаться некоторое количество жидкости.

Сосуд 1 соединяют с электродвигателем и взбалтывают до окончания реакции между испытуемым веществом и азотистой кислотой (для  $\alpha$ -аминокислот — 5 мин).

Выделившийся газ представляет собой смесь азота и окиси азота, а также иногда и углекислоты; его переводят в бюретку 3. Для этого открывают кран 7 и опускают грушу ниже уровня рабочего стола. Жидкость из сосуда 4, стекая в сосуд 1, вытесняет газ в бюретку 3. Кран 10 закрывают в тот момент, когда стекающая в сосуд 1 жидкость доходит до нижнего отверстия

<sup>1</sup> Количество раствора при макрометодe достигает 10 мл, а при микрометодe — 2—3 мл.

этого крана. Кран 7 оставляют открытым, чтобы жидкость могла снова поступить из сосуда 1 в сосуд 4, затем поднимают грушу вверх и при помощи крана 10 соединяют ее с пипеткой Гемпеля.

Вода вытесняет газ в пипетку, причем, чтобы пузырьки газа не застряли в трубках, нужно поднятием груши довести воду из газовой бюретки до шара гемпелевской пипетки. Когда это достигнуто, закрывают кран 10 и соединяют пипетку с электродвигателем. Взбалтывание длится до 5 мин; по Ван-Слайку, для полного поглощения щелочным раствором перманганата калия окислов азота и углекислоты достаточно даже одной минуты.

Очищенный таким образом от примесей азот возвращают обратно в газовую бюретку 3 для измерения. Для этого, опустив грушу ниже уровня стола, поворачивают кран 10 так, чтобы он сообщался с пипеткой. При этом, как и в предыдущем случае, во избежание потерь газа нужно опусканием груши довести раствор перманганата калия до заполнения им хода в кране 10 и сейчас же закрыть последний. Давление внутри бюретки 3 уравнивают с внешним давлением, поднимая грушу до совпадения уровня воды в ней с уровнем воды в бюретке 3, и устанавливают объем, который газ занимает при этом. Отмечают также температуру по термометру, висящему около аппарата, и давление по барометру.

Чтобы убедиться в полноте поглощения окислов азота и углекислоты, газ после измерения нужно перевести в пипетку Гемпеля и взбалтывать с раствором перманганата калия еще 2—3 мин. Если после вторичного замера объем газа окажется таким же, как и в первый раз, то это означает, что поглощение примесей было полное; уменьшение объема газа указывает на утечку его из аппарата. В последнем случае уменьшение будет наблюдаться после каждого взбалтывания.

Из полученного постоянного объема газа вычитают поправку, найденную при холостом опыте, по табл. 17 находят вес 1 мл азота в миллиграммах, соответствующий данной температуре и давлению, и, учитывая разведение, производят расчет, выражая результат обычно в мг %<sup>1</sup> азота от исходной навески. В приведенной табл. 17 уже учтено, что только половина всего полученного количества азота соответствует азоту аминокрупп.

По окончании работы сосуда 4, 1 и 5 промывают водой, переключая попеременно краны 6, 9 и 8 на крестовины, после чего аппарат можно использовать для следующего определения.

Сабуров и Щербаков для определения аминного азота по микрометоду в плодоовощных продуктах, содержащих ничтожное количество аминокислот, предложили пользоваться аппаратом Ван-Слайка, но уменьшенных размеров, в котором газовая бюретка заменяется микробюреткой на 3 мл, причем нижний резер-

<sup>1</sup> 1 мг % составляет 0,001%.

Температура в °C	Давление в мм рт. ст.						Температура в °C
	740	742	744	746	748	750	
11	0,5775	0,5790	0,5805	0,5820	0,5840	0,5885	11
12	0,5750	0,5765	0,5780	0,5795	0,5815	0,5830	12
13	0,5725	0,5740	0,5755	0,5770	0,5785	0,5805	13
14	0,5700	0,5715	0,5730	0,5745	0,5760	0,5775	14
15	0,5670	0,5685	0,5705	0,5720	0,5735	0,5750	15
16	0,5645	0,5660	0,5675	0,5690	0,5710	0,5725	16
17	0,5620	0,5635	0,5650	0,5665	0,5680	0,5695	17
18	0,5595	0,5610	0,5625	0,5640	0,5655	0,5670	18
19	0,5505	0,5580	0,5595	0,5610	0,5630	0,5645	19
20	0,5540	0,5555	0,5570	0,5585	0,5600	0,5615	20
21	0,5510	0,5525	0,5540	0,5555	0,5575	0,5590	21
22	0,5485	0,5500	0,5515	0,5530	0,5545	0,5560	22
23	0,5455	0,5470	0,5485	0,5500	0,5515	0,5530	23
24	0,5430	0,5445	0,5460	0,5475	0,5490	0,5505	24
25	0,5400	0,5415	0,5430	0,5445	0,5460	0,5475	25
26	0,5370	0,5385	0,5400	0,5415	0,5430	0,5445	26
27	0,5340	0,5355	0,5370	0,5385	0,5400	0,5415	27
28	0,5310	0,5325	0,5340	0,5355	0,5370	0,5385	28
29	0,5280	0,5295	0,5310	0,5325	0,5340	0,5355	29
30	0,5250	0,5265	0,5280	0,5295	0,5310	0,5325	30

Т а б л и ц а 17

Аминоглютаминовый азот в мг, соответствующий 1 мл газообразного азота в приборе Ван-Слайка при различной температуре и давлении

Температура в °С	Давление в мм рт. ст.						Температура в °С
	728	730	732	734	736	738	
11	0,5680	0,5695	0,5710	0,5725	0,5745	0,5760	11
12	0,5665	0,5670	0,5685	0,5700	0,5720	0,5735	12
13	0,5630	0,5645	0,5660	0,5675	0,5695	0,5710	13
14	0,5605	0,5620	0,5635	0,5650	0,5665	0,5680	14
15	0,5580	0,5595	0,5610	0,5625	0,5640	0,5655	15
16	0,5555	0,5570	0,5585	0,5600	0,5615	0,5630	16
17	0,5525	0,5540	0,5555	0,5575	0,5590	0,5605	17
18	0,5500	0,5515	0,5530	0,5545	0,5560	0,5580	18
19	0,5475	0,5490	0,5505	0,5520	0,5535	0,5550	19
20	0,5445	0,5460	0,5475	0,5495	0,5510	0,5525	20
21	0,5420	0,5435	0,5450	0,5465	0,5480	0,5495	21
22	0,5335	0,5410	0,5425	0,5440	0,5455	0,5470	22
23	0,5365	0,5380	0,5395	0,5410	0,5425	0,5440	23
24	0,5395	0,5350	0,5365	0,5380	0,5400	0,5415	24
25	0,5310	0,5325	0,5340	0,5355	0,5370	0,5385	25
26	0,5280	0,5295	0,5310	0,5325	0,5340	0,5355	26
27	0,5250	0,5255	0,5280	0,5295	0,5310	0,5325	27
28	0,5220	0,5235	0,5250	0,5265	0,5280	0,5295	28
29	0,5195	0,5210	0,5220	0,5235	0,5250	0,5265	29
30	0,5160	0,5175	0,5190	0,5205	0,5220	0,5235	30

Продолжение табл. 17

Температура в °С	Давление в мм рт. ст.						Температура в °С
	752	754	756	758	760	762	
11	0,5870	0,5885	0,5900	0,5915	0,5935	0,5950	11
12	0,5845	0,5860	0,5875	0,5890	0,5905	0,5925	12
13	0,5820	0,5835	0,5850	0,5865	0,5880	0,5895	13
14	0,5790	0,5805	0,5825	0,5840	0,5855	0,5870	14
15	0,5765	0,5780	0,5795	0,5810	0,5830	0,5845	15
16	0,5740	0,5755	0,5770	0,5785	0,5800	0,5815	16
17	0,5710	0,5730	0,5745	0,5760	0,5775	0,5790	17
18	0,5685	0,5700	0,5715	0,5730	0,5745	0,5765	18
19	0,5660	0,5675	0,5690	0,5705	0,5720	0,5735	19
20	0,5630	0,5645	0,5660	0,5675	0,5690	0,5705	20
21	0,5605	0,5620	0,5635	0,5650	0,5665	0,5680	21
22	0,5575	0,5590	0,5605	0,5620	0,5635	0,5650	22
23	0,5545	0,5560	0,5575	0,5595	0,5610	0,5625	23
24	0,5520	0,5535	0,5550	0,5565	0,5580	0,5595	24
25	0,5490	0,5505	0,5520	0,5535	0,5550	0,5565	25
26	0,5460	0,5475	0,5490	0,5505	0,5520	0,5535	26
27	0,5430	0,5445	0,5460	0,5475	0,5490	0,5505	27
28	0,5400	0,5415	0,5430	0,5445	0,5460	0,5475	28
29	0,5370	0,5385	0,5400	0,5415	0,5430	0,5445	29
30	0,5340	0,5355	0,5370	0,5385	0,5400	0,5415	30

Температура в °С	Давление в мм рт. ст.					Температура в °С
	764	766	768	770	772	
11	0,5965	0,5980	0,5995	0,6010	0,6030	11
12	0,5940	0,5955	0,5970	0,5985	0,6000	12
13	0,5910	0,5930	0,5945	0,5960	0,5975	13
14	0,5885	0,5900	0,5915	0,5935	0,5950	14
15	0,5860	0,5875	0,5890	0,5905	0,5920	15
16	0,5830	0,5850	0,5865	0,5880	0,5895	16
17	0,5805	0,5820	0,5835	0,5850	0,5865	17
18	0,5780	0,5795	0,5810	0,5825	0,5840	18
19	0,5750	0,5765	0,5780	0,5795	0,5810	19
20	0,5725	0,5740	0,5755	0,5770	0,5785	20
21	0,5695	0,5710	0,5725	0,5740	0,5755	21
22	0,5665	0,5680	0,5695	0,5715	0,5730	22
23	0,5640	0,5655	0,5670	0,5685	0,5700	23
24	0,5610	0,5625	0,5640	0,5655	0,5670	24
25	0,5580	0,5595	0,5610	0,5625	0,5640	25
26	0,5550	0,5565	0,5580	0,5595	0,5610	26
27	0,5520	0,5535	0,5550	0,5565	0,5580	27
28	0,5490	0,5505	0,5520	0,5535	0,5550	28
29	0,5460	0,5475	0,5490	0,5505	0,5520	29
30	0,5430	0,5445	0,5460	0,5475	0,5490	30

вуар у последней должен быть обычных размеров. В таком приборе можно анализировать 10 мл испытуемого раствора. По этому методу можно определять аминный азот в количестве до 1,5 мг с точностью до 0,01 мг.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО АЗОТА ПО МЕТОДУ ЦУВЕРКАЛОВА

Цуверкалов [11, т. 683, 56] разработал газометрический прибор (рис. 45) очень простой конструкции, основанный на том же принципе, что и прибор Ван-Слайка. Нижний конец микробюретки, имеющей хорошо притшлифованный двухходовый кран, при помощи резиновой трубки подвижно соединен с короткой стеклянной трубкой, имеющей посередине расширение. К последней с другого конца посредством резиновой трубки длиной 70—80 см присоединена стеклянная груша, в которую наливают ртуть для заполнения расширенной части стеклянной трубки и образования в груше некоторого запаса ртути. При работе с этим прибором окислы азота не выделяются наружу, так как реакции между аминокислотами, азотистой кислотой и перманганатом калия происходят в безвоздушном пространстве.

Перед началом анализа открывают кран бюретки и, поднимая грушу с ртутью, доводят ртуть непосредственно до крана бюретки, после чего кран закрывают. После этого опускают грушу и создают в левой части прибора разрежение.

Исследуемый раствор (вытяжка продукта, освобожденная от белков, гидролизат, фильтрат после определения небелкового азота), предварительно нейтрализованный, если он кислый, вливают в сосудик А, находящийся над краном бюретки, и осторожным поворотом крана, заставляют жидкость втянуться в бюретку.

Если при этом будет втянут воздух, то путем поднятия груши его вытесняют из бюретки. Затем в тот же сосудик А вливают 1—1,5 мл 25%-ного раствора уксусной кислоты и втягивают ее в бюретку. Попавший воздух снова удаляют, следя, чтобы жидкость из бюретки заполняла канал крана. После этого в сосуд А наливают 1—1,5 мл 30%-ного раствора  $\text{NaNO}_2$ , который также поворотом крана втягивают в бюретку, оставив в сосудике небольшое количество раствора, чтобы предохранить бюретку от

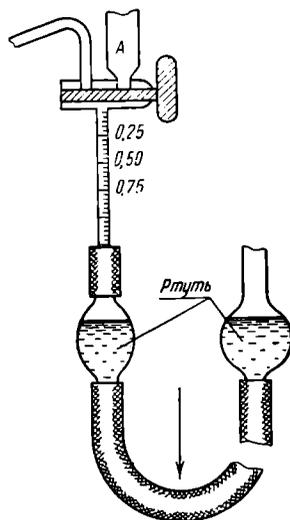


Рис. 45. Прибор Цуверкалова.

попадания воздуха. Реакция выделения окислов азота начинается очень быстро; ее можно ускорить опусканием груши с ртутью (что увеличивает разрежение в бюретке) и встряхиванием находящейся в стеклянной трубке реагирующей смеси. Реакция дезаминирования практически заканчивается через 2—3 мин.

Для отделения окислов азота в сосуд *A* вливают 10—15 мл щелочного раствора  $\text{KMnO}_4$  (40 г  $\text{KMnO}_4$  и 20 г  $\text{NaOH}$  на 1 л) и поворотом крана втягивают этот раствор в бюретку. Моментально начинается поглощение окислов азота, которое ускоряется смешиванием жидкостей путем опускания и поднятия груши с ртутью. Красный цвет раствора  $\text{KMnO}_4$  указывает на окончание реакции.

Выделившийся азот поднятием и опусканием груши перемещают в бюретку (от нулевой точки), где и производят замер его объема. При этом ртуть в правой и левой частях прибора должна находиться на одном уровне. Затем записывают температуру воздуха и атмосферное давление вблизи прибора.

При расчете пользуются той же табл. 17, что и при работе на аппарате Ван-Слайка. Объем азота в контрольном опыте обычно не превышает 0,02—0,05 мл.

При проверке в нашей лаборатории метод Цуверкалова дал удовлетворительные результаты при анализе разнообразных консервов.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При характеристике полноценности пищевых белков, их изменений при тепловой обработке необходимо в первую очередь раздельно определить незаменимые аминокислоты.

Для разделения смеси веществ, находящихся в сложных природных материалах в ничтожно малых количествах, широкое распространение приобрел хроматографический метод анализа, разработанный в 1903 г. выдающимся русским ученым Цветом. Этот метод основан на том, что смесь окрашенных веществ при движении через пористую, определенного состава массу (колонку с адсорбентом, бумагу) разделяется по зонам, в результате чего получается расцветенный препарат — хроматограмма.

Адсорбционный метод применяется в равной степени для разделения как окрашенных, так и неокрашенных веществ. Поэтому в химии пищевых средств таким путем можно разделить и исследовать не только каротиноиды (подробности ниже), но и аминокислоты, другие органические кислоты, сахара, некоторые витамины и пр. Вообще, любые жидкие смеси веществ можно разделить на составные части путем фильтрации через пористый материал, если при этом имеются качественные или количественные отличия во взаимодействии компонентов смеси с адсорбентом.

Хроматографическое разделение веществ происходит на основе различной адсорбируемости компонентов смеси, различной растворимости образующихся трудно растворимых осадков, различном распределении компонентов смеси между двумя несмешивающимися жидкими фазами.

В соответствии с этим существуют три основных типа хроматографии: адсорбционная, осадочная и распределительная.

Хроматография распределения на фильтровальной бумаге в последнее время широко внедряется в аналитическую практику при определении аминокислот благодаря простоте и быстрой скорости выполнения анализа. Кроме того, при идентификации аминокислот этим методом необходимо иметь лишь несколько гамм (тысячных долей миллиграмма) аминокислот, что делает этот метод особенно ценным при исследовании плодовых и овощных соков.

В распределительной бумажной хроматограмме разделение аминокислот происходит благодаря различиям в коэффициенте распределения  $\alpha$  между двумя несмешивающимися жидкими фазами. При этом обычно одной из жидких фаз является неподвижно связанная вода, адсорбированная целлюлозой в виде полосы фильтровальной бумаги, второй, подвижной, фазой является просачивающийся в поры бумаги органический (водонасыщенный) растворитель, разделяющий на полосе бумаги аминокислоты в порядке величины их коэффициентов распределения, определяемых по такой формуле:

$$\alpha = \frac{c_{\text{в}}}{c_{\text{н}}},$$

где:  $c_{\text{в}}$  — концентрация аминокислоты в водной фазе в мг/мл;

$c_{\text{н}}$  — концентрация аминокислоты в неводной фазе в мг/мл.

Так как величина коэффициента распределения аминокислот между водой и влажным органическим растворителем определяется их структурой, то движение и положение аминокислот на адсорбенте закономерно. Чем меньше значение коэффициента  $\alpha$ , тем больше скорость движения компонента на бумаге.

Разделение аминокислот называют проявлением хроматограммы, а органический растворитель является проявителем.

Положение аминокислот на проявленных, то есть обработанных для разделения органическим растворителем хроматограммах, характеризуется коэффициентом скорости движения  $R_f$ , величина которого рассчитывается по такой формуле:

$$R_f = \frac{v_a}{v_p} = \frac{A_e}{A_e + A_s},$$

где:  $v_a$  — скорость движения зоны аминокислоты;

$v_p$  — скорость движения фронта растворителя;

$A_e$  — площадь сечения органического растворителя;

$A_s$  — площадь сечения воды.

Каждое вещество, способное распределяться в обеих жидких фазах, характеризуется постоянным значением коэффициента  $R_f$ .

Из формулы для коэффициента  $R_f$  выводится расчетная формула для коэффициента распределения  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{A_p}{A_s} \left( \frac{1}{R_f} - 1 \right).$$

Необходимые значения величин  $R_f$  и отношения  $\frac{A_p}{A_s}$  (равного отношению объемов жидких фаз) легко определить из опыта.

Для важнейших аминокислот и растворителей получены величины коэффициента  $R_f$ , которые сведены в специальную таблицу. Данные эти зависят также от сорта и качества бумаги, так как плотность бумаги влияет на скорость движения аминокислот.

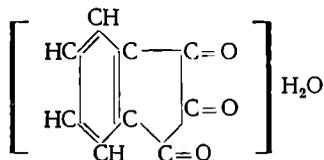
Значительное различие величин коэффициентов распределения аминокислот между водой и разными органическими растворителями позволяет подбирать подходящие растворители при исследовании различных объектов.

В качестве растворителей применяют водонасыщенные растворы фенола, крезола, *n*-бутилового спирта, *s*-коллидина и его гомологов и др.

При проявлении хроматограммы одним растворителем в одном направлении получают одномерную хроматограмму, которая дает возможность определить одну или максимум несколько аминокислот. При исследовании гидролизата белков или смеси большого количества аминокислот используют различную скорость движения аминокислот в различных растворителях, так как еще не найден растворитель, в котором все аминокислоты имели бы различную скорость движения. При проявлении хроматограммы двумя различными растворителями в двух взаимно перпендикулярных направлениях получают двумерную хроматограмму, при помощи которой удается определить 15—18 аминокислот. В институте биохимии им. Баха АН СССР применяют метиловый спирт — воду — пиридин (40:10:2) в первом направлении и бутиловый спирт — метил — этилкетон — воду — диэтиламин (20:20:10:2) во втором направлении. Этим способом можно определить цистин и метионин без их окисления в сульфокислоты.

При получении двумерной хроматограммы на один из углов полоски фильтровальной бумаги наносят каплю раствора аминокислот и опускают этот лист краем в растворитель. По мере движения растворителя по бумаге часть аминокислот разделяется. Чтобы определить неразделившиеся аминокислоты, бумагу высушивают, затем поворачивают на 90° и другим краем опускают во второй растворитель, который и разделяет оставшуюся непроявленную вторую часть аминокислот. Затем бумагу снова высушивают и выявляют положение аминокислот путем опрыскивания

бумаги 0,1%-ным раствором нингидрина в бутаноле, метиловом спирте или ацетоне. Нингидрин является трикетогидриндегидратом следующего строения:



В результате реакции с аминокислотой нингидрин дает монооксисоединение с выделением  $\text{NH}_3$ , который вступает в реакцию со 2-ой молекулой нингидрина и его оксисоединением с образованием аммонийного соединения сине-фиолетового цвета.

Положение каждой аминокислоты на двумерной хроматограмме будет характеризоваться двумя значениями коэффициента.

Если количество аминокислоты меньше 1  $\mu$  или аминокислота образует с нингидрином слабую окраску (гистидин, тирозин, аргинин), концентрацию нингидрина доводят до 0,25%. Поскольку нингидрин специфичен не только для  $\alpha$ -аминокислот, целесообразно обычно имеющиеся дубликаты хроматограмм обрабатывать реактивами, специфичными для отдельных аминокислот.

При анализе продуктов, богатых сахарами, необходимо для отделения аминокислот от сахаров применить ионообменные смолы. Такая методика была разработана в нашей лаборатории (Щербакова) для виноградного сока и других богатых сахарами продуктов с использованием отечественной сульфифеноловой катионообменной смолы КУ-1 [96, т. IX, В2].

Необходимо подчеркнуть важность подбора бумаги соответствующего качества. В бумажной хроматографии применяют фильтровальную бумагу, ватман № 1, 2, 3, 4 и некоторые другие сорта, фабрики № 2 в Ленинграде.

Бумагу последовательно обрабатывают 0,1 н. спиртовым раствором КОН (полчаса), отмывают до исчезновения щелочной реакции, погружают затем в 1%-ный раствор HCl (на 4—5 ч) и тщательно отмывают от кислоты дистиллированной водой.

Более подробные сведения о требованиях к бумаге, приготовлении растворителей, необходимой аппаратуре (ванночки, камеры и пр.), подготовке материалов и всей технике при идентификации и проявлении аминокислот на хроматограммах можно найти в специальной литературе.

В последнее время метод хроматографии на бумаге начинает применяться для количественного определения отдельных аминокислот, обнаруживаемых на хроматограмме в виде пятен. Для этого на стартовую линию бумаги наносится точный объем вытяжки, а из проявленной хроматограммы вырезают участки бумаги одинаковой площади, которые разрезают на мелкие части,

помещают в пробирки для извлечения из них аминокислот и стабилизации окраски.

На фотоэлектроколориметре измеряют оптическую плотность прозрачных окрашенных растворов и по построенной стандартной кривой определяют содержание аминокислот в пробах.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАЧНОГО АЗОТА

Наличие аммиака в животных тканях является неизбежным следствием непрерывно происходящего при обмене веществ процесса дезаминирования аминокислот. Однако в живом организме отщепляющийся аммиак частично тотчас же связывается, а частично удаляется через почки в виде мочевины.

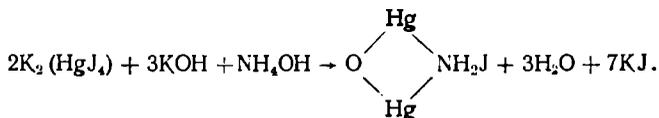
При посмертных изменениях в зависимости от окружающих условий (характера микрофлоры, температуры и т. п.) количество аммиака в тканях может увеличиваться, достигая иногда довольно значительной величины. В этих случаях аммиак определяется качественно или количественно и может служить одним из критериев для установления степени порчи мяса или рыбы. Качественная проба на свободный аммиак в рыбе или мясе производится по способу Эбера или Несслера.

Способ Эбера основан на способности аммиака образовывать в присутствии паров соляной кислоты над поверхностью мяса видимый белый туман хлористого аммония



Для увеличения парообразования соляную кислоту смешивают с эфиром и спиртом в следующих соотношениях: 1 часть 25%-ной соляной кислоты, 3 части 96%-ного алкоголя и 1 часть эфира (реактив Эбера). В широкую пробирку или цилиндр наливают 2 мл этой смеси, не смачивая стенок пробирки, затем вводят в пробирку кусочек мяса, насаженный на изогнутый нижний конец стеклянной палочки, продетой в пробку, которая должна плотно входить в пробирку. Мясо помещают на расстоянии 1—2 см от уровня реактива. Образовавшееся белое облачко свидетельствует о присутствии аммиака. Удобнее всего наблюдать это образование под темным абажуром перед электрической лампой. На образование облачка влияет также влажность пробы и температура мяса и окружающей среды. При большом содержании влаги в пробе (76—80%) и при температуре мяса 19—20°С туман получается более отчетливым. В то же время большое содержание влаги в продукте обуславливает появление тумана даже в отсутствии аммиака, например, если мясо парное. По-видимому, испаряющиеся частички кислоты, спирта и эфира служат центрами конденсации для частичек воды, образуя мельчайшие капельки тумана, однако этот туман отличается как по времени образования (появляется медленнее), так и по внешнему виду (он более прозрачен).

Качественная проба может быть проведена также и в специально приготовленной водной вытяжке продукта при помощи реактива Несслера — щелочного раствора ртутно-йодисто-водородного калия. С последним реактивом аммиак дает такую реакцию:



Образовавшийся йодистый меркураммоний является красящим веществом, поэтому даже при самом незначительном количестве аммиака раствор окрашивается в желтый цвет. При значительном количестве аммиака цвет становится бурым, а при еще большем образуется красно-бурый осадок.

Реактив Несслера используется для количественного определения аммиака, в частности, на приведенной реакции основан колориметрический метод определения общего азота по Голубу.

Для количественного определения аммиака обычные методы отгонки при помощи щелочи неприменимы, так как наряду со свободным и солевым аммиаком в титрованный раствор кислоты будет отгоняться и аммиак, образовавшийся в перегонной колбе в результате гидролитического действия щелочи на другие азотистые соединения. Чтобы избежать таких значительных погрешностей при определении аммиака, изменяют условия перегонки, применяя слабые щелочи и низкие температуры (перегонка в вакууме). Различными модификациями этих основных моментов и применяемой аппаратуры отличается между собой большая часть методов определения аммиака. Первая группа методов основана на количественном вытеснении аммиака из испытуемой вытяжки в кислоту без нагревания.

Вредное влияние сильных щелочей устраняют применением в качестве реактива для вытеснения аммиака раствора щелочных карбонатов или бикарбонатов. Вместо нагревания для количественного вытеснения аммиака применяют продувание через всю систему (рис. 46) быстрой струи воздуха (600—700 л/ч).

Как видно из рис. 46, прибор состоит из колонки 1 с натронной известью, склянки Дрекселя 2 с испытуемым раствором и склянки 3 с 0,1 н. кислотой для поглощения аммиака; последняя склянка соединяется с насосом 4. Кроме натронной извести, воздух рационально промывать и серной кислотой, которая освобождает его от примесей аммиака. Склянка 2 находится в водяной бане 5, в которой поддерживается температура 25° С. Воздух просасывается в течение 3 ч.

Сильное вспенивание после прибавления карбонатов и продувания воздуха устраняется добавлением спирта или толуола. Так как при такой большой скорости просасывания возможны проскоки аммиака, трубку в поглотительной склянке снабжают

наконечником с мелкими отверстиями; такой наконечник разбивает струю воздуха с аммиаком на мелкие пузырьки, чем способствует количественному поглощению аммиака кислотой. Имеются указания на невозможность выделения всего аммиака в этих условиях, даже при самом энергичном продувании воздуха через исследуемую жидкость.

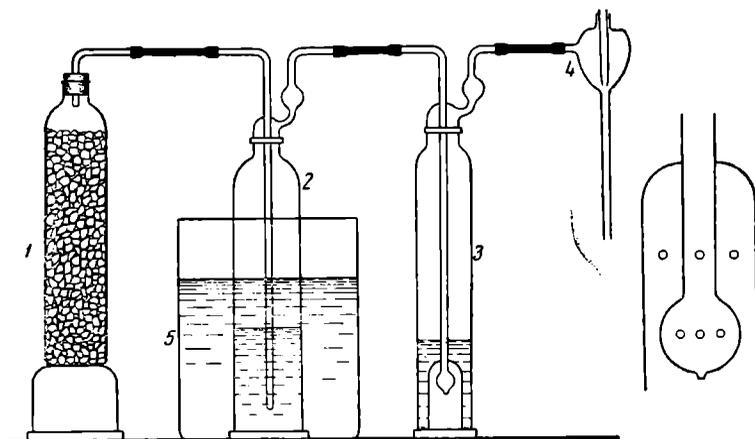


Рис. 46. Прибор для определения аммиака отсасыванием.

Вторая группа методов количественного определения аммиака основана на перегонке его в условиях вакуума в присутствии слабых щелочей. Анализ проводят в специально собранном приборе (рис. 47). В колбу 1 емкостью 0,5—1 л, погруженную в водяную баню, вливают около 100 мл приготовленной вытяжки или непосредственно 3—5 г вещества и 100 мл воды. Через воронку с длинной трубкой туда же вливают до ясно щелочной реакции (лакмусовая бумажка в колбе) свежеприготовленное прокипяченное холодное магниальное молоко.

Реакция испытуемого раствора до прибавления магнезии должна быть нейтральной, так как при кислой реакции образовавшиеся соли магния затрудняют отгонку аммиака.

Чтобы предохранить жидкость от перебрасывания вследствие толчков при кипении, через раствор пропускают пузырьки воздуха, свободного от аммиака. Для этого в горло колбы вставляют пробку с пропущенной сквозь нее стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы; нижний конец трубки оттянут в капилляр, верхний соединяется при помощи каучука с зажимом 2 с поглотительной склянкой 3, в которую налита серная кислота для улавливания аммиака из просасываемого воздуха. Боковое колено колбы соединяется через свою отводную часть последовательно с холодильником и через него — с приемником 4, в который наливают

20—40 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. В колено колбы сверху можно вставить термометр для измерения температуры отгоняющихся паров. Приемник, в свою очередь, через предохранительную склянку 5 соединяется с водоструйным насосом и манометром. На соединительную трубку между насосом и склянкой надевают винтовой зажим, который открывают во время работы прибора. Предохранительным сосудом может служить трехгорлая склянка с вставленным в одно горло вакуумметром.

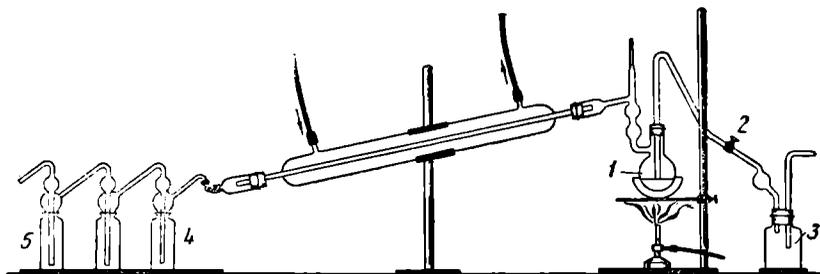


Рис. 47. Прибор для определения аммиака в вакууме.

Когда прибор собран, испытывают, насколько он выдерживает разрежение, доводя показания манометра до 10—15 мм. Если прибор нигде не пропускает воздуха, то приток его в перегонную колбу регулируют подвинчиванием зажима на каучуке склянки; затем нагревают водяную баню под колбой до 40° С и перегонку проводят все время при этой температуре. Обычно отгоняют 80—100 мл жидкости, что продолжается 3—4 ч.

Когда отгонка закончится, прежде всего завинчивают зажим между насосом и предохранительной склянкой, удаляют баню из-под колбы, выключают манометр и, осторожно отвинчивая зажим, регулирующий доступ воздуха в колбу, выравнивают давление внутри прибора. Затем разбирают прибор, стеклянную трубку, которая была опущена в приемник, ополаскивают над ним же дистиллированной водой и титруют полученный отгон 0,1 н. раствором щелочи в присутствии метилоранжа или розоловой кислоты. По количеству связавшихся с аммиаком миллилитров серной кислоты находят процентное содержание аммиачного азота.

На том же принципе основан метод, предложенный Ивановым. Работу ведут в приборе (рис. 48), который состоит из двух колб Вюрца: перегонной 1 емкостью 1—1,5 л и приемной 2—0,75 л.

В колбу 1 наливают 20—30 мл нейтрализованной вытяжки, помещают кусочек красной лакмусовой бумажки и немного пемзы для уменьшения толчков при кипении. Затем колбу закрывают плотно пригнанной каучуковой пробкой, через которую пропущена

делительная воронка с хорошо пришлифованным краном и длинной трубкой, заканчивающейся над уровнем жидкости. Через воронку наливают 20 мл известкового или магниезиального молока

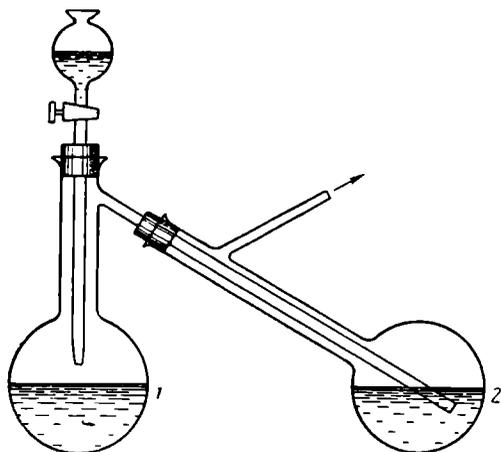


Рис. 48. Прибор Иванова.

(до посинения лакмусовой бумажки). Отводную трубу колбы 1 пропускают через каучуковую пробку, плотно входящую в горло колбы 2, причем эта трубка (или присоединенная к ней добавочная стеклянная трубка) должна быть опущена в находящуюся в колбе титрованную серную кислоту (20—30 мл). Отводную трубку колбы 2 соединяют через предохранительную склянку с насосом и перегонку ведут при давлении 15—20 мм.

Для уменьшения вспенивания перегоняемой жидкости и ускорения процесса перегонки аммиака из делительной воронки несколько раз приливают по каплям в колбу 1 по 3—5 мл этилового спирта. Отгонку из колбы 1 ведут досуха, на что, по данным Иванова, затрачивается при хорошем разрежении 30—40 мин, а количество потраченного спирта не превышает 20—30 мл.

После окончания отгонки зажим между водоструйным насосом и предохранительной склянкой закрывают и осторожно открывают кран делительной воронки. Когда давление выравняется, прибор разбирают, вынимая пробку сначала из колбы 1, а затем из колбы 2, тщательно промывают снаружи и изнутри над колбой 2 трубку колбы 1, бывшую в кислоте, прибавляют к отгону в качестве индикатора конго красный, розоловую кислоту или метиловый оранжевый и остаток кислоты титруют 0,1 н. раствором щелочи. Расчет ведется так же, как и в предыдущем методе.

Если большое количество спирта мешает титрованию, то рекомендуются спирт отогнать из кислой среды, а затем, снова подщелочив остаток, отогнать аммиак в обычных условиях, как описано в методе Кьельдаля.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Для определения свежести мяса и рыбы широко применяется наряду с аммиачной быстрая проба на сероводород.

Из реактивов на сероводород — щелочной раствор уксусно-

кислого свинца, нитропруssid натрия, *п*-аминодиметиланилин, аммиачный раствор серебра  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  — практическое применение нашел достаточно чувствительный щелочной раствор уксуснокислого свинца. Этот реактив применяется в различных модификациях. Наиболее проста следующая проба. Исследуемый объект (несколько кусочков) помещают в бюксу и покрывают ее белым картоном или полоской фильтровальной бумаги, на нижнюю поверхность которой нанесены 2—3 капли (диаметром 2—3 мм) щелочного насыщенного раствора уксуснокислого свинца. Расстояние между бумагой и поверхностью пробы должно быть около 1 см. Бюксу прикрывают крышкой, зажимая бумагу между крышкой и корпусом бюксы. При наличии сероводорода капля окрашивается в желтый, темно-бурый или черный цвет в течение 15—20 мин.

Несовершенство этого метода заключается в том, что при малых количествах сероводорода, вследствие окисляющего действия кислорода воздуха, а также неподвижности воздуха в сосуде (сероводород тяжелее воздуха), реакция может быть отрицательной даже при наличии в мясе сероводорода. Предлагаемое для устранения неподвижности воздуха нагревание может привести к деформации белка и появлению сероводорода, а вариант Алиантова с просасыванием воздуха способствует увеличению количества кислорода, окисляющего сероводород, чем понижается чувствительность реакции.

Большую часть недостатков устраняет метод, предложенный Будагяном. Анализ проводят в токе углекислого газа, который устраняет неподвижность сероводорода, но не окисляет его. Углекислота дает возможность отделить и связанный сероводород, потому что она более диссоциирована, чем  $\text{H}_2\text{S}$ , и вытесняет последний из солей. Кроме того, углекислота, являясь слабой кислотой, не оказывает на белок заметного расщепляющего действия.

Проба на сероводород по способу Будагяна. 10—15 г тонко измельченного мяса рыхло накладывают в трубку Аллина и закрывают последнюю пробкой, вместе с которой вставляют полоску фильтровальной бумаги с нанесенной на нее каплей (диаметром не более 2 мм) щелочного раствора уксуснокислого свинца. Бумажка должна быть прикреплена так, чтобы смоченная реактивом часть ее не касалась стенок трубки, пробки и испытуемого объекта. Для свободного прохождения газа через трубку пробка должна иметь отверстие в середине или насечку сбоку. Узкий конец трубки соединяется с источником  $\text{CO}_2$  (аппарат Киппа, баллон с углекислотой и пр.) через промывную склянку с 7%-ным раствором медного купороса. Трубку укрепляют на штативе так, чтобы углекислота, удельный вес которой больше удельного веса сероводорода, легче вытесняла сероводород, и чтобы, таким образом, ускорилась реакция со свинцовой солью.

Ток углекислоты пропускают быстро, но так, чтобы пузырьки газа можно было бы отсчитывать в промывалке. Наблюдение продолжается не более 25—30 мин, и окраска бумажки (от желтой до черной) указывает на наличие в продукте сероводорода.

При отсутствии аппарата Киппа или баллона с углекислотой испытание проводят в конической колбе емкостью 250—300 мл, закрытой пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставлена воронка с трубкой, доходящей до дна, а в другое — трубка Аллиана с исследуемым образцом и бумажкой, смоченной щелочным раствором уксуснокислого свинца. В колбу заранее вносят 200 г химически чистого карбоната натрия или калия, прибор собирают и затем через воронку вводят в четыре-пять приемов в течение 15—20 мин 100 мл 6—7%-ного раствора соляной кислоты (15 мл HCl удельного веса 1,19 в 85 мл воды). Для лучшего выделения углекислого газа содержимое колбы взбалтывают.

Большой интерес представляет количественное определение  $H_2S$ , позволяющее проследить за нарастанием сероводорода в продукте. Практическое значение имеет метод Альми, переработанный ВНИРО<sup>1</sup> [66].

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ГНИЕНИЯ

Одним из важнейших моментов контроля мясо-рыбоконсервного производства является определение степени свежести сырья, то есть установление начальной стадии гниения, при которой продукт уже нельзя перерабатывать. Сущность процесса гниения мяса, рыбы и теплокровных животных заключается в разложении различных составных частей мяса, главным образом белковых веществ. Характер гниения и внешний вид самого пищевого продукта зависят от микрофлоры (аэробной и анаэробной), проникающей в толщу мяса, температурных условий, света, влажности и доступа воздуха. Начавшее портиться мясо изменяет свой внешний вид и химический состав, причем нередко образуются ядовитые вещества. В соответствии с таким сложным комплексом изменений для определения свежести разного мяса применяются органолептические, бактериологические, биохимические, физические и химические методы.

К органолептическим методам относится проба на запах непосредственно или при помощи ножа или варки.

К пробе на нож приступают после того, как исследуемый продукт примет комнатную температуру. Слегка нагретый нож вводят в толщу мяса и, вынув его, устанавливают по запаху порчу мяса. Пробу варкой производят в кастрюле с крышкой; свежесть мяса определяют по запаху паров, выделяющихся при

---

<sup>1</sup> Всесоюзный научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии.

неполном открывании крышки, или по запаху куска мяса, вынутого после нескольких минут варки. Кроме пробы на запах, качество продуктов можно определять так же по внешним признакам. Так, свежая рыба должна иметь гладкую, блестящую, плотно прилегающую к мясу и не покрытую слизью чешую; жабры должны быть ярко-красного цвета и свободны от слизи; глаза рыбы должны быть прозрачными, светлыми, выпуклыми. Свежая рыба характеризуется плотным, упругим телом и нормальным, невздутым брюшком; при погружении в воду рыба тонет, а затем всплывает брюшком вверх. У несвежей рыбы чешуя потускневшая, сравнительно легко удаляется, покрыта непрозрачной слизью; глаза ввалившиеся, с мутной роговой оболочкой; жабры серовато-красные, с неприятным запахом, покрыты непрозрачной слизью; тело рыбы теряет упругость, становится дряблым, при надавливании пальцем долго сохраняется след; рыба плавает в воде; кроме того, несвежая рыба имеет вздутое брюшко, часто с развороченными внутренностями.

Цвет начавшегося портиться мяса теплокровных животных меняется и переходит от блестящего темно-красного (при разрезе) к матовому, серому или с зеленоватым оттенком. Несвежее мясо становится более рыхлым и образующиеся после надавливания пальцем углубления почти не выравниваются. Заметные изменения часто происходят с мясными волокнами; хорошее свежее мясо имеет блестящие волокна, легко отделяющиеся один от другого, по мере же загнивания мяса волокна теряют блеск и склеиваются.

Жир несвежего мяса приобретает серый, с грязноватым оттенком цвет, покрыт слизью, иногда плесенью. Консистенция жира при значительной степени распада становится мажущей.

В процессе порчи мяса наряду с изменением внешних признаков происходит ряд химических превращений, причем органолептические признаки не всегда дают возможность правильно оценить качество сырья. Отсюда вытекает необходимость применять в контроле качества сырья наряду с органолептическими (субъективными) объективные методы. К этой группе методов относятся различные бактериологические исследования, в частности пробы на микробную обсемененность. Такая проба основывается на степени прорастания засеянных испытуемым материалом стерильного пептона и агара.

Если же мясо свежее, то пептон получается либо прозрачным, либо чуть мутным; если мясо несвежее, пептон сильно мутнеет и часто прорастает во всем слое.

По простому методу Андреевского стерильно вырезанные кусочки мяса прикладывают срезанной стороной к предметному стеклу, отпечаток высушивают на воздухе, фиксируют на пламени горелки и окрашивают по Граму. Количество микроорганизмов в поле зрения и вид их указывают на качество мяса.

На отпечатках свежего мяса микрофлора обычно не обнаруживается; иногда в поле зрения наблюдаются единичные экземпляры кокков или палочек. На отпечатках мяса подозрительной свежести насчитывается 20—30 кокков или несколько палочек; заметны также следы разложившейся ткани. У несвежего мяса на отпечатках масса микроорганизма с преобладанием палочек и ясно заметны признаки распада мышечной ткани.

Ввиду того что бактериологические исследования не всегда дают надежные результаты и к тому же они большей частью весьма длительны, их иногда заменяют быстрыми пробами на химические реакции, вызываемые аэробными и анаэробными бактериями.

Из различных биохимических проб, предложенных для определения начальной стадии гниения, заслуживают внимания пробы на редуктазы и пероксидазу.

Так, при обесцвечивании метиленовой голубой в течение часа или менее сырье нельзя направлять на переработку. Данные, однако, показывают чрезмерно широкие границы обесцвечивания в присутствии свежего мяса (30—135 мин), перекрывающие иногда показатели обесцвечивания мяса в начальной стадии разложения (75—150 мин).

Развитие гнилостной микрофлоры характеризуется постепенным инактивированием окислительных ферментов, в частности пероксидазы, устанавливаемым лучше всего по реакции с бензидином;



Эта проба является одной из лучших на свежесть мяса; кроме того, по этой пробе можно установить, от больного или здорового животного получено мясо. Свежее и доброкачественное мясо дает с бензидином через 1—2 мин сине-зеленое окрашивание (продукт конденсации хинона с бензидином), переходящее затем в темно-коричневое. Вытяжка недоброкачественного мяса при взаимодействии с бензидином сразу окрашивается в темно-коричневый цвет.

Проба производится в пробирке с 2 мл фильтрованной вытяжки, к которой добавляют 5 капель настойки бензидина и 2 капли свежеприготовленного 1%-ного раствора перекиси водорода.

Настойку бензидина (0,1 г солянокислого бензидина в 50 мл 96%-ного этилового спирта) можно применять только в течение 8 дней при условии хранения в склянке из темного стекла.

Многообразие химических превращений составных частей мяса, рыбы и теплокровных животных после их убоя обуславливает существование значительного количества химических методов определения свежести этого сырья.

К химическим показателям относится реакция исследуемого продукта. Наиболее элементарное определение реакции состоит в том, что в сделанные в разных частях толщи мяса глубокие надрезы помещают смоченные дистиллированной водой лакмусовые бумажки, которые прижимают стеклянной палочкой к продукту и спустя 10 мин помещают эти бумажки на какую-либо белую поверхность. Щелочная реакция сигнализирует о необходимости проведения дополнительных испытаний для определения качества мяса. Отсутствие щелочной реакции не указывает, однако, на доброкачественность мяса, так как в зависимости от характера микрофлоры и окружающих условий (влажность и температура) плесневение мяса может начаться и при кислой реакции; этот процесс способствует выделению аммиака и азотистых оснований, вследствие чего в дальнейшем устанавливается щелочная реакция.

Одним из показателей свежести мяса может служить концентрация водородных ионов (рН). Мясо является свежим при значении рН ниже 6,4 для охлажденного и 6,5 для размороженного мяса; при рН от 6,4 до 6,6 мясо небезупречно по своей свежести и при рН выше 6,6 в нем происходит процесс гниения. Для свежей рыбы рН находится в пределах 6,75—6,90.

Эти нормы рН, однако, не всегда правильно отражают состояние мяса. Так, рН быстро охлажденного мяса увеличивается на 0,2. Иногда вследствие накопления образующихся при гниении кислот рН мяса понижается и достигает величины, характерной для свежего мяса. Таким образом, этим показателем необходимо пользоваться с известной осторожностью.

Для определения рН 10 г освобожденного от жира и измельченного мяса в течение 15 мин взбалтывают со 100 мл прокипяченной дистиллированной воды. Эта вытяжка, профильтрованная через бумажный фильтр, служит для определения рН.

Большая часть химических методов определения начальной стадии гниения сводится к выявлению различных продуктов разложения белковых веществ. Из таких показателей основное место, несомненно, принадлежит аммиаку. Проба на аммиак большей частью производится по изложенному выше быстрому и простому способу Эбера. Недостаток этой пробы заключается, по мнению некоторых исследователей, в том, что она бывает отрицательной даже при наличии процесса гниения, так как выделяющийся при этом аммиак связывается с образующимися соединениями кислотного характера.

Опыты Гутермана показывают, однако, что при наличии даже кислой реакции благодаря гидролизу соединений аммиака (молоч-

нсь кислотой, сероводородом) проба будет положительной. Чувствительность реакции, несомненно, будет пониженной, не отвечающей действительным количествам образовавшегося аммиака.

Аммиак определяют также по Нesslerу. Однако, поскольку аммиак часто приходится определять в окрашенных мясных вытяжках, чувствительность этой реакции также понижается, так как окраска, образующаяся при взаимодействии незначительных количеств аммиака и реактива Нesslerа, незаметна, и наличие аммиака можно определить лишь при помутнении раствора. Таким образом, эти пробы иногда могут быть показательными лишь для глубоко зашедших процессов гниения; использование их для оценки свежести баранины, соленых, копченых и маринованных товаров неприемлемо, потому что в этих продуктах содержится триметиламин, дающий ту же реакцию. Вследствие этого более значительное место при определении свежести мяса начинают занимать количественные показатели аммиака.

Рыба не может считаться безупречной при содержании 30 мг% аммиака. Свежее мясо теплокровных животных содержит от 8 до 14 мг% аммиака, мясо с начальными признаками распада, часто еще годное в пищу, после обмывания водой содержит от 20 до 45 мг%, а несвежее — свыше 45 мг% аммиака.

Определение одного свободного аммиака недостаточно для заключения о качестве сырья, так как его количество в разном мясе подвержено сильным колебаниям. Это, по-видимому, связано с тем, что при хранении мяса одна часть аммиака улетучивается, другая часть образует солевой аммиак и лишь какая-то часть остается практически в свободном виде. Для количественного определения аммиака (свободного и связанного) существует ряд описанных уже нами методов.

Из других постоянных продуктов распада белка, количество которых нарастает при гниении, как показатель качества предлагается аминокислотный азот. В предыдущем разделе этой же главы приведены методы его определения. Считают, что рыба находится в состоянии начавшегося разложения, если количество аминокислотного азота превышает 100 мг%. Мясо теплокровных животных не дает достаточно четких показателей нарастающего аминокислотного азота, хотя и здесь имеются указания, что телячье и воловье мясо в период начинающегося гниения содержит на 100 г высушенного при 70°С продукта 300—350 мг аминокислотного азота.

Сумма аминокислотного и полипептидного азота выражается еще так называемым дифференциальным числом, которое также может быть одним из показателей свежести мяса и рыбы.

Дифференциальным числом называют разницу в числе миллилитров 0,1 н. едкого натра, израсходованного на титрование мясной вытяжки в спиртовом и водном растворе. В обоих случаях для титрования берется по 50 мл фильтрата 10%-ной мясной вы-

тяжки (30-300) после удаления белков, причем в первом случае вытяжка перед титрованием доводится до 50%-ного содержания спирта. Если дифференциальное число превышает 3, то рыба не совсем свежая. Мясо же теплокровных животных и в этом случае дает неравномерно изменяющиеся результаты, что связано, очевидно, с несколько иным характером химических изменений белка при гниении.

Для определения свежести наряду с аммиачной применяется быстрая проба на сероводород. Положительная реакция на сероводород является важным показателем непригодности в пищу различных видов мясного сырья. Непоказательной эта проба является для вареных, жареных, стерилизованных и содержащих чеснок продуктов, так как в условиях термической обработки даже свежее мясо выделяет незначительное количество сероводорода в качестве продукта химического распада содержащих серу белков.

Применяя в качестве критерия для оценки свежести мяса сероводородную пробу, следует, однако, учитывать, что отрицательный результат этой реакции еще не указывает на свежесть продукта, потому что при развитии некоторых видов микробов гниение в первых стадиях может проходить без выделения сероводорода; в таких случаях необходимо использовать комплекс других признаков. Кроме того, некоторые авторы считают, что образование сероводорода относится не к начальной, а к более поздним стадиям гниения белка.

Рассмотренные методы определения начальной стадии гниения далеко не исчерпывают всех возможных показателей порчи продукта, так как в результате распада белка образуется еще очень много других соединений (индол, скатол, фенолы, летучие жирные кислоты, птомаины и др.); кроме того, при гниении могут заметно меняться и другие физико-химические показатели (фильтруемость и прозрачность экстракта, его вязкость, электросопротивление и др.).

По ГОСТу при определении свежести мяса, кроме органолептической оценки бактериоскопического исследования, в мясе определяют количество летучих жирных кислот, содержание аминокислотного азота и проводят реакцию бульона с сернокислой медью.

Определение количества летучих кислот производят отгонкой их при помощи водяного пара и титрованием дистиллята 0,1 н. щелочью в аппаратах и условиях, напоминающих определение этого показателя в растительных продуктах (см. стр. 82).

Содержание летучих жирных кислот определяют в миллилитрах точно  $\frac{1}{5}$  н. щелочи, пошедших на титрование 200 мл отгона из 25 г мяса. В свежем мясе этот показатель обычно не превышает 1,0 мл, а содержание аминокислотного азота (в миллиграммах на 100 г мяса) — не выше 130.

Оценку качества мяса производят по 25-балльной системе, в которой каждому показателю отводится определенное количество баллов, в зависимости от результатов анализа.

Балльная оценка свежего мяса находится в пределах 21—25, несвежего — 0—9 и мяса сомнительной свежести — 10—20.

Таким образом, как и можно было ожидать, при том сложном комплексе биохимических процессов, которые происходят при гниении и зависят от многих факторов, в нашем распоряжении не может быть универсального метода определения свежести и притом достаточно быстрого для заводского контроля.

Для установления качества сырья (рыбы и теплокровных животных) необходимо пользоваться комплексом методов, увязывая отдельные, нередко противоречивые показатели.

### Расчетные упражнения

1. Какую навеску следует взять для определения азота по Кьельдалю (белка содержится около 20%), чтобы при поглощении аммиака 50 мл 0,1 н. серной кислоты остался избыток 15 мл кислоты?

Ответ: 1,53 г.

2. При определении азота аммиак поглощается борной кислотой; навеска составляла 2 г. На титрование израсходовано 10 мл 0,2 н. соляной кислоты ( $K=1$ ). Определить процентное содержание азота в пересчете на белок.

Ответ: 8,75%.

3. При определении общего азота по Кьельдалю взята навеска в 2 г. Аммиак поглощался 50 мл 0,2 н. серной кислоты ( $K=1$ ). На титрование израсходовано 25 мл 0,2 н. едкого натра ( $K=1,2$ ).

При определении белкового азота в том же продукте взята навеска в 3

Аммиак поглощался 50 мл 0,2 н. серной кислоты ( $K=0,9$ ).

На титрование израсходовано 15 мл 0,2 н. едкого натра ( $K=1$ ). Определить небелковый азот.

Ответ: 0.

4. При определении общего азота отвешена навеска в 1 г. Для поглощения аммиака взято 20 мл 0,2 н. серной кислоты; на титрование пошло 12 мл едкого натра, 1 мл которого соответствует 10 мг яблочной кислоты. Определить процентное содержание белка в продукте.

Ответ: 19,32%.

5. Какую навеску продукта нужно взять для определения азота по Кьельдалю, чтобы для поглощения аммиака пошло 15 мл 0,25 н. серной кислоты? В продукте предполагается 25% азота в расчете на белки.

Ответ: 1,31 г.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИТАМИНОВ

Витамины являются одними из важнейших регуляторов жизненных процессов. К числу необходимых для человека жирорастворимых витаминов относятся витамины А, D, Е, К, а к водорастворимым — В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, В<sub>12</sub>, РР, Р, С и др.

На основе современных данных науки Министерством здравоохранения СССР утверждены для расчетов рационов питания нормы минимальной суточной потребности человека в витаминах; они приводятся в табл. 18.

Таблица 18

Нормы суточной потребности человека в витаминах

Потребитель	Витамины					Д
	А (каротин)	В <sub>1</sub>	В <sub>2</sub>	С	РР	
	в мг					
Взрослый человек:						
при средней затрате труда . . . . .	2	2	2	50	15	До 1000
при тяжелом труде . . . . .	2	2,5	2	75	20	1000
при очень тяжелом труде . . . . .	2	3	2	100	25	1000
Беременные женщины (5—8 месяцев)	4	2,5	2	75	20	500—1000
Кормящие матери (до 7 месяцев)	5	3	2	100	25	500—1000
Дети:						
до 7 лет . . . . .	2	1	2	30—35	15	500—1000
от 7 до 14 . . . . .	2	1,5	2	50	15	500—1000
свыше 14 лет . . . . .	2	2	2	50	15	500—1000

Примечание. 1 интернациональная единица (и. е.) витамина D соответствует 0,000025 мг химически чистого витамина D.

Многие консервы, особенно из растительного сырья, выработанные при точном соблюдении технологических инструкций, содержат значительное количество различных витаминов. Современная технология с широким внедрением вакуума, некорродирующей аппаратуры, непрерывности и поточности производства дает возможность из сырья, богатого витаминами (томаты, зеленый горо-

шек, перец, черная смородина и др.), вырабатывать консервы с гарантированным содержанием витаминов.

Приведем некоторые данные о содержании витаминов в сырье и готовой продукции из таблицы, утвержденной Всесоюзной государственной санитарной инспекцией (табл. 19, 20).

Таблица 19

## Содержание витаминов А и С в плодах и овощах (свежих и консервированных)

Наименование продукта	Содержание в мг %		Наименование продукта	Содержание в мг %	
	А (каротин)	С		А (каротин)	С
Свежие плоды и овощи					
Арбуз	0	7	Лук зеленый	6	60
Баклажаны	0	15	Лук-порей	—	20
Брюква	Следы	30	Морковь красная	9	5
Горошек зеленый	1	25	Морковь желтая	1	—
Дыня	—	20	Огурцы	Следы	5
Кабачок	0	15	Перец красный	10	250
Капуста белокочанная	Следы	30	Петрушка (лист)	10	150
Капуста краснокочанная	Следы	50	Салат темно-зеленый	2,5	30
Капуста цветная	—	70	Свекла красная	0	10
Картофель (0,1 мг% В <sub>1</sub> )	Следы	10	Томат красный	2	40
Укроп	—	150	Тыква	0,2	8
Хрен (корень)	0	200	Клюква	0	10
Чеснок	0	Следы	Крыжовник	0,1	50
Шпинат	5	50	Лимоны	0,4	40
Абрикосы	2	7	Малина	0,3	30
Апельсины	0,3	40	Мандарины	0,6	30
Виноград	Следы	3	Маслины	0,6	—
Вишня	0,3	15	Орех грецкий зеленый	—	1200
Грейпфрут	—	40	Персики	0,5	10
Груша	Следы	4	Сливы	0,1	5
Клубника	—	60	Смородина черная	0,7	300
Изюм	0,1	—	Смородина красная	—	30
Кизил	—	50	Яблоки антоновка и титовка	—	30
Консервированные плоды и овощи					
Абрикосовый компот	0,5	5	Капуста белокочанная	—	—
Баклажанная икра	1,3	5	квашеная, в дощниках	0	20
Горошек зеленый	0,5	10	Брюква квашеная	10	50
Кабачковая икра	2,8	8	Шпинат-пюре	2	20
Перец фаршированный	4	15	Яблочное повидло	0	3
Острый томатный соус	1,2	10	Яблочный соус	0	1,5
Томат-паста	1,3	50	Абрикосы сушеные	7	—
Томатный сок	0,5	10			

Таблица 20

Содержание витаминов А, В<sub>1</sub> и С в мясных, рыбных и молочных продуктах

Наименование продукта	Содержание в мг %		Наименование продукта	Содержание в мг %		
	А (каротин)	В <sub>1</sub>		А (каротин)	В <sub>1</sub>	С
Мясо разное и птица . . .	0,04	0,2	Свинина . . . . .	—	0,4	—
Печень крупного рогатого скота . . . . .	30	0,4	Мясо разных рыб . . . . .	0,01	—	—
Печень свиная . . . . .	12	0,4	Молоко коровье . . . . .	0,1	0,05	1
Почки говяжьи . . . . .	—	0,4	Молоко козье . . . . .	—	—	3
Почки свиные . . . . .	—	0,7	Кумыс . . . . .	—	—	20
			Сливки . . . . .	0,6	0,05	0

Из приведенных таблиц видно, что основным источником витаминов является разнообразное плодовоовощное сырье и продукты его переработки, а из животных продуктов лишь печень и молоко в некоторой степени удовлетворяют потребность организма в витаминах.

Содержание витаминов в одном и том же виде сырья зависит от сорта, степени зрелости и района произрастания. Так, для многих видов растительного сырья максимальное содержание витаминов совпадает с полной зрелостью. Что касается района произрастания, то установлено, что северные плоды, например, яблоки, несколько богаче витамином С, чем южные. Кроме того, отмечено, что содержание витамина С в культурных и диких растениях, произрастающих в высокогорных районах, также повышается.

Во всех видах сырья в процессе хранения и переработки содержание витаминов снижается. Однако изучение химической природы витаминов и их свойств облегчило организацию контроля с целью максимального их сохранения при консервировании.

Витамин А содержится почти исключительно в жировых тканях животных и рыбы; в растительных же продуктах он находится в форме провитаминов, которые, попав в организм человека или животного, превращаются в витамин А. Провитамином А являются некоторые каротиноиды, имеющие общую формулу C<sub>40</sub>H<sub>56</sub> (α-, β- и γ-каротин) и C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O (криптоксантин).

Содержание и состав каротиноидов зависят от температуры вегетационного периода и числа солнечных дней. Так, по данным нашей лаборатории ОТИПХП (Петржиковская), среднеазиатские томаты отличаются от украинских повышенным содержанием каротина и уменьшенным содержанием ликопина. В период полной зрелости они окрашены поэтому не в темно-красный, а в оранжево-бурый цвет.

В связи с тем, что провитамины и витамин А являются непре-

дельными углеводородами, они легко подвергаются окислительному разрушению, которое усиливается при нагревании.

Повышение температуры в отсутствие кислорода мало влияет на содержание витамина А в продукте. Хорошо сохраняется витамин А в большинстве случаев при низкой температуре. Применение вакуум-закаток, несомненно, способствует лучшему сохранению витамина А в консервах. При производстве томатного сока потери каротина составляют 16—20% по отношению к исходному сырью, причем дальнейшее хранение не вызывает значительного уменьшения каротина [84, 1948, № 10]. По нашим данным, в процессе варки томатной массы в бадьях до 15%-ного содержания сухих веществ в среднем разрушается 10,7% каротина и 20% ликопина.

Потери каротина в производстве томат-пасты в вакуум-аппарате с двутелой поверхностью нагрева составляли 10,1—12,6%, а ликопина — 10,2—18,5%.

При быстрой сушке на двухвальцовой вакуум-сушилке 30%-ной томатной пасты до 75—80% сухих веществ нами установлены незначительные потери каротина в пределах 1,5—2,7% и несколько более высокие потери ликопина. Однако при хранении таких брикетов каротиноиды заметно разрушаются. Кратковременная сушка при высокой температуре дает меньшие потери витамина, чем длительная сушка при низкой температуре.

В абрикосах и сливах каротин при сушке разрушается относительно меньше, чем в томатах.

Окисление витамина происходит при обжарке овощей, причем корнеплоды, по опытным данным, более стойки, чем другие овощи.

В производстве фаршированного перца небольшие потери каротина наблюдаются лишь при обжарке, при стерилизации содержание каротина не уменьшается, но при хранении этих консервов в течение года теряется до 20% каротина по сравнению с его содержанием в консервах после стерилизации.

Хранение пищевых продуктов при доступе воздуха способствует медленному окислению как провитаминов, так и витамина А. Лишь при хранении без доступа воздуха витамин А почти не изменяется, причем отсутствие света усиливает стойкость витамина А.

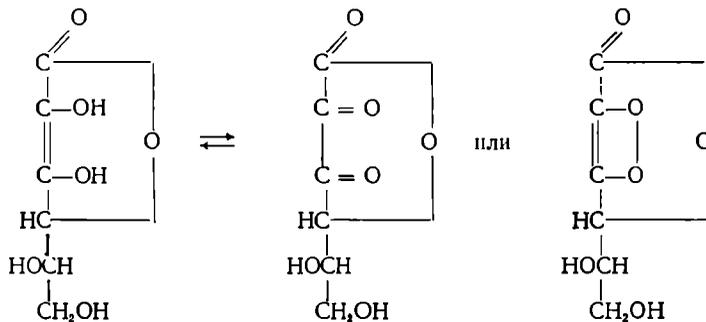
Витамин В<sub>1</sub> (тиамин), образующийся соединением двух гетероциклических веществ — пиримидина и тиазола — является термолабильным соединением, причем степень его распада при повышении температуры зависит от кислотности среды. Большая концентрация водородных ионов при прочих равных условиях благоприятно действует на стойкость витамина В<sub>1</sub>. Так, при четырехчасовом нагревании томатов при 100°С, рН которых составляет около 4,3, потери витаминной активности равны 20%, а при 130°С — 58%. Если же рН томатного сока довести до 7,9, то при

прочих равных условиях потери витамина В<sub>1</sub> за час достигнут 20—30%, а при рН 10,9 уже в течение часа витамин В<sub>1</sub> разрушится полностью.

В производстве томат-пюре потери витамина В<sub>1</sub> достигают 79,1%. При консервировании зеленого горошка [84, 1948, № 10] бланшировка приводит к потерям 13—36% витамина В<sub>1</sub>, стерилизация — 29%, а последующее хранение вызывает до 33% потерь тиамина сравнительно с его количеством после стерилизации. Общие потери тиамна в производстве консервированной цветной капусты достигают 70%, фаршированного перца — не более 27%. Обычная сушка плодов и овощей не должна очень резко менять витаминную активность продукта, если перед сушкой сырье не подвергалось сульфитации. Во всех случаях необходимо помнить о том, что витамин В<sub>1</sub> растворяется в воде.

Витамин С — антицинготный фактор — по своей химической природе является производным уроновых кислот, то есть одноосновных кислот со свободной карбонильной группой.

Витамин С, иначе называемый аскорбиновой кислотой, является эндиолом лактона 2 или 3- кетогулоновой или *l*-галактоновой кислоты. Аскорбиновая кислота переходит в дегидроаскорбиновую кислоту по такой схеме:



Обратимость приведенной реакции предопределяет значительную роль витамина С в окислительно-восстановительных процессах живого организма. Несмотря на обратимость реакции, аскорбиновая кислота частично разрушается при хранении или консервировании витаминного сырья, причем потери витамина С увеличиваются при замедлении темпа технологического процесса или нарушении поточности производства. Разрушение витамина при обратимости реакции объясняется тем, что его восстановленная форма и дегидроформа обладают разной степенью стойкости. В то время как аскорбиновая кислота является теплоустойчивым соединением, ее окисленная (дегидро) форма весьма неустойчива и при нейтральной реакции и 60°С разрушается практически полностью за 10 мин, а при кипячении — почти моментально [11, т. II, вып. 3, 70]. Уменьшение рН повышает содержание в про-

дукте аскорбиновой кислоты. Благоприятно действует отсутствие катализаторов-ферментов и солей тяжелых металлов (железа, меди). Таким образом, для большого сохранения витамина С необходимо вести технологический процесс так, чтобы аскорбиновая кислота в максимальной степени оставалась в восстановленном состоянии.

Необходимо также строго соблюдать кондиции при приемке плодоовощного сырья. Плоды и овощи с поврежденной тканью (битые, мятые) быстро теряют свою витаминную активность. Это происходит потому, что в условиях разрушенной ткани крайне ослабляется биохимическая реакция образования восстановленной формы аскорбиновой кислоты и в продукте, таким образом, накапливается легко и необратимо распадающаяся дальше дегидроаскорбиновая кислота [11, т. II, вып. 2]. Подобное явление наблюдается также при переработке плодов и овощей, богатых окислительными ферментами (лиственные овощи, капуста, картофель, баклажаны, яблоки и др.). Чтобы предотвратить значительное разрушение витамина С, необходимо в самом начале технологического процесса проводить инактивацию оксидаз путем бланшировки или сульфитации. Эта операция не требуется для сырья, бедного окислительными ферментами и показывающего потому значительную стойкость в отношении витамина С. К такому сырью относится черная смородина, цитрусовые плоды, томаты, перец, плоды шиповника и др.

Переходя к рассмотрению влияния некоторых процессов консервного производства на сохраняемость витамина С, остановимся прежде всего на хранении. Особенно быстро исчезает витамин С при хранении ягод, заметно снижается содержание витамина и при хранении капусты. Кратковременное (около суток) хранение свежих томатов в холодильнике ( $-2^{\circ}\text{C}$ ) удлиняет их лежкость без порчи и способствует сохранению в них витамина С [Фельдман, 96, т. IX, вып. 2].

Температура хранения и концентрация сухих веществ оказывают значительное влияние на сохранность витамина С. При концентрации томатпродуктов в пределах от 7 до 27% сухих веществ в течение 9 месяцев потери составляют при минус  $2^{\circ}\text{C}$  10,2%, при  $18-22^{\circ}\text{C}$  — 19,4% и при  $37^{\circ}\text{C}$  — 63,5%. Большая часть аскорбиновой кислоты разрушается в первый период, когда интенсивно переходит кислород воздуха из незаполненного пространства банки в продукт. В конце 3-го месяца хранения томатного сока кислород в незаполненном пространстве банки почти не обнаруживается.

В то же время количество углекислого газа возрастает: 46% до закладки на хранение и 9,3% через 12 месяцев [96, т. 7]. За это же время количество аскорбиновой кислоты с 23,3 мг% понижается до 18,8 мг%, а после 4 лет хранения при  $18-20^{\circ}\text{C}$  составляет 14,1 мг%. Таким образом, даже после длительного хранения

томатный сок является хорошим источником витамина С. При этом важно отметить, что даже небольшой период хранения при повышенной температуре приводит к полному разрушению аскорбиновой кислоты и одновременно к ухудшению органолептических показателей качества продукта.

Нами установлено, что с повышением концентрации томатпродуктов потери аскорбиновой кислоты при хранении значительно возрастают [96, т. 7]. Чем выше концентрация томатпродуктов, тем при более низких температурах необходимо их хранить, особенно при непродолжительном сроке хранения (Кротов).

Отрицательно влияет на сохранность в продукте витаминов наличие солей меди, каталитически ускоряющих окислительные процессы.

Работы ВНИВИ<sup>1</sup> показывают существование определенной зависимости между содержанием меди в томатной продукции и степенью сохраняемости в ней витамина С.

Применение холода для хранения плодовоовощных продуктов мало влияет на содержание витамина С. Замороженный в надлежащих условиях продукт почти полностью сохраняет первоначальную витаминную активность, но значительное количество витамина теряется при размораживании, когда нарушается структура тканей и усиливается активность окислительных ферментов.

Влияние процесса квашения на витаминность готового продукта зависит прежде всего от вида перерабатываемого сырья. Так, в моченых яблоках, соленых зеленых томатах и огурцах витамин С почти не содержится. Это связано, по-видимому, с тем, что при квашении этих продуктов нельзя создать бескислородную среду. В то же время отмечено, что квашеная капуста, особенно приготовленная на чистых культурах бактерий, сохраняет высоко витаминную активность, иногда до 100% первоначальной активности сырья.

При варке плодов и овощей содержание в них витамина С несколько уменьшается. В зависимости от природы сырья, его сорта и условий обработки потери витамина С бывают разными. Так, например, при варке картофеля и капусты потери достигают 50%, а при варке томатов можно сохранить большее количество витамина.

В условиях производства, однако, при уваривании томатной массы почти всегда присутствуют соли меди, которые способствуют частичному распаду аскорбиновой кислоты. Термическая обработка в течение 30 мин при 95°С в присутствии солей меди даже такого высококислотного продукта, как апельсиновый сок, приводит к разрушению витамина. Так, по нашим данным, при содержании меди от 15 до 100 мг на 1 кг сока соответственно распадается от 8 до 27% аскорбиновой кислоты.

---

<sup>1</sup> Всесоюзный научно-исследовательский витаминный институт.

Необходимо во всех случаях помнить о возможности перехода значительного количества аскорбиновой кислоты в отвар. Поэтому при консервировании плодов и овощей, богатых витамином С, целесообразно бланшировку водой заменить обработкой продукта паром. При водяной бланшировке зеленого перца теряется 35—40% аскорбиновой кислоты, в то время как при паровой бланшировке содержание витамина С уменьшается лишь на 5—8%.

Опыты нашей лаборатории (Бонева) показали, что при бланшировке айвы теряется до 40% витамина С. Необходимо также контролировать процесс мойки, чтобы он не служил источником невозвратных потерь витамина.

Общие потери витамина С в производстве томатного сока достигают 20%, томат-пюре — 35% и томат-пасты — 46—47%.

На стойкость витамина С при хранении консервов значительно влияет степень наполнения банок консервируемым продуктом. Недостаточное наполнение увеличивает потери. На потери витамина С при стерилизации и хранении консервов сказывает существенное влияние величина вакуума при укупорке. Укупорка при вакууме около 500 мм и выше способствует сохранению витамина С. Наполнение стеклянных банок при расфасовке в горячем виде следует производить так, чтобы расстояние от верхнего края банки до уровня продукта составляла 5—6 мм, а уровень продукта в жестяной таре должен быть ниже бортов банки не более чем на 2 мм.

При сушке плодов и овощей в условиях, обычных для сушильных заводов, антицинготная активность готового продукта в значительной степени, а иногда и полностью исчезает. Предварительная сульфитация сырья, повышающая активную кислотность и инактивирующая оксидазы, способствует уменьшению потерь витамина. Нельзя забывать, однако, что сернистый газ вызывает разрушение витамина В<sub>1</sub>, а в некоторой степени и витамина А.

Упомянутые свойства витамина С указывают на возможность его сохранения в самых разнообразных консервах. Богатым источником витамина С могут служить консервы из плодов и овощей, в частности компоты, варенья, соки (изготовленные на аппаратуре из нержавеющей стали) и другие консервы. Такой же вывод можно сделать в отношении всех витаминов, а потому контроль консервного производства в этой области имеет большое значение.

Для определения витаминов в разных пищевых продуктах применяют химические и биологические методы. При анализе биологическим методом используют свойство витаминов вызывать (при их недостаточном количестве или полном отсутствии) специфические заболевания (авитаминозы) у некоторых животных. При биологических испытаниях отбирают наиболее чувствительных к недостатку данного витамина животных. Для определения витаминов А, D и В<sub>2</sub> подопытными животными являются крысы, для

витамина В<sub>1</sub> — голуби или крысы и для витамина С — морские свинки.

Биологический метод может служить как для предупреждения заболевания, то есть быть профилактическим, так и для лечения уже заболевшего от неудовлетворительной диеты организма, то есть быть терапевтическим. Опытным путем усанавливается минимальная доза исследуемого продукта, достаточная для извлечения искусственно вызванного специальной диетой заболевания. Аналогично этому при профилактическом методе устанавливается минимальное количество продукта, при приеме которого (вместе с другими необходимыми ингредиентами пищи) не обнаруживается болезненных явлений. Это количество пищевых продуктов соответствует биологическим единицам отдельных витаминов. Каждое испытание проводится на 6—8 животных.

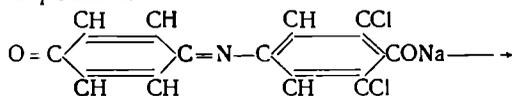
Основным недостатком биологических методов, не позволяющим применять эти методы при заводском контроле производства, является их длительность. В зависимости от природы витамина и выбранного метода одно биологическое испытание над группой животных продолжается 20—25 дней и более. Более подробно биологические методы описаны в специальных руководствах, например Букина.

Остановимся подробнее на гораздо более быстрых химических методах анализа. Однако не для всех витаминов мы в настоящее время располагаем отвечающей нашим целям методикой. С точки зрения контроля производства интерес представляют методы определения витамина С, провитамина А (каротина) и витамина В<sub>1</sub>.

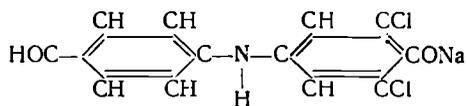
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА С

Химические методы определения аскорбиновой кислоты основаны на ее редуцирующих свойствах. Приведенная выше реакция окисления витамина С может быть вызвана молибденово-вольфрамофосфорной кислотой (Бессонов, 1921), йодным раствором и 2,6-дихлорфенолиндофенолом (Тильманс, 1932). Метод Тильманса позволяет получить близкие к биологическим испытаниям результаты, поэтому над усовершенствованием и упрощением его методики продолжают работать и в настоящее время.

Индофенольный реактив в применяемых условиях имеет синюю окраску. После окисления аскорбиновой кислоты 2,6-дихлорфенолиндофенолом (натриевая соль) последний восстанавливается и переходит в бесцветное лейкосоединение. Реакция восстановления окрашенной формы индикатора изображается такими формулами строения:



Окисленная форма (синий цвет)



Восстановленная форма (бесцветная)

Для установления условий анализа необходимо помнить, что индофенол является также ацидиметрическим индикатором и дает еще один вид цветных реакций. Интенсивно синюю окраску он имеет лишь в щелочном интервале (рН 14—7) концентраций водородных ионов и до рН 5. В интервале рН 5—4 он имеет промежуточную фиолетовую окраску, а при рН меньше 4 переходит в розовый цвет. Исследуемый раствор аскорбиновой кислоты титруют раствором индофенола при рН немного больше 5, то есть в такой среде, где индофенол до самого момента обесцвечивания сохраняет синий цвет. Щелочная и нейтральная реакция анализируемых вытяжек непригодна. В щелочном растворе витамин С крайне лабилен, и разрушающее действие кислорода воздуха проявляется в этих условиях особенно энергично.

Окисление аскорбиновой кислоты индофенолом проводят в нейтральной среде (рН 7) в атмосфере азота (может быть заменен углекислым газом), препятствующего неблагоприятному влиянию кислорода воздуха.

Необходимо отметить, однако, что погрешности возможны и вследствие других причин. Например, присутствующие во многих объектах плодовоовощного сырья посторонние редуцирующие вещества (полифенолы, глутатион, цистеин, двухвалентные ионы железа и олова и др.) реагируют с индофенолом и в результате получают увеличенные показатели для аскорбиновой кислоты; такие результаты получены при анализе ряда сортов яблок, слив, брюквы и др. Это обстоятельство необходимо особенно иметь в виду при исследовании консервированных продуктов, так как высокая температура способствует образованию из углеводов производных, восстанавливающих индофенол. Эти вещества иногда называют редуцентами.

Известны случаи, когда при анализе получают уменьшенные количества аскорбиновой кислоты. Это связано с тем, что витамин С находится в двух формах: гидроформе и дегидроформе. Чем больше в объекте исследования будет дегидроаскорбиновой кислоты, тем меньше результат анализа. Погрешность в результате уменьшения аскорбиновой кислоты особенно значительной бывает при анализе сырья, богатого активными окислительными ферментами (капуста, картофель).

Необходимо отметить также возможность наличия в растительных и животных объектах витамина С в связанной форме (аскорбингена), определяемой титрованием лишь после кислотного гидролиза.

Некоторые ученые уточняли индофенольный метод, чтобы устранить указанные недостатки и, кроме того, улучшить условия анализа таких окрашенных продуктов, как вишня, малина и др. Для полноты извлечения витамина С из исследуемого объекта в его редуцирующей гидроформе рекомендуют применять горячую разбавленную кислоту (метод применения описан ниже), которая разрушает растительные клетки, что ускоряет экстракцию витамина. Кроме того, в некоторых случаях целесообразно применять сероводород для восстановления витамина С из его обратимоокисленной формы в обычную гидроформу. Титрование, по многим данным, целесообразно вести в нейтральной и в сильно кислой (рН 2,5) среде, так как в этих условиях 2,6-дихлорфенолиндофенол является более специфическим окислителем и меньше редуцируется посторонними веществами. В момент окончания титрования вместо синей появляется розовая окраска, вызванная избытком индофенола, или происходит обесцвечивание окраски при титровании отмеренного объема реактива исследуемым раствором. Недочеты метода Тильманса в значительной степени устраняются в методах Букина, Девяткина и Дорошенко [18, 1936, № 5], положенных в основу стандартного метода.

Предложен метод устранения влияния посторонних восстанавливающих веществ путем конденсации их с формалином и последовательного проведения 3 титрований при разных концентрациях формалина и соответствующих концентрациях водородных ионов [70]. Находит применение также оригинальный метод определения витамина С при помощи 2,4-динитрофенилгидразина, дающего с окисленной формой аскорбиновой кислоты окрашенные продукты, определяемые количественно [2].

Заслуживает внимания также упрощенная методика определения витамина С в консервах (описана ниже), предложенная Всесоюзным научно-исследовательским витаминным институтом для растительных продуктов с малым содержанием дубильных веществ.

При расчете во всех случаях необходимо помнить, что окисление аскорбиновой кислоты 2,6-дихлорфенолиндофенолом не проходит стехиометрически. На 1 молекулу аскорбиновой кислоты фактически при титровании тратится не 1, а 2 молекулы индофенола или близкое к этому количество. Это явление напоминает систему гидрохинон — хинон, называемую хингидроном и являющуюся полувосстановленным-полуокисленным соединением. Эмпирически наблюдаемые соотношения аскорбиновой кислоты и индофенола указывают, что 1 мг аскорбиновой кислоты соответствует 11,4 мл 0,001 н. раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола.

**Отбор средней пробы<sup>1</sup>.** Правильность отбора средней пробы определяет точность получаемых результатов; поэтому следует

<sup>1</sup> Публикуемая пропись составлена во ВНИИКОПе.

строго придерживаться рекомендуемых ниже приемов в отборе средней пробы для испытуемых объектов.

1. Сырье. Из средней пробы в количестве около 2 кг выделяют 300—500 г для среднего образца.

В зависимости от вида сырья средней образец выделяют следующим образом:

а) зеленый горошек, черная смородина и подобные им объекты — из разных мест средней пробы, отобранной до мойки и распределенной тонким слоем на столе, отбирают небольшое количество сырья и помещают его в банку; из среднего образца для определения витамина С отвешивают на технических весах 20—30 г навески;

б) косточковые плоды — из средней пробы отбирают средний образец в виде половинок (без косточек), вырезанных по возможности из большого числа плодов шпателем или ножом, изготовленным из неокисляющегося металла (хромированная, нержавеющая сталь и т. п.); средний образец быстро растирают в фарфоровой ступке до однородной массы, из которой берут навеску так же, как было указано в предыдущем пункте;

в) шпинат и щавель — среднюю пробу, выделенную из очищенного сырья перед мойкой, грубо измельчают ножом, изготовленным из неокисляющегося металла, тщательно перемешивают и из разных мест отбирают средний образец; выделенное количество сырья быстро и тщательно измельчают ножом и после перемешивания из образца берут навеску 20—30 г;

г) томаты, спаржа, перец, грецкий орех, цветная капуста — из средней пробы, выделенной перед мойкой из очищенного сырья, в виде цельных плодов, ростков или соцветий или в виде четвертинок, в зависимости от размеров, отбирают средний образец путем вырезания продольных частей; средний образец быстро и тщательно измельчают ножом из неокисляющегося металла, перемешивают и после этого отбирают навеску 20—30 г.

2. Готовые продукты. При отборе среднего образца и взятии навески для определения витамина С в готовых продуктах производят следующее:

а) в среднюю пробу отбирают по общим правилам 3—5 банок суточной выработки;

б) для определения содержания витамина С в консервах с однородной твердой частью («Перец фаршированный», «Томаты фаршированные» и т. п.) заливку консервов сливают в чашку, содержимое банки быстро пропускают через мясорубку, задержавшиеся в ней части извлекают, быстро измельчают ножом или ножницами и присоединяют к общей массе образца; после тщательного перемешивания отвешивают 20—30 г навески;

в) при испытании овощных натуральных консервов и компотов жидкость сливают и определяют отдельно вес жидкой и твердой частей консервов: твердую часть содержимого банки полно-

стью превращают в однородную массу, из которой отбирают навеску в 20—30 г (при исследовании зеленого горошка предварительного измельчения не производят). В консервах указанного типа витамин С, как правило, определяют в твердой части; при установлении потерь витамина С при производстве этих консервов необходимо определять содержание витамина С и в жидкой части, учитывая при расчетах весовое соотношение обеих частей консервов;

г) при определении витамина С в варенье образец готовят различно, в зависимости от вида варенья. Так, например, при анализе варенья из черной смородины после тщательного перемешивания содержимого банки непосредственно берут соответствующие навески (20—30 г); при анализе варенья из кизила, грецкого ореха и т. п. необходимо предварительно отделить плоды от сиропа, определить весовые соотношения, затем из каждого плода или не менее чем из половины всех плодов вырезать части (четвертинки или половинки); твердую часть измельчить и смешать с сиропом в том же весовом соотношении, какое было в варенье; из общей массы после тщательного перемешивания берут навески по 30—50 г;

д) для пюреобразных продуктов (шпинат-пюре, томат-паста и т. п.) и соков из выделенного среднего образца берут навески по 20—30 г после тщательного размешивания.

3. Пробы, отобранные на отдельных стадиях технологического процесса, готовят для определения содержания витамина С (см. пункт 1 или 2) в зависимости от того, в каком виде и состоянии данный продукт находится в той или иной стадии процесса. Например, пробу бланшированного шпината готовят так же, как пробу сырья, пробу фаршированного перца после эксаугстирования — как пробу готового продукта. Все операции по подготовке среднего образца и взятия навески должны производиться как можно быстрее.

### Основной метод

Навески жидких продуктов и продуктов густой консистенции разводят 5%-ной уксусной кислотой в мерной колбе на 50—100 мл до метки и получают первоначальный раствор. При малом содержании аскорбиновой кислоты (до 20 мг%) разводят уксусной кислотой без мерной колбы, беря ее в соотношении 1 л или больше к весу навески.

При исследовании нежидких продуктов навеска образца переносится в ступку с 5—10 г промытого, прокаленного, не содержащего железа кварцевого песка (лучше стеклянного порошка) при помощи 5%-ного раствора уксусной кислоты, взятой в кратном количестве по отношению к навеске продукта. Прибавление песка производится только для трудно растираемых объектов. После ра-

стирания в ступке (уксусная кислота должна покрывать поверхность навески продукта) оставляют настаиваться 10 мин и затем содержимое ступки переносят в мерный цилиндр или стаканчик и доводят объем 5%-ным раствором уксусной кислоты до 50—100 мл. Получают «первоначальный экстракт». 10 мл первоначального раствора или экстракта при малом содержании витамина С (20 мл) вносят пипеткой в коническую колбу или центрифужный стаканчик емкостью 60—80 мл и прибавляют туда при легком встряхивании ввиду возможности пенообразования 0,4 г (при 20 мл 0,8 г) х.ч. углекислого кальция, что доводит pH раствора до 5. Затем прибавляют 5 мл (10 мл) 5%-ного раствора уксуснокислого свинца, взбалтывают и тотчас же центрифугируют в течение 1—2 мин или фильтруют через заготовленный складчатый фильтр. При малом содержании аскорбиновой кислоты лучше употреблять беззольные фильтры.

1—10 мл (в зависимости от содержания витамина С) центрифугата или фильтрата вносят в 2—3 конические колбы (для параллельных определений), куда заранее было налито по 1 мл 2%-ного раствора соляной кислоты и воды до объема 15 мл (pH около 3—4). В мутную или окрашенную жидкость можно добавить воды (до 30 мл).

Если обработка уксуснокислым свинцом не удалила всех пигментов, титрование краской затруднено, можно увеличить количество 5%-ного раствора уксуснокислого свинца и соответственно углекислого кальция в 2, 3 и 4 раза. В особо затруднительных случаях при наличии интенсивной природной окраски продукта применяют обработку центрифугата или фильтрата сероводородом (методика описана ниже).

Содержимое колбы при легком взбалтывании титруют из микробюретки 0,001 н. раствором 2,6-дихлорфенолиндофенола до появления розового окрашивания, удерживающегося 0,5—1 мин. Окончание титрования проверяется еще добавлением 2 контрольных капель 2,6-дихлорфенолиндофенола, которые должны усилить окраску раствора. Из 2—3 параллельных определений, отличающихся между собой на 0,03—0,04 мл, вычисляют среднее.

Для того чтобы другие восстанавливающие вещества анализируемого продукта не прореагировали с 2,6-дихлорфенолиндофенолом, титрование не должно продолжаться более 2 мин, и поэтому объем краски на одно титрование должен находиться в пределах 1—2 мл. Если при первом титровании расходуются другие количества индикатора, можно брать для титрования меньшие количества жидкости или соответственно разбавить первоначальный раствор.

Из полученного среднего числа миллилитров краски, израсходованного на титрование, вычитают поправку «слепого» опыта на реактивы, которая при общем объеме 15 мл обычно равна 0,04—0,06 мл.

Содержание ( $x$ ) аскорбиновой кислоты в продукте в мг% (мг на 100 г) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{V_1 F V_2 V_4 \cdot 0,088 \cdot 100}{V_3 g V_5},$$

где:  $V_1$  — число миллилитров раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола, пошедшего на титрование за вычетом поправки на слепой опыт;

$F$  — поправочный коэффициент нормальности 0,001 н. раствора краски;

$V_2$  — объем, до которого доведена навеска при прибавлении экстрагирующей жидкости, в мл;

$V_3$  — объем анализируемой жидкости, взятой для титрования;

$g$  — навеска в г или объем в мл;

$V_4$  — объем первоначального раствора (или экстракта), взятого для анализа после прибавления уксуснокислого свинца (15 мл);

$V_5$  — объем первоначального раствора (или экстракта), взятого перед обработкой уксуснокислым свинцом (10 мл);

0,088 — количество аскорбиновой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,001 н. раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола, в мг.

При применении вторичного разбавления первоначального раствора или экстракта в числителе проставляется соответствующий множитель. В большинстве случаев вместо  $V_4$  в множителе и  $V_5$  в знаменателе можно в множителе поставить 1,5 (15 : 10) или соответственно другую величину.

Приготовление рабочего раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола и установление его титра. 0,2 г краски переносят в мерную колбу на 1 л, прибавляют 600 мл дистиллированной воды, энергично взбалтывают 10 мин и оставляют для растворения на ночь. Затем раствор фильтруют и доводят водой до метки. Раствор годен для анализа в течение 7 дней и хранить его необходимо в темноте. При приготовлении раствора можно применять буферную смесь  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  с рН около 7.

Установку титра и проверку его (ежедневно) чаще всего производят по соли Мора. Сначала готовят 0,1 н. раствор соли Мора  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на 0,005 н. растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3,93 г соли на 100 мл), затем готовят 0,01 н. раствор путем разведения 1 : 10, титр раствора соли Мора устанавливается по 0,01 н. раствору  $\text{KMnO}_4$  (проверяется раз в 3—4 недели), а титр последнего — по щавелевокислороду натрию (аммонию) или щавелевой кислоте по общепринятой методике.

Определение титра 2,6-дихлорфенолиндофенола. В коническую колбу наливают 10 мл раствора краски, а в

микробюретку 0,01 н. раствор соли Мора. К раствору 2,6-дихлорфенолиндофенола прибавляют 5 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония (или натрия) и титруют, пока синяя окраска раствора не перейдет в четкую соломенно-желтую.

Поправку на титр краски рассчитывают по формуле:

$$F = \frac{V_1 K 10}{V_2},$$

где:  $V_1$ — число миллилитров соли Мора, пошедшее на титрование краски;

$K$ — коэффициент нормальности соли Мора;

10— коэффициент пересчета на 0,001 н. раствор краски;

$V_2$ — количество взятого раствора в мл.

### Сероводородный метод

Применение этого метода является обязательным, когда имеются основания ожидать в образце наличия заметных количеств дегидроаскорбиновой кислоты. Появлению этой формы витамина С способствует нагревание (все консервы) и длительное хранение продукта. Заведомо известное содержание многих других редуцирующих и, как указывалось, красящих веществ также может быть удалено сероводородом. Параллельное определение этим и обычными методами необходимо также при исследовании новых неизвестных видов сырья или готовой продукции, а также при анализах многих видов свежих плодов и овощей, богатых окислительными ферментами. При исследовании консервов сероводород удаляет из анализируемого продукта соли олова и некоторых других тяжелых металлов. Этот метод в специальной модификации (см. ниже) применяют при анализе некоторых сульфитированных продуктов.

Ход анализа вплоть до обработки первоначального раствора или первоначального экстракта углекислым кальцием, уксуснокислым свинцом и центрифугирование или фильтрация жидкости проводятся, как описано выше. Через фильтр или центрифугат пропускают довольно быстрый ток сероводорода до полноты осаждения сернистого свинца (5 мин). Энергичное взбалтывание раствора способствует полноте осаждения сернистого свинца. Выпавший осадок отфильтровывают и через прозрачный бесцветный раствор пропускают ток углекислоты до полного удаления сероводорода, что проверяется бумажкой, смоченной раствором уксуснокислого свинца. При неполноте его удаления затягивается окончание титрования.

Титрование 2-6-дихлорфенолиндофенолом и вычисление результатов анализа производится по формуле, приведенной выше.

Все определение витамина С, начиная от взятия среднего образца, должно продолжаться не более часа и не должно проводиться на прямом солнечном свете. Ранее описанный основной метод и его модификация с применением сероводорода в соответствии с ГОСТом являются арбитражными.

Сероводородный метод применим также при анализе сульфитированного сушеного картофеля и других сульфитированных продуктов.

10 г измельченного сушеного образца переносят в ступку, добавляют 10 г стеклянного порошка и тщательно растирают с 5%-ным раствором уксусной кислоты, взятой по отношению к навеске не менее чем в 10-кратном размере. После настаивания производят центрифугирование экстракта в течение 10—15 мин. В крайнем случае экстракт может быть отфильтрован.

Из полученных обычно мутных растворов берут по 20 мл и последовательно прибавляют 1,6 г углекислого кальция и 20 мл 5%-ного раствора уксуснокислого свинца. После нового одно-двухминутного центрифугирования или фильтрования в жидкость пропускают быстрый ток сероводорода при энергичном взбалтывании. Дальнейший анализ производят, как описано при сероводородном методе.

### Ускоренный метод

Навеску сырья или консервированного продукта в тарированном стаканчике быстро заливают 50 мл раствора 4%-ной соляной кислоты. Такую пробу сразу или не более чем через 10—15 мин переносят в фарфоровую ступку, кислоту сливают в цилиндр на 100 мл, а навеску растирают до полной однородности, прибавляя понемногу кислоты из цилиндра. Затем содержимое ступки переносят в тот же цилиндр, смывая остатки кислоты водой, и доводят цилиндр водой до метки. Полученную вытяжку анализируемого продукта в 2%-ной соляной кислоте быстро отфильтровывают и титруют краской.

При трудно растираемых объектах можно навеску смешать с 2—5 г кварцевого песка, хорошо промытого и прокаленного, или стеклянной пудры. В этом случае к полному объему вытяжки в цилиндре добавляют воды из расчета 0,35 г на 1 г взятого песка.

При анализе жидкого материала (например, сока), его разбавляют прямо в цилиндре соляной кислотой из расчета ее конечной концентрации — 2%.

Для титрования берут пипеткой, в зависимости от ожидаемого содержания аскорбиновой кислоты или пробного титрования, 1—10 мл вытяжки, вносят в 2—3 конические колбы (объем 50—100 мл), в которые заранее налито по 1 мл 2%-ного раствора HCl и воды из расчета общего объема 15 мл.

Титрование 0,001 н. раствором 2,6-дихлорфенолиндофенола производят до не исчезающего 0,5—1 мин устойчивого розового окрашивания.

Навески, разведения и объем вытяжки на титрование должны быть так подобраны, чтобы, как уже отмечалось, объем краски на каждое титрование находился в пределах 1—2 мл.

При расчете учитывают, что 1 мг аскорбиновой кислоты соответствует 11,4 мл 0,001 н. раствора краски, а 1 мл такой краски отвечает 0,088 мг аскорбиновой кислоты.

Содержание аскорбиновой кислоты  $x$  в мг% определяют по формуле:

$$x = \frac{nF \cdot 100 \cdot 0,088 \cdot 100}{ap},$$

где:  $n$  — число миллилитров краски, пошедшее на титрование (без слепого опыта);

$F$  — фактор перевода краски на точно 0,001 н.;

$a$  — число миллилитров пробы на титрование;

$p$  — навеска в г или объем продукта в мл.

### Метод для продуктов с интенсивной природной окраской

Навеску средней пробы сырья или консервов в количестве 20—30 г переносят в ступку при помощи 1%-ного раствора  $m$ -фосфорной (или соляной) кислоты. Туда же добавляют 5—10 г промытого, прокаленного, не содержащего железа кварцевого песка или стеклянного порошка. Навеску тщательно растирают до получения однородной массы. При растирании необходимо следить, чтобы навеска образца была хорошо смочена  $m$ -фосфорной (или соляной) кислотой. Растертую массу количественно переносят в мерный цилиндр и объем смеси доводят до 1000 мл 1%-ным раствором употребляемой кислоты. Содержимое цилиндра тщательно перемешивают и центрифугируют или быстро фильтруют через вату.

Определенное количество фильтрата, содержащего от 0,01 до 0,1 мг аскорбиновой кислоты (обычно 1—2 мл), помещают в широкую пробирку. Несколькими каплями 0,8 н. едкого натра доводят рН взятого объема исследуемой вытяжки до 4. Затем в пробирку добавляют 1 мл фосфатно-цитратного буферного раствора с рН, равным 4.

Такой буферный раствор получают смешиванием 100 мл раствора лимонной кислоты (1,92 г) и 60 мл раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (2,136 г). Содержимое пробирки перемешивают, добавляют 6 мл раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола (12 мг на 200 мл воды), быстро перемешивают и сейчас же в пробирку добавляют из бюретки 10 мл перегнанного ксилла. Эту операцию проводят не более 15—20 сек. Затем пробирку закрывают резиновой проб-

кой и сильно встряхивают в течение 10 сек. Пробку предварительно кипятят последовательно в растворе щелочи и воде. После встряхивания пробирки оставляют на 10—15 мин до полного разделения слоев и просветления слоя ксилола, окрашенного в розовый цвет, интенсивность которого зависит от избытка индофенола, не восстановленного аскорбиновой кислотой.

Параллельно ставят контрольный опыт. В пробирку вносят в такой же последовательности все указанные реактивы, но вместо исследуемой вытяжки вливают такой же объем 1%-ной употребляемой кислоты, а вместо 6 мл индофенола берут только 3 мл. Отстоявшийся прозрачный слой ксилола из каждой пробирки (опытной и контрольной) сливают в две другие сухие пробирки и сравнивают интенсивность получавшейся окраски со шкалой. Эти две пробирки должны быть точно такими, как пробирки шкалы.

Окраска индофенола в кислоте стабильна в течение нескольких часов. Сравнение окраски испытуемой вытяжки с окраской стандартного ксилольного раствора, полученной при контрольном опыте, хорошо производить при помощи колориметра.

*Пример.* Предположим, что окраска контрольной пробирки соответствует окраске пробирки № 3 (см. шкалу), это значит, что 3 мл раствора индофенола могут окислить 0,08 мг аскорбиновой кислоты, а 6 мл, взятых в опытной пробирке, — 0,16 мг аскорбиновой кислоты. Если в этом случае окраска опытной пробирки соответствует пробирке № 7 шкалы, то избыток невосстановленного индофенола соответствует 0,04 мг аскорбиновой кислоты. Таким образом, во взятом объеме исследуемой вытяжки содержится 0,12 мг (0,16—0,04) аскорбиновой кислоты.

Количество аскорбиновой кислоты  $x$  в мг% определяют по формуле:

$$x = \frac{0,12N \cdot 100}{ap},$$

где:  $N$ — общий объем вытяжки (100 мл);

$a$ — объем вытяжки, взятый для определения (1—2 мл);

$p$ — навеска в г или объем жидкого материала в мл.

### Приготовление шкалы

**Необходимые реактивы.** 1. Буферный раствор (хлористый калий — соляная кислота) готовят растворением 14,912 г KCl в 1 л дистиллированной воды и добавлением в раствор соли 30 мл 0,1%-ного раствора соляной кислоты; рН такого раствора должно быть 3,2 и на 50 мл раствора должно быть израсходовано 0,43 мл точно 0,1 н. раствора едкого натра.

2. Раствор метилоранжа — в 500 мл буферного раствора хлористый калий — соляная кислота растворяют 5 мг перекристаллизованного метилового оранжевого.

Шкала приведена в табл. 21.

Таблица 21

## Шкала

Номера пробирок	Состав окрашенного раствора каждой пробирки		Количество аскорбиновой кислоты, соответствующее окраске раствора при 6 мл раствора индофенола	Номера пробирок	Состав окрашенного раствора каждой пробирки		Количество аскорбиновой кислоты, соответствующее окраске раствора при 6 мл раствора индофенола
	буферный раствор КСl—НСl	раствор метилового оранжевого			буферный раствор КСl—НСl	раствор метилового оранжевого	
1	10	2,5	0,1	6	10	7,0	0,05
2	10	3,3	0,09	7	10	8,0	0,04
3	10	4,2	0,08	8	10	9,0	0,03
4	10	5,1	0,07	9	10	10,0	0,02
5	10	6,0	0,06	10	10	11,0	0,01

### Определение витамина С в сульфитированных продуктах (по Девятнину и Грунт)

Навеску сульфитированного продукта измельчают в ступке, растирают с кварцевым песком (или стеклянным порошком) и 2%-ным раствором соляной кислоты, взятой в 25-кратном количестве по отношению к навеске.

Вытяжку переносят в колбу, снабженную пробкой с двумя отверстиями; через одно из них проходит трубка, опущенная в жидкость и соединенная с источником углекислоты.

На стенке колбы делают отметку, соответствующую объему вытяжки в колбе, через систему пропускают ток углекислоты и одновременно нагревают содержимое колбы до кипения, периодически взбалтывая. По прошествии 3—5 мин кипячения из колбы отбирают пробы жидкости для определения в ней  $SO_2$ , способного восстанавливать индофенол.

Для проверки исследуемую вытяжку нейтрализуют по лакмусу 10%-ным раствором КОН. 5 капель жидкости помещают на фарфоровую пластинку, туда же добавляют 1 каплю водного раствора малахитового зеленого (1:2000), который в присутствии  $SO_2$  дает быстро исчезающую голубую окраску. В случае положительной реакции на  $SO_2$  жидкость продолжают кипятить и через несколько минут вновь производят проверочную реакцию.

После удаления  $SO_2$  систему разъединяют, содержимое колбы охлаждают под струей водопроводной воды, вытяжку доводят 2%-ной соляной кислотой до исходного объема и в дальнейшем определяют витамин С, как описано в уточненном упрощенном методе.

При анализе интенсивно окрашенных продуктов для возможности титрования объем титруемой жидкости увеличивают с 15 до 30 мл. Если же и после этого титрование не облегчается, то продукты обрабатывают сероводородом либо увеличивают вдвое, втрое или даже вчетверо количество добавляемого уксуснокислого свинца и соответственно количество углекислого кальция. В этом случае при расчете коэффициент  $K$ , обычно равный 1,5, переходит соответственно в 2; 2,5; 3.

При анализе сушеных сульфитированных продуктов навеску переносят в ступку, где растирают ее с 10 г стеклянного порошка и постепенно прибавляемым не менее чем в десятикратном размере 5%-ным раствором уксусной кислоты. После настаивания экстракт центрифугируют (10 мин и более) или фильтруют. Из центрифугатов или фильтратов, обычно очень мутных, берут по 20 мл, прибавляют последовательно 1,6 г химически чистого углекислого кальция и 20 мл 5%-ного раствора уксуснокислого свинца. После центрифугирования в течение 1—2 мин или фильтрования раствор обрабатывают сероводородом и далее поступают, как описано выше.

**Модификация для сушеных продуктов.** Исследуемый объект экстрагируют 5%-ной *m*-фосфорной кислотой. Навеску берут из расчета, чтобы количество витамина С в вытяжке было в пределах 0,04—0,1 мг. Экстракт фильтруют и сохраняют в темноте.

При исследовании несulfитированных продуктов *m*-фосфорную вытяжку можно просто титровать 2,6-дихлорфенолиндофенолом.

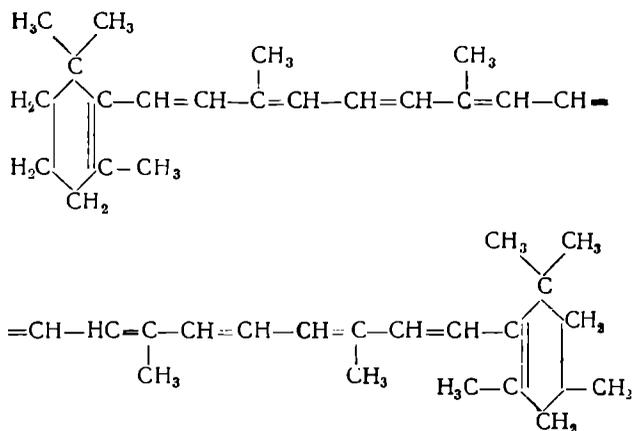
При исследовании сульфитированных продуктов вытяжку подкисляют 50%-ной серной кислотой и обрабатывают формальдегидом, концентрация которого должна в конечном итоге составлять 4%. После восьмиминутного стояния раствора последний титруют обычным способом.

Сернистые соединения вступают в реакцию с формальдегидом и не влияют на редуцирующую способность аскорбиновой кислоты в кислых растворах.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОВИТАМИНА А (КАРОТИНА) В РАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ

Для определения каротина ( $C_{40}H_{56}$ ) любым из существующих методов необходимо прежде всего выделить каротин из анализируемого объекта и освободить его от разных примесей.

Наиболее распространенный, биологически наиболее ценный  $\beta$ -каротин в отличие от других провитаминов А имеет вместо одного два  $\beta$ -ионовых кольца и может дать в организме две молекулы витамина А.



β-Каротин

Извлечение и очистка каротина состоит из ряда операций. Основное экстрагирование обычно производят смесью ацетона и серного эфира, а также петролейного эфира и бензина. Затем при помощи воды из экстракта удаляют водорастворимые пигменты и остатки ацетона. Дальнейшая обработка нечистого каротина щелочью дает возможность в результате омыления освободиться от хлорофилла, других омыляющихся пигментов и различных сложных эфиров. Остающуюся смесь каротиноидов (каротин, ксантофилл, ликопин) разделяют метиловым спиртом и петролейным эфиром или бензином. Ксантофилл переходит в метиловый спирт, а каротин с примесью ликопина растворяется в петролейном эфире или бензине. Каротин отделяют от ликопина по специальному методу избирательной (хроматографической) адсорбции, лучше всего на колонке, содержащей адсорбенты. Лишь после этого получается раствор каротина, который можно непосредственно анализировать.

Приведенная схема выделения каротина для анализа свидетельствует о сложности и длительности метода и непригодности его вследствие этого для контроля производства и массовых анализов. Мурри показал, что методика экстрагирования и очистки каротина может быть значительно упрощена и ускорена (ниже приводится полностью), причем точность последующего анализа остается вполне удовлетворительной.

Для количественного определения каротина в очищенном от посторонних веществ растворе существуют два основных метода: химический и колориметрический.

Химический метод заключается в окислении каротина титрованным раствором бихромата калия в солянокислом растворе, взятом в избытке. Оставшееся количество двуххромовокислого калия определяют обычным йодометрическим методом и после прибавления достаточного количества йодистого калия пересчитывают на выделенный кислород, исходя из стехиометрических данных, ко-

торые показывают, что 1 мл 0,1 н. бихромата калия соответствует 0,8 мг кислорода. Найденное таким путем количество кислорода умножают на эмпирически полученный фактор 1,0316 и получают содержание каротина в исследуемом продукте.

Фактор 1,0316 получен из следующих опытных данных: при окислении на 1 молекулу каротина (молекулярный вес 536,45) приходится 32,5 атома кислорода ( $16 \cdot 32,5 = 520$ ), следовательно, 1 мг кислорода окисляет 1,0316 мг каротина. Техника этого метода, дававшего преувеличенные результаты, была уточнена Мурри, но все же для контроля производства он неприемлем из-за слишком большой длительности.

Колориметрический метод определения каротина сложен. Исследуемый раствор каротина сравнивают по интенсивности окраски с пробирками стандартной шкалы чистого каротина либо другого, подходящего по цвету, вещества.

Стандартная шкала из чистого каротина очень редко применяется, так как химически чистый каротин получается с большими трудностями; кроме того, он быстро окисляется кислородом воздуха и становится непригодным для колориметрирования. Вместо чистого каротина для приготовления стандартного раствора иногда пользуются бихроматом калия. Интенсивность окраски бихромата калия (360 мг трижды перекристаллизованного в 1 л воды) соответствует окраске раствора, содержащего 2,08 мг каротина в 1 л. Применение этого реагента, однако, сопряжено с особыми условиями колориметрирования, потому что эквивалент каротина зависит от высоты столба контрольного раствора бихромата в колориметре.

В последнее время в качестве стандартного раствора большей частью применяют раствор 145 мг чистого азобензола ( $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ ) в 1 л 96%-ного этилового спирта. Такой раствор азобензола по интенсивности окраски совпадает с раствором 2,35 мг каротина в 1 л бензина (точка кипения  $70-80^\circ C$ ). Этот метод колориметрирования применен Мурри [11, т. II, вып. 6] при значительно упрощенном способе подготовки продукта к определению и дает при анализе разнообразных растительных объектов удовлетворительные результаты.

Приводим модификацию этого метода по инструкции Государственной контрольной витаминной станции [63] и Всесоюзного научно-исследовательского витаминного института [64] для растительных материалов.

### **Определение каротина в свежих и консервированных плодах и овощах**

Навеску в количестве 5—25 г (в зависимости от содержания каротина) растирают в ступке со стеклянным порошком или песком и затем с пяти-десятикратным по отношению к навеске количеством 96%-ного этилового спирта. Спирт обезвоживает про-

дукт<sup>1</sup> (сушка теплом разрушает каротин), и это дает возможность экстрагировать каротин бензином или другим органическим растворителем.

После растирания продукта со спиртом в ступку добавляют порциями 20—30 мл бензина (температура кипения 70—80°С) или петролейного эфира (температура кипения 55—70°С), смесь снова растирают и фильтруют через бумажный фильтр, не перенося осадка на фильтр. Экстрагирование и фильтрацию продолжают до тех пор, пока последние порции экстракта не станут бесцветными.

Бензиновый (или петролейный) фильтрат вместе со спиртовым экстрактом переносят в делительную воронку, туда же приливают несколько миллилитров воды до полного разделения слоев. Нижний водо-спиртовой слой сливают в другую делительную воронку и промывают два раза бензином (или петролейным эфиром) порциями по 10 мл.

Бензиновые (или петролейно-эфирные) вытяжки объединяют, переносят в колбу и концентрируют, отгоняя бензин на водяной бане до объема 20—30 мл. Далее к экстракту добавляют равный объем 5%-ного спиртового раствора КОН и омыляют в колбе с обратным холодильником на водяной бане при 80—85°С в течение часа.

Обмыленный раствор переносят в делительную воронку и туда же добавляют несколько миллилитров воды для разделения слоев. Смесь взбалтывают и отделяют эфирный или бензиновый слой от спиртового слоя, который в делительной воронке промывают 2 раза бензином или петролейным эфиром порциями по 10 мл и присоединяют к основному экстракту.

После отделения водно-спиртового слоя бензиновую (или эфирную) вытяжку промывают 4—5 раз водой до полного удаления спирта. Отмытый от спирта экстракт сушат в колбочке обезвоженным серноокислым натрием до исчезновения мутности, затем его отфильтровывают и концентрируют до объема 5—10 мл в колбочке.

Сгущенный экстракт пропускают под небольшим отрицательным давлением (насос пускают не сильно) через адсорбционную колонку, наполненную окисью магния или окисью алюминия. Верхний конец столбика адсорбента должен быть покрыт бензином во избежание окисления каротина проходящим через адсорбент воздухом. При этих условиях в фильтрат должен проходить каротин, который адсорбируется слабее других пигментов, а в адсорбционной колонке должны задержаться все прочие пигменты. После пропускания экстракта через колонку и промывания колонки чистым растворителем экстракт и промывную жидкость соединяют в мерной колбе, смесь доводят растворителем до метки,

<sup>1</sup> Обезвоживание можно проводить путем растирания навески с пятидесятикратным количеством безводного серно-кислого натрия.

перемешивают и колориметрируют желтую окраску раствора в колориметре Дюбоска со стандартным раствором азобензола или бихромата калия, устанавливая стандартный раствор на 10 мл.

Колориметр поворачивают к равномерному источнику света и при помощи наблюдательной трубки устанавливают зеркало так, чтобы обе половины круга в приборе были одинаково ярко освещены и имели одинаковый оттенок.

Содержание каротина в продукте в мг% рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{K \cdot V \cdot H \cdot 100}{aH_1},$$

где:  $K$ — 1) 0,00208 — количество каротина в мг, соответствующее по окраске 1 мл стандартного раствора бихромата калия;

2) 0,00235 — коэффициент при пользовании в качестве стандартного раствора азобензолом;

$V$ — объем фильтра после хроматографической адсорбции в мл;

$H$ — высота столба стандартного раствора в мм;

$a$ — навеска продукта в г;

$H_1$ — высота столба испытуемого раствора в мм.

Для определения интенсивности окрашивания растворов каротина и его концентрации в последнее время широко пользуются объективными приборами: ступенчатыми фотометрами или электрофотоколориметрами, устанавливая величину экстинкции (ослабления этих растворов).

При исследовании бензиновых или эфирных растворов каротина пользуются светофильтром с максимумом пропускания при 450 мкм, а при хлороформенных растворах — 465 мкм.

Для определения содержания каротина в анализируемом растворе предварительно готовят основной стандартный раствор кристаллического каротина (0,003 мг на 1 мл), а из него серию растворов, для которых устанавливают экстинкцию, и по этим данным калибровочный график.

Определив в электрофотоколориметре или фотометре экстинкцию (оптическую плотность) исследуемого раствора, по графику находят содержание каротина в миллиграммах на 1 мл.

Количество каротина  $x$  в анализируемом продукте в мг% определяют по формуле:

$$x = \frac{aV \cdot 100}{g},$$

где:  $a$ — количество каротина в мг на 1 мл исследуемого раствора;

$V$ — объем исследуемого раствора с учетом всех разведений;

$g$ — навеска вещества в г.

Для успешного проведения хроматографической адсорбции необходимо предварительно испытать адсорбент [63], правильно подготовить колонку и пр.

Адсорбент загружают в стеклянную толстостенную колонку диаметром 1,5—2 см, длиной 15—20 см с суживающимся концом. Предварительно в узкий конец трубки вкладывают кусочек гигроскопической ваты. Адсорбент встряхиванием уплотняют, заполняя им колонку на 5—6 см, либо приготавливают кашицу из адсорбента и бензина и этой кашицей заполняют колонку при слабом разрежении. Над адсорбентом помещают прокаленный сернистый натрий слоем 1 см для поглощения следов влаги.

Колонку, расположенную на каучуковой пробке, вставляют в колбу для отсасывания и создают вакуум. Испытуемый раствор каротина, сконцентрированный до объема 5—10 мл, пропускают через адсорбент, предварительно смоченный чистым растворителем.

Химически чистый препарат окиси магния высушивают при 100—105°С и проверяют адсорбционную способность пропусканием бензинового раствора каротина и ликопина. Адсорбент при пропускании бензинового раствора каротина не должен давать потерь выше 15%, а при промывании бензином должен прочно удерживать ликопин в виде розового кольца.

Окись алюминия предварительно кипятят в дистиллированной воде и сушат в продолжении часа при 110°С. Кольца на колонке можно легко разделить промыванием бензином (температура кипения 70—80°С) с 3% ацетона.

При анализе плодовоовощных консервов все содержимое банки (предварительно взвешенное) переносят в большую воронку и дают жидкой части консервированного вещества стечь через вдвое сложенную в воронке марлю; для ускорения можно массу легко отжать. Полученную плотную часть (определяют ее вес) растирают в ступке до получения однородной массы и берут навески в количестве от 5 до 20 г. Последние смешивают с песком, растирая в ступке, обрабатывают сначала спиртом, затем петролейным эфиром или бензином и дальше проводят определение, как описано выше.

При исследовании сушеных овощей и сухофруктов измельчают 1—5 г образца и извлекают каротин бензином или петролейным эфиром, но без предварительной обработки спиртом.

Соединенные вытяжки концентрируют до объема 20—30 мл, омыляют 5%-ной спиртовой калийной щелочью и дальнейшие операции производят, как описано.

При анализе плодовых и овощных соков 100 мл нагревают до 70—80°С, доливают 20—40 мл 5%-ного раствора сернистого алюминия (или алюмо-калиевых квасцов) и после 24-часового стояния при комнатной температуре отфильтровывают выпавший осадок.

Полученный осадок исследуют, начиная с обработки спиртом (для высушивания). Количество спирта и бензина, указанное выше, можно несколько уменьшить.

При исследовании некоторых соков, например цитрусовых, рекомендуется их разбавлять в 5—6 раз водой.

### Определение общего количества каротиноидов в томатопродуктах

Навеску испытуемого образца в количестве 5 г приводят к 5%-ной концентрации, исходя из определения сухих веществ по рефрактометру. После тщательного перемешивания в стаканчик помещают навеску в 2 г, которую обезвоживают прокаленным сернокислым натрием, затем навеску переносят в ступку для экстрагирования бензином (точка кипения 80—90°С). Экстрагирование производят до получения бесцветных порций бензина. Каждую порцию экстрагируемой вытяжки сливают в цилиндр; общий объем затрачиваемого бензина составляет обычно от 110 до 150 мл.

Полученная бензиновая вытяжка концентрируется в колбе под разрежением при температуре около 50—60°С до объема 15—20 мл. После этого ее переносят в мерный цилиндр, ополаскивая колбу два раза небольшими порциями бензина, который сливают в тот же цилиндр. Объем раствора в цилиндре должен составлять около 30—35 мл. Этот бензиновый раствор колориметрируют в колориметре, сравнивая со стандартным раствором азобензола, который применяют для определения ликопина (145 мг на 100 мл спирта).

Содержание общего количества каротиноидов  $x$  выражается в миллиграммах ликопина на 1 г сухих веществ испытуемого образца и рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{V \cdot 0,0078 \cdot H_1 A \cdot 100}{H_2 \cdot 2 \cdot 5B},$$

где:  $V$  — объем в мл бензиновой вытяжки после концентрации;

0,0078 — количество ликопина в мг, содержащееся в 1 мл раствора, соответствующего по окраске стандартному раствору азобензола;

$H_1$  — высота стандартного раствора в мм;

$A$  — количество продукта в г, полученное после разбавления взятой навески исходного образца до содержания сухих веществ, равного 5% (5 г томатопродукта плюс добавленное количество воды);

$H_2$  — высота испытуемого раствора в мм;

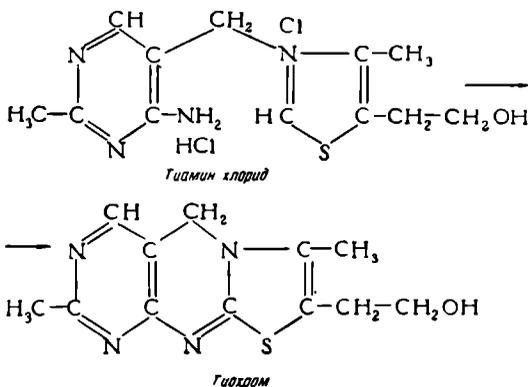
$B$  — содержание сухих веществ в исходном образце томатопродукта.

Обычно при соблюдении указанных в описании метода количественных соотношений  $A$  равно  $B$ .

Общее количество каротиноидов в томатопродуктах высшего сорта должно быть не менее 0,5 мг на 1 г абсолютно сухого вещества.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА $B_1$ (ТИАМИНА, АНЕВРИНА)

В основу метода положено свойство витамина  $B_1$  в щелочной среде окисляться железосинеродистым калием в тиохром.



Тиохром дает в ультрафиолетовом свете голубую флуоресценцию, что используется для количественного определения его путем сравнения со стандартным раствором, содержащим продукты окисления определенного количества витамина  $B_1$ . Тиохром легко растворим в изобутиловом, бутиловом и изоамиловом спирте, что позволяет отделять его от примесей других соединений.

Точное соблюдение условий анализа является крайне необходимым, ибо интенсивность флуоресценции в значительной степени зависит от концентрации водородных ионов, наличия сопутствующих веществ, температуры, времени выдержки и др.

Необходимо также иметь в виду, что витамин  $B_1$  иногда находится в связанной форме в виде фосфорнокислого эфира (кокарбоксилазы), который необходимо предварительно гидролизовать препаратом фосфатазы. Эта необходимость диктуется тем, что продукты окисления связанного тиамин в отличие от тиохрома не извлекаются изобутиловым или изоамиловым спиртом.

В качестве источника фосфатазы применяют очищенные препараты плесени *Aspergillus oryzae*, которые к тому же содержат и другие ферменты, например амилазу, освобождающую продукт от крахмала, препятствующего количественному определению тиамин.

Продукты, богатые жиром, целесообразно предварительно обработать эфиром (тиамин в нем растворяется), так как жир, пе-

реходя в бутиловые вытяжки, образует муть, мешающую измерению флуоресценции.

При наличии в анализируемых объектах значительных количеств флуоресцирующих примесей приходится для их удаления прибегать к последовательным процессам адсорбции и элюции на адсорбционной колонке при помощи некоторых глин и ионообменных смол-катионитов (СДВ-3).

Техника определения. Навеску исследуемого продукта (обычно 5—10 г), содержащую по предварительным подсчетам 10—25 γ витамина В<sub>1</sub>, тщательно и возможно тонко растирают в ступке с 10—25 мл 0,1 н. раствора серной кислоты (увеличивают стойкость витамина В<sub>1</sub>), переносят в колбочку и доводят той же кислотой до общего объема 75 мл.

Колбу помещают на 45 мин в кипящую водяную баню, периодически перемешивая содержимое (тиамин полностью экстрагируется), охлаждают до 35—40°С и насыщенным раствором уксуснокислого натрия доводят рН содержимого до 4,5—5. Для гидролиза связанного витамина В<sub>1</sub> (его фосфорнокислого эфира) к вытяжке в качестве препарата фосфатазы добавляют мицелий грибка пенициллиум из расчета 0,03 г сухого вещества навески. Для ускорения ферментативного гидролиза колбочку помещают в термостат при 37°С на 12—15 ч или при 50°С на 3 ч. Так как мицелий содержит витамин В<sub>1</sub>, необходимо в отдельной пробе определить его количество, которое нужно вычесть из содержания витамина В<sub>1</sub> в исследуемом объекте.

По окончании ферментативной обработки содержимое колбы доводят водой до 100 мл и фильтруют.

Для удаления флуоресцирующих примесей 15—25 мл фильтрата подкисляют 3—5 каплями 0,1 н. раствора серной кислоты и обрабатывают в делительной воронке (1—2 раза) равным объемом изобутилового (температура кипения 108°С), изоамилового (130°С) или бутилового (117°С) спирта, энергично встряхивая 1—2 мин. Слой спирта удаляют и из очищенной вытяжки отбирают пробы по 4 мл в три-четыре небольшие делительные воронки емкостью 25—50 мл, в которые прибавляют 1%-ный раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$  в разных количествах, например 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 мл, и по 3 мл 15%-ного раствора едкого натра.

Порядок прибавления реактивов имеет существенное значение. Некоторые авторы предлагают отдельно готовить щелочной раствор окислителя и добавлять его к раствору витамина В<sub>1</sub> или раствор тиамин к окислителю. Этот порядок, однако, не имеет никаких преимуществ, к тому же щелочной раствор железосинеродистого калия нестойк.

Необходимо иметь в виду, что большой избыток окислителя может разрушить тиохром, а его недостаток также может быть источником ошибок в сторону уменьшения показателя витамина В<sub>1</sub> из-за его неполного окисления.

Смесь в воронке быстро перемешивают, добавляют к ней из микробюретки 10 мл изобутилового, бутилового или изоамилового спирта для экстракции из раствора тиохрома и встряхивают воронку 2 мин. Прибавленный избыток щелочи обеспечивает более полное извлечение витамина В<sub>1</sub> изобутанолом и предохраняет витамин от окисления избытком окислителя. Для полного разделения слоев смеси в воронках оставляют для отстаивания. Затем водо-щелочной слой удаляют, а спиртовой слой фильтруют через бумажный фильтр с безводным серноокислым натрием (для удаления остатков влаги) в пробирку для просмотра флуоресценции на флуороскопе. При просмотре пробирок с анализируемым раствором останавливаются на той, которая имеет более яркую флуоресценцию, сравнивают ее с эталонами стандартной шкалы и отмечают пробирку шкалы, совпадающую по интенсивности флуоресценции с анализируемой.

Количество витамина В<sub>1</sub> ( $x$ ) в мг% рассчитывают по формуле

$$x = \frac{cV_1 \cdot 100}{aV \cdot 1000},$$

где:  $c$ — количество тиамин в г в эталоне стандартной шкалы, флуоресценция которого сходна с флуоресценцией испытуемой вытяжки;

$V_1$ — объем, до которого доведена навеска, в мл;

$a$ — навеска в г;

$V$ — объем вытяжки в мл, взятый для окисления;

1000—пересчет в мг.

### Освобождение от флуоресцирующих примесей на адсорбционной колонке

Колонка состоит из 3 трубочек разного диаметра и длины, спаянных воедино, причем в нижнюю часть 2-ой трубки (переходящую в капилляр) помещают комочек стеклянной ваты, а над ним в средней части колонки находится адсорбент. Для катионита СДВ-3 высота столбика должна быть около 8 см.

В начале работы через колонку с адсорбентом пропускают 20 мл 3%-ного раствора уксусной кислоты, нагретой до 60—70°С. Затем через 2 параллельные адсорбционные колонки пропускают от каждой навески по 20 мл фильтрата, после чего адсорбент промывают 2—3 раза 10 мл дистиллированной воды. Элюция тиамин с адсорбента проводится горячим 25%-ным раствором КСl в 0,1 н. раствора НСl. Элюирующий раствор, нагретый до 60—80°С, пропускают через колонку порциями по 5—6 мл, всего 30 мл. Нагревание раствора периодически повторяют. Элюат собирают в мерный цилиндр и доводят водой до 30 мл.

Регенерация катионита производится последовательным промыванием его дистиллированной водой (20—30 мл), затем 30 мл

кипящего 3%-ного раствора NH<sub>3</sub> в 70%-ном спирте, снова водой и перед новым анализом 3%-ным раствором уксусной кислоты [63].

### Приготовление стандартной шкалы витамина В<sub>1</sub>

Навеску 10 мг кристаллического тиаминхлорида растворяют в 0,001 н. 25%-ном спиртовом растворе соляной кислоты и в мерной колбе доводят объем до 100 мл. Стандартную шкалу готовят из рабочего раствора, который получают разведением 1 мл раствора тиаминна до 100 мл. Таким образом, 1 мл рабочего раствора содержит 1 γ витамина В<sub>1</sub>.

Из рабочего раствора готовят несколько эталонов окисленного витамина В<sub>1</sub>, содержащего, например, 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5 и 2 γ витамина в условиях, приведенных раньше.

К 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5 и 2 мл рабочего раствора прибавляют соответственно 3,5; 3,25; 3; 2,75; 2,5; и 2 мл воды, по 0,1 мл 1%-ного водного свежеприготовленного раствора K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и по 3 мл 15%-ного водного раствора едкого натра, смеси быстро перемешивают, добавляют из бюретки по 10 мл изобутилового, изоамилового или бутилового спирта, встряхивают в течение 2 мин и после разделения слоев удаляют нижний водный слой, а спиртовой фильтруют через бумажный фильтр, в конус которого помещают около 1 г безводного сульфата натрия. Прозрачный фильтрат переводят в пробирки и получают стандартную шкалу, которую можно хранить в течение 2—3 недель в темном прохладном месте.

### Определение интенсивности флуоресценции

Определение проводят на флуорометрах, снабженных фотоэлементами и гальванометрами для измерения силы фототока; по полученным показаниям находят объективную концентрацию витамина.

Заводом МОСКИП выпущены электронные флуорометры ЭФ-3 (рис. 49) для определения витаминов В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, фолиевой кислоты в разных растительных и животных продуктах.

Свет от кварцевой лампы через отверстие диафрагмы, первичный фильтрат и кварцевую оптику попадает на пробирку с исследуемым раствором.

Испытуемый раствор, на который попали лучи длиной 320—390 мμ, начинает светиться.

Свет флуоресценции попадает от раствора на кварцевую оптику, а затем сфокусированный пучок света, проходя через вторичные фильтры с полосой пропускания для витамина В<sub>1</sub> 400—580 мμ, попадает на фотоэлементы.

Фотоэлементы, преобразовывая световую энергию флуоресценции в электрическую, подают ее на вход электронного усилителя, к анодной цепи которого подключен микроамперметр. Его показания прямо пропорциональны концентрации витамина  $B_1$  (или соответственно другого) в растворе.

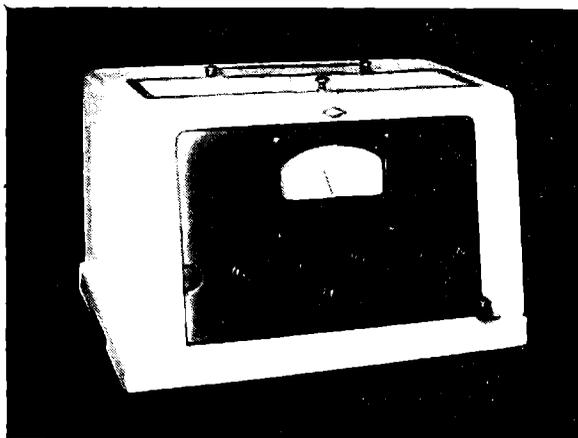


Рис. Общий вид флуорометра МОСКИП.

В нашей лаборатории указанный прибор применяется для определения пока витамина  $B_1$  в растительных продуктах и дает удовлетворительные результаты. При отсутствии флуорометра (рис. 50) интенсивность флуоресценции можно установить простым визуальным методом, требующим только наличия флуороскопа, состоящего из вполне доступного источника ультрафиолетового света — ртутно-кварцевой лампы, например ПРК-4. Последнюю устанавливают в металлический футляр, имеющий окошечко для светофильтра (пластинка из черного стекла — увиолевое стекло) и отверстия для вентиляции, необходимой в целях охлаждения кварцевой горелки и предупреждения перегрева. Во время работы лампа должна находиться в горизонтальном положении; при установившемся режиме она характеризуется следующими показателями; сила тока  $3,75 \pm 0,3$  а, напряжение  $70 \pm 5$  в и мощность  $220 \pm 8$  вт

При проведении анализа пробирки с анализируемыми растворами помещают перед фильтром кварцевой лампы под углом около  $60^\circ$  к плоскости фильтра и сравнивают их по интенсивности флуоресценции, меняя пробирки местами и изменяя расстояние между ними и лампой. В интенсивности флуоресценции между пробирками одной навески не должно быть различия, только в

этом случае эти растворы сравнивают с пробирками стандартной шкалы.

Если флуоресценция испытуемого раствора совпадает с флуоресценцией одного из растворов шкалы, то таким путем получают данные для расчета содержания витамина В<sub>1</sub> в анализируемом

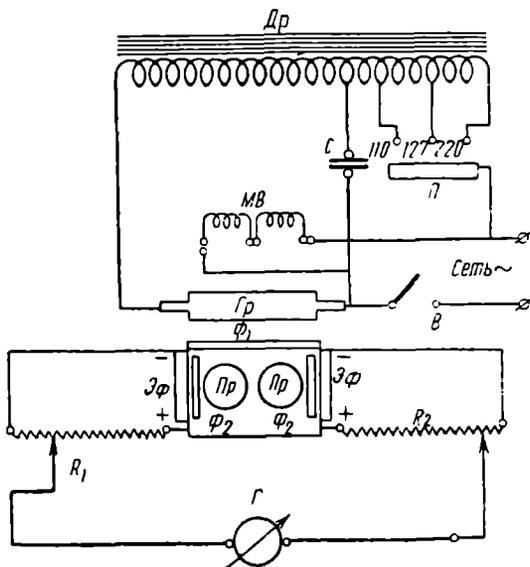


Рис. 50. Схема флуорометра:

*Гр* — горелка ПРК-4, *Др* — дросель, *С* — конденсатор — 0,1 мкФ, *МВ* — мотор вентилятора, *П* — переключатель, *В* — выключатель,  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — светофильтры, *Пр* — кюветы, *ЭФ* — фотоэлементы, *R*<sub>1</sub> — реостат настройки, *R*<sub>2</sub> — реохорд, *Г* — нулевой гальванометр.

продукте. Если флуоресценция испытуемого раствора превышает флуоресценцию растворов стандартной шкалы, то к анализируемому раствору из микробюретки прибавляют спирт (изобутиловый или другой), тем самым понижают флуоресценцию этого раствора до ближайшего к нему стандарта, учитывая при расчете разведение.

Примечание. Все употребляемые реактивы не должны флуоресцировать. Если флуоресцируют спирты, их обрабатывают активированным углем (50 г на 1 л), 15 мин встряхивают, оставляя при частом взбалтывании на 2 суток, декантируют, фильтруют через гигроскопическую вату и перегоняют с дефлегматором при соответствующей температуре.

Железосинеродистый калий дважды перскристаллизовывают в темноте из дистиллированной воды.

Дистилляцию воды для работы производят с марганцово-кислым калием.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

К тяжелым металлам, встречающимся в консервах, иногда в количествах, небезопасных для здоровья, относятся свинец, медь и олово; гораздо реже встречается мышьяк, хром и цинк. Попадая в пищевые продукты, металлы образуют соединения с углеводами, белками, жирами и другими органическими составными частями. Эти соединения находятся в растворимом или нерастворимом виде, но в раствор ионов металла они не дают. Поэтому для их обнаружения необходимо разрушить органическую часть пищевых продуктов.

В некоторых случаях ввиду способности органических соединений адсорбировать тяжелые металлы исследуемое вещество необходимо полностью сжигать. Это относится прежде всего к продуктам, богатым белками. Продукты, богатые жирами, поглощают металлы, особенно свинец, и, следовательно, их также рекомендуется сжигать.

При выборе метода сжигания необходимо учесть химический состав исследуемого объекта и, кроме того, свойство некоторых металлов, например свинца и особенно олова, образовывать при высокой температуре летучие соединения.

Основные методы разрушения пищевых продуктов сводятся к различным модификациям сухого озоления и мокрого сжигания.

Величина навески при определении тяжелых металлов для большинства методов должна составлять 15—40 г, однако для сжигания такой навески требуется значительное время. При сухом озолении в целях ускорения работы к навеске прибавляют некоторые реактивы (окислы щелочноземельных металлов, их ацетаты, нитраты и др.), которые увеличивают пористость прокаливаемой массы; этим облегчается доступ кислорода и ускоряется сжигание органических веществ. Кроме ускоряющего действия на процесс окисления, наличие тех или иных прибавленных к органической смеси веществ часто дает возможность получить более точные результаты, так как в этом случае в значительной мере устраняется улетучивание некоторых соединений.

При исследованиях продуктов на содержание тяжелых металлов методы сухого озоления могут применяться для определения

меди и лишь с особыми предосторожностями — для определения других металлов.

Для определения олова в пищевых продуктах Болотовым также был предложен метод сухого озоления. Автор рекомендует сжигать органические вещества в муфельной печи при добавлении к продукту смеси уксуснокислого магния и хлористого натрия. Эти реактивы предохраняют большую часть олова от улетучивания и от перехода в нерастворимое состояние; кроме того, они заметно ускоряют процесс минерализации.

Ускорение сгорания достигается методом, при котором применяются комбинации уксуснокислых магния и кальция и хлоридов магния и натрия.

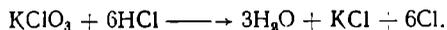
В лаборатории ХТК ОТИПХП при определении олова и меди в качестве ускорителей и стабилизаторов применяется смесь перекиси магния ( $MgO_2$ ) и уксуснокислого кальция (Тертилова). При навеске 40 г прибавляют по 0,5 г каждого из них и после перемешивания и подсушивания при 180—200°С проводят обугливание при 300°С и озоление при 500—600°С. Обугливание и озоление заканчивают за 1,5—3,5 ч. Полученный после озоления станнат олова переводят соляной кислотой в хлорид и дальше анализируют по ГОСТу.

Разработана модификация сухого озоления при помощи двууглекислого аммония ( $NH_4HCO_3$ ) с последующей обработкой золы перекисью водорода. При этом к навеске 25 г консервов добавляют 0,5 г  $NH_4HCO_3$  и после подсушивания сжигают и озоляют в муфельной печи в 2 этапа. После 30-минутного озоления и охлаждения (5—7 мин) поверхность золы смачивают 0,5—0,6 мл 5—3%-ного раствора  $H_2O_2$ , снова подсушивают и озоляют 15—20 мин.

Эту операцию повторяют до получения однородной белой или серой золы [97, ч. 1, вып. 2].

Обе модификации значительно сокращают продолжительность озоления и дают удовлетворительные по точности результаты.

Из других методов разрушения органических веществ следует отметить метод хлорирования, заключающийся в разрушении органического вещества хлором (в момент выделения), получаемого действием хлорноватокислого калия на соляную кислоту



При этом методе минерализация органического вещества не доходит до конца и, кроме того, требуется значительное время для жигания (около 2 дней, а иногда и более). Метод сопряжен с возможными потерями летучих хлоридов тяжелых металлов и затратой больших количеств химически чистой соляной кислоты и йертолетовой соли.

Для судебно-химических исследований предложен способ быстрого разрушения органических веществ хлором в сильно щелочной среде. По этому способу в нагретый раствор исследуемого объекта в крепкой щелочи пропускают хлор, который образует со щелочью весьма активный окислитель — гипохлорит, по следующей реакции:



Гипохлорит окисляет органические вещества значительно быстрее, чем хлор, даже в момент выделения. Пропускание хлора прекращают с появлением в жидкости слабого его запаха. Сжигание 20—30 г консервов продолжается всего 20—30 мин, причем вытяжного шкафа не требуется.

Проверка, однако, показала некоторую неполноту разрушения органических веществ, а в отношении свинца — следы его в неразрушенных остатках консервов. Необходимы исследования для устранения недочетов этого метода, так как быстрота окисления органических веществ по данному способу представляет большой интерес для наших заводских лабораторий.

В практике пищевых лабораторий мокрое сжигание производится, главным образом, при помощи комбинированного действия серной и азотной кислот. Сжигание одной серной кислотой при определении тяжелых металлов в настоящее время не применяется. Как было отмечено при описании метода Кьельдаля, при сжигании одной серной кислотой для ускорения в качестве катализатора добавляют соединения меди, ртути и другие, которые при дальнейшем определении тяжелых металлов должны быть удалены; этим значительно усложняется процесс анализа. Окисление органической части консервов чистой азотной кислотой экономически невыгодно: затрачивается большое количество кислоты процесс весьма длителен, наблюдается особенно обильное вспенивание и, кроме того, в последней стадии разрушения иногда происходит взрыв.

При разрушении органических соединений смесью азотной и серной кислот указанные недостатки устраняются. Однако, особенно при наличии значительных количеств поваренной соли, следует учесть возможность улетучивания хлоридов некоторых тяжелых металлов, например олова. В аналитической практике при применении многочисленных модификаций этого комбинированного метода; основные различия их сводятся к величине сжигаемой навески, к количественным соотношениям кислот и к порядку обработки анализируемого продукта этими кислотами. Кроме того при некоторых модификациях процесс не доводят до полного разрушения органических соединений. Разные авторы рекомендуют:

для сжигания продуктов различную посуду: колбу Кьельдаля, стакан, фарфоровую чашку<sup>1</sup>.

Предварительное прогревание с серной кислотой до получения однородной массы и последующая обработка азотной (регулярное добавление ее из капельной воронки) в значительной степени устраняют вспенивание и сокращают время сжигания, для чего необходимо лишь правильно регулировать приток азотной кислоты, не допуская обугливания и нагревая до удаления бурых паров окислов азота.

Органические вещества консервов в настоящее время разрушают большей частью по тем модификациям, при которых на исследуемую массу в первую очередь действует азотная кислота.

Особенно часто применяется подробно описываемая ниже стандартная методика. Для точности результатов анализа (особенно в отношении олова) имеет значение количество затрачиваемой азотной кислоты — при уменьшенном ее количестве, и особенно в присутствии хлоридов, возможны значительные потери тяжелых металлов. Затрудняет и удлинняет работу наблюдающееся при проведении сжигания вспенивание, которое особенно сказывается при исследовании богатых жирами консервов. Добавление стеклянных шариков, парафина и других веществ лишь в незначительной степени устраняет это явление.

Недостатком всех модификаций является их продолжительность — сжигание иногда продолжается 2—3 дня. Кроме того, при применении серно-азотных методов всегда выделяется значительное количество паров — продуктов разложения азотной кислоты, отравляющих воздух лабораторий; таким образом, наличие вытяжного шкафа с достаточно сильной вентиляцией необходимо.

Разработка методов быстрого сжигания для ускорения и улучшения определения тяжелых металлов имеет поэтому самое актуальное значение.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Стандарты устанавливают в продуктах определенные нормы содержания олова. В зависимости от ассортимента в консервах допускается от 100 до 200 мг олова на 1 кг продукта.

Количество олова в консервах зависит в первую очередь от химического состава консервов — количества и характера кислот в них (уксусная кислота особенно благоприятствует переходу

---

<sup>1</sup> Большинство лабораторий обычно производит мокрое сжигание азотной и серной кислотами в фарфоровых чашках. Исследования, однако, показали, что фарфоровые чашки часто выделяют заметное количество свинца, которое поглощается обрабатываемой массой, поэтому для мокрого сжигания при исследовании пищевых продуктов на содержание свинца фарфоровыми чашками пользоваться не рекомендуется. При применении же их предварительно надо убедиться в том, что глазурь фарфора не отдает свинца в условиях мокрого сжигания.

олова в продукт), наличия красящих веществ, нитратов [54, 1935, № 1], аминокислот, летучих оснований и ряда других факторов [92].

Определенное влияние на переход в продукт олова оказывает наличие кислорода: окисляя образовавшийся на поверхности олова водород, кислород тем самым способствует дальнейшему переходу олова в консервы. Поэтому для предотвращения коррозии полуды рекомендуется применять вакуум-закатку.

Коррозия жестяной тары и проникновение олова в консервы усиливается также вследствие поглощения водорода красящими веществами — антоцианами (ими особенно богаты фрукты) и соединения последних с оловом.

Наличием ряда красящих веществ, нитратов и других акцепторов водорода объясняется, по-видимому, особенно большое содержание олова во многих видах овощных консервов, если они изготовляются в таре из нелакированной жести. Поэтому жестяную тару, предназначенную для овощных консервов, покрывают специальным лаком, предохраняющим консервы от попадания чрезмерных количеств олова.

Агрессивными свойствами по отношению к оловянному покрытию особенно отличаются бобовые (бобы, а не заливка), а также рыбные и другие консервы в томатном соусе и рыба копченая в масле (особенно треска).

Высокая температура и длительное время стерилизации, естественно, способствуют более энергичному растворению полуды. Так, например, при повышении температуры томатного сока с 19 до 100°С коррозия белой жести возрастает примерно в 300 раз [20].

Несомненное влияние на переход олова в консервы оказывают время и условия хранения. Хранение при высокой температуре усиливает коррозию и может привести даже к прободению банки. Такие явления наблюдались во фруктовых и некоторых других консервах (например, «Треска в масле»). Поэтому после длительного хранения консервов необходимо повторно исследовать их на содержание тяжелых металлов, в частности олова.

Необходимо отметить, что в консервах в жестяной таре олово большей частью в гальванической паре Sn—Fe является анодом и растворяется, защищая от растворения железо. Наблюдаются, однако, случаи и обратного направления электрохимического процесса. Так, например, в консервах из некоторых овощей потенциал железа электроотрицательней потенциала олова, железо является анодом и растворяется в местах пор или других незащищенных частях поверхности жести. В консервах «Икра кабачковая» после 3 лет хранения в лакированной жестяной таре содержание железа превышало 500 мг на 1 кг продукта при исходном количестве около 50 мг. Бомбаж в таких партиях опытных кон-

сервов достигал 100%. Коррозия белой жести в консервах, таким образом, является химическим и электрохимическим процессом.

При прочих равных условиях содержание олова в консервах зависит также от состояния полуды котлов и другого технологического оборудования, а при хранении консервов — от качества жести, степени пористости, толщины оловянного покрытия. При хранении консервов процесс коррозии жести, как правило, замедляется вследствие сближения значений потенциалов олова и железа.

Необходимо помнить также, что при хранении консервов в открытой жестяной таре содержание олова в них резко повышается. Так, в консервах из шпината, содержавших при вскрытии жестяной банки 18 мг олова на 1 кг, после шестидневного хранения количество олова возросло до 1038 мг на 1 кг.

При вскрытии консервов в жестяной таре во многих случаях внутренняя поверхность имеет «мраморизацию», побежалость темно-коричневого или черного цвета. Такое потемнение является результатом действия серосодержащих белков на соединения железа и олова с образованием их сульфидов. От интенсивности этого процесса, характера и количества образовавшихся сульфидов зависит цвет жести.

В необлуженных точках (порах), всегда имеющихся на жести, образуются черные пятна сульфида железа. Сульфидные пленки металлов предохраняют олово от дальнейшего растворения, но часто ускоряют коррозию железа.

Олово можно определять по методам весового и объемного анализа, а также электрометрически, в частности полярографом [28] и фотометрически после реакций образования внутрикомплексных соединений с красителями. Такой ускоренный и чувствительный метод (0,5γ) основан [97, вып. 2, ч. 1] на реакции с пирокатехиновым фиолетовым. Определение можно проводить при содержании олова 0,5—40 γ в 1 мл раствора при pH 3,5. Окраска комплексного соединения устойчива 5 ч и измеряется на фотометре.

Разработан также ускоренный метод определения олова в консервах путем спектрального анализа [54, 1959, 12] после сухого озолоения продукта. По этому методу за короткое время можно произвести большое количество анализов и получить данные в пределах от десятка долей до нескольких сот миллиграммов на 1 кг консервов.

Существует ряд модификаций весового определения олова из раствора его минеральных солей в виде  $\text{SnO}_2$ . Чаще всего олово выделяют в виде сернистого при специальных условиях, причем, если олово содержится в больших количествах, его целесообразно перевести вновь в раствор и повторно осадить. Для получения точных результатов необходимо ввиду адсорбирующих свойств сульфида олова тщательно отделить его от других металлов, осо-

бенно от солей железа. Двуокись олова образуется после прямого прокаливания  $\text{SnO}_2$  либо окисления его азотной кислотой и последующего прокаливания.

Объемно-аналитические методы определения олова сводятся к восстановлению его в солянокислом растворе при помощи алюминия, железа или цинка и к последующему окислению полученного хлористого олова титрованным раствором йода, бихромата или хлорного железа.

### Стандартный метод

Навеску в 40 г средней пробы консервов (молочных 25 г), хорошо измельченных или растертых в фарфоровой ступке до однородной массы, переносят в колбу Кьельдаля емкостью 500—750 мл, для чего пробу проталкивают длинной стеклянной палочкой через воронку с широким отверстием, а остатки с чашки, на которой взвешивается проба, и с воронки количественно смывают 50 мл 10%-ной азотной кислоты в ту же колбу. В эту же колбу добавляют щепотку толченого химического стекла, обработанного в смеси серной и азотной кислот, взбалтывают содержимое колбы и оставляют в покое в течение 10 мин, после чего добавляют небольшими порциями 25 мл крепкой серной кислоты (удельный вес 1,84), взбалтывают, ставят на сетку, отверстие в середине которой должно быть закрыто листочком асбеста. Колбу прикрепляют к штативу лапкой.

В капельную воронку, изогнутую, и закрепленную лапкой, наливают 150—200 мл чистой крепкой азотной кислоты (удельный вес 1,4). Устанавливают носик воронки над центром колбы и открывают кран у воронки так, чтобы в минуту вытекало 15—20 капель кислоты, при этом содержимое колбы осторожно нагревают до кипения.

Во время сжигания колба должна быть наполнена бурыми парами окислов азота. Если жидкость в колбе начнет темнеть, следует увеличить приток в колбу азотной кислоты до 30—35 капель в минуту; когда жидкость в колбе станет бурой или бесцветной, приток азотной кислоты уменьшают до 15—20 капель в минуту.

После 20—30 мин кипения, когда закончится стадия пенообразования, из-под колбы вынимают асбестовый лист и колбу продолжают нагревать на открытом огне, чтобы он охватывал покрытое жидкостью дно колбы и не касался сухих стенок ее, иначе колба может лопнуть.

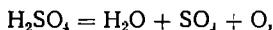
Когда жидкость в колбе обесцветится, прекращают прибавление в нее азотной кислоты и жидкость кипятят до белых паров серной кислоты, после чего кипячение продолжают еще 10 мин. Если в течение этого времени жидкость остается бесцветной, минерализацию органического вещества считают законченной. Если же начинается потемнение жидкости, то в нее добавляют из во-

ронки по каплям азотную кислоту и продолжают минерализацию, как указано выше.

При нагревании в присутствии окисляющихся органических веществ азотная кислота распадается согласно уравнению:



Выделяющийся кислород окисляет входящие в состав органического вещества элементы, причем водород дает воду, а углерод углекислоту, улетучивающуюся в процессе сжигания. Прибавляемая серная кислота связывает влагу и нарушает связи в сложных частицах белков, жиров, углеводов и т. п., поставляя, таким образом, азотной кислоте материал для окисления. Кроме того, происходит частичное восстановление серной кислоты до сернистой

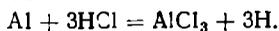


причем кислород идет также на окисление продукта, а сернистый газ улетучивается.

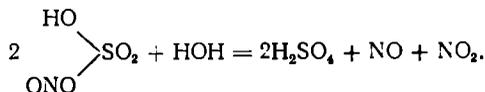
Полное сжигание органической части особенно важно ввиду свойства оловянных соединений легко адсорбироваться неразложившимися до конца соединениями углерода.

Так как олово определяется по этому методу окислением его закисной соли, то на всем протяжении дальнейшей работы надо стремиться создать необходимые условия для получения его именно в закисной форме. Для этого прежде всего следует удалить небольшое количество азотной кислоты, связанной в виде интрузилсерной кислоты, которое может остаться в растворе ввиду ее окисляющего действия. Это достигают прибавлением к остывшему бесцветному или слегка зеленоватому раствору в колбе Кьельдаля 25 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония, после чего смесь снова кипятят до появления белых паров серного ангидрида<sup>1</sup>.

После полного охлаждения содержимое колбы переносят в коническую колбу емкостью 300 мл. Колбу Кьельдаля тщательно ополаскивают 60 мл воды, которую добавляют к основному раствору в конической колбе. Последнюю охлаждают струей воды, добавляют 25 мл соляной кислоты (удельный вес 1,1885) и 0,4—0,5 г зерненного алюминия или алюминиевой пыли. Алюминий вступает в реакцию по уравнению:

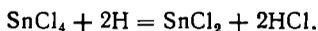


<sup>1</sup> Содержимое колбы можно также разбавить водой, причем нитрозилсерная кислота распадется по уравнению:



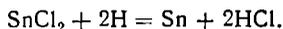
Окислы азота удаляют кипячением.

Выделяющийся водород переводит четырехвалентное олово в двухвалентное:

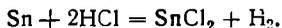


Чтобы образующееся хлористое олово предохранить от окисления, из колбы, в которой находится раствор, при помощи  $\text{CO}_2$  вытесняют воздух. Для этого колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями: через одно из них проходит длинная, доходящая почти до дна трубка с оттянутым нижним концом, которая служит для пропускания углекислого газа; через другое — стеклянная трубка, заканчивающаяся внутри колбы на несколько сантиметров ниже пробки; она является отводной трубкой для углекислого газа.

В колбу из аппарата Киппа или баллона сильной струей пропускают углекислый газ (газ предварительно пропускают через склянку с раствором медного купороса для очистки от сероводорода, который может в нем содержаться) в течение 5—10 мин. а затем, несколько уменьшив ток  $\text{CO}_2$ , содержимое колбы слабо нагревают на асбестовой сетке для равномерного выделения водорода, но при этом нельзя допускать кипения жидкости. Когда растворится весь алюминий, нагревание, если не выделится губчатое металлическое олово, прекращают. Олово может образоваться при избытке алюминия вследствие зашедшего слишком далеко процесса восстановления.



В последнем случае нагревание надо усилить, а раствор прокипятить в течение 5 мин до полного растворения выделившегося олова



После этого усиливают ток пропускаемой в остывающий раствор углекислоты, чтобы во время охлаждения колбы в нее не мог проникнуть воздух. Колбу целесообразно охлаждать извне проточной водой. К совершенно холодному раствору, приоткрыв колбу, приливают из пипетки 25 мл 0,01 н. раствора йода. Во время прибавления йода жидкость равномерно взбалтывают, затем, не разбавляя, титруют оставшийся свободный йод 0,01 н. раствором тиосульфата натрия при индикаторе крахмале. Олово, полностью восстановленное в двухвалентное, количественно окисляется йодом по уравнению:



Отнимая от общего числа миллилитров прибавленного йода число миллилитров тиосульфата натрия, эквивалентное не вступив-

шему в реакцию йода, находят число миллилитров прореагировавшего йода.

Для проверки чистоты реактивов проводят контрольный опыт с таким же количеством реактивов, как и при основном определении, и результаты его учитывают при расчете. Количество олова в навеске определяют, умножая число миллилитров вступившего в реакцию йода на эмпирический титр олова, равный 0,615 мг (теоретический титр равен 0,593 мг). Расчет производят в миллиграммах на 1 мг продукта.

Наблюдениями лаборатории контроля производства ОТИПХП (Бонева) установлено, что при исследовании консервов с значительно повышенным содержанием олова и железа прибавление 0,4—0,5 г алюминия может оказаться недостаточным и результаты анализа получаются с большой погрешностью. В этих случаях необходимо увеличить количество алюминия примерно до 0,8 г, чтобы полностью восстановить окисное железо, выделяющее J из HJ.

Серно-азотное сжигание консервов можно также проводить без применения капельной воронки.

В этом случае 40 г консервов переносят в колбу Кьельдаля и смывают остатки концентрированной азотной кислотой (удельный вес 1,4) в ту же колбу.

Если анализируют вещества, богатые углеводами и жирами, то смесь оставляют на ночь. Затем при непрерывном помешивании к массе прибавляют небольшими порциями 25 мл концентрированной серной кислоты (удельный вес 1,84). Колбу вначале счень осторожно подогревают на небольшом огне, затем, по прекращении пенообразования, пламя усиливают так, чтобы жидкость спокойно кипела. Массу в колбе кипятят до тех пор, пока содержимое колбы не потемнеет вследствие начинающегося обугливания. Тогда горелку отставляют, колбе дают немного остыть, прибавляют еще 5—10 мл концентрированной азотной кислоты и снова кипятят. При новом потемнении содержимого колбы обработку азотной кислотой повторяют до тех пор, пока при появлении белых паров серного ангидрида раствор не будет оставаться бесцветным и прозрачным, после чего кипячение продолжают еще 0,5 ч.

Для определения олова по ГОСТу можно применять (кроме арбитражных анализов) сухое озоление.

25 г консервов в фарфоровой чашке (диаметром 8—10 см) подсушивают на водяной бане, обугливают и прокаливают до получения серой золы. К охлажденной золе прибавляют 10 мл соляной кислоты (1 л), после перемешивания палочкой золу закрывают часовым стеклом и нагревают 15 мин на водяной бане. Затем содержимое чашки разбавляют несколькими миллилитрами горячей воды, фильтруют через беззольный фильтр в коническую

колбу емкостью 500 мл, фильтр и чашку промывают горячей водой и собирают в ту же колбу до общего объема около 75 мл.

Фильтр с остатком озолжают в тигле и сухую золу переносят в колбу Кьельдаля (емкостью 250 мл), прибавляют 25 мл концентрированной серной кислоты, смывая ею и несколькими миллилитрами воды остатки золы в тигле, и кипятят до полного растворения осадка.

После охлаждения содержимое колбы переносят в коническую колбу, содержащую солянокислый раствор золы, прибавляют 25 мл концентрированной HCl и воды до общего объема 150 мл.

### Полярографический метод

Полярография относится к группе методов электрохимического анализа, известных под названием вольт-амперометрии. При таком анализе устанавливается зависимость между силой тока (в амперах), который протекает через сосуд с анализируемым раствором, и напряжением (в вольтах), приложенным к нему.

В основе полярографического метода, таким образом, лежит свойство растворов многих веществ при пропускании тока возрастающего напряжения показывать резкое увеличение силы тока в тот момент, когда достигается потенциал восстановления соответствующего иона, находящегося в анализируемом растворе.

В определенных условиях увеличения силы тока, измеряемого гальванометром, пропорционально концентрации восстанавливаемого иона; следовательно, установив эту зависимость, можно судить о количестве металла или другого иона. Полученная вольт-амперная кривая и является полярограммой; она имеет ступенчатый волнообразный вид.

Положение волны на оси напряжения (абсцисса) дает качественную характеристику определяемого иона; от наблюдаемой точки перегиба (потенциал разложения) начинается быстрое скачкообразное увеличение силы тока. Высота волны (ордината), обусловленная так называемым диффузионным или предельным током (сила тока, достигнув максимума, поддерживается лишь разрядившимися ионами, поступающими к электроду вследствие диффузии), пропорциональна концентрации иона в растворе и служит для его количественного определения.

Дальнейшее увеличение прилагаемой э. д. с. приводит к новому потенциалу разложения, характерному для другого иона, находящегося в том же растворе, при этом сила тока вновь скачкообразно увеличивается, в результате получается типичная поляризационная кривая (рис. 51). Необходимо отметить, что установленная прямая пропорциональная зависимость между концентрацией восстанавливаемого вещества и величиной диффузионного тока действительно при сохранении прочих равных условий — температуры, состава электролита и др.

Электролиз анализируемого раствора проводят в сосуде-электролизере, лучше всего с ртутными электродами, причем анодом служит сравнительно большая поверхность ртути, находящаяся в покое, а катодом — капельки ртути, вытекающие из узкого капилляра.

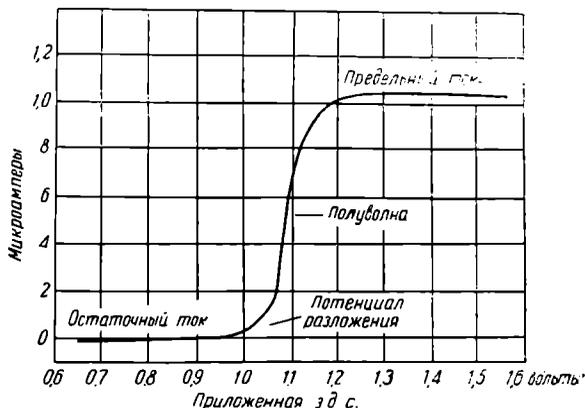


Рис. 51. Поляризационная кривая.

Применение капельного ртутного электрода (катада), поверхность которого, несмотря на поляризацию, постоянно обновляется и остается химически постоянной, обеспечивает воспроизводимость потенциала восстановления.

Правильность полученных при полярографическом исследовании данных можно проконтролировать по формуле Ильковича:

$$i_d = 605hD^{\frac{1}{2}} C m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}$$

где:  $i_d$  — сила диффузионного тока;

$h$  — высота волн;

$D$  — коэффициент диффузии или число молей, диффундирующих через площадь  $1 \text{ см}^2$  в единицу времени, для градиента концентрации, равного единице;

$C$  — концентрация вещества в миллимолях на  $1 \text{ л}$ ;

$m$  — масса ртути, вытекающая из капилляра в единицу времени, в  $\text{мг/сек}$ ;

$t$  — время, в течение которого ртуть капает из капилляра, в  $\text{сек}$ .

Из этих величин наиболее трудно определяется коэффициент диффузии  $D$ . Поэтому в аналитической практике полярографи-

руют анализируемый и стандартный растворы и, сопоставляя их полярограммы, рассчитывают концентрацию вещества  $x$

$$x = \frac{ah_x}{h_{ст}}$$

где:  $a$  — количество вещества в стандартном растворе;  
 $h_x$  и  $h_{ст}$  — соответственно высота волн анализируемого и стандартного растворов.

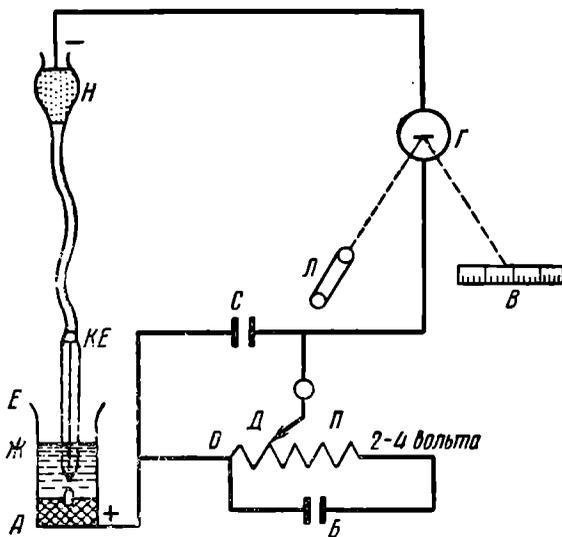


Рис. 52. Принципиальная схема полярографа.

Принципиальная схема полярографа представлена на рис. 52.

Электролизер  $E$  имеет анод  $A$ , представляющий собой широкий слой ртути, и погруженный в электролит капельный ртутный катод  $KE$ .

Прилагаемая к электродам э. д. с. подается от элемента  $B$  через сопротивление потенциометра  $П$  и далее через зеркальный гальванометр  $Г$ .

Прилагаемая э. д. с. с помощью подвижного контакта  $D$  может постепенно увеличиваться от 0 до требуемой величины в пределах до 2—4 в. По движению луча света (осветитель  $Л$ ), отраженного от зеркального гальванометра на полупрозрачную шкалу, фиксируют изменение силы поляризационного тока.

Для получения полярограммы наблюдаемые глазом (визуально) показания гальванометра наносят в виде точек на миллиметровую бумагу и затем эти точки соединяют плавной кривой.

Кроме визуальных полярографов, в нашей стране сконструированы и находят все более широкое применение полярографы с фотозаписью полярограмм.

Полярографы марки «Гинцветмет» и завода «Геологоразведка» СГМ-8 в действительности намного сложнее приведенной схемы (имеют ряд дополнительных необходимых частей); они подробно описаны в инструкциях, прилагаемых к приборам.

Значительные достоинства полярографического метода (быстрота, точность, хорошая воспроизводимость результатов, определение малых концентраций веществ и др.), впервые предложенного в 1922 г. в Чехословакии Гейровским [23], способствовали быстрому внедрению его в аналитическую практику исследования не только электролитов, но и органических веществ.

Грживо с сотрудниками [43, 1952] экспериментально доказал возможность применения полярографического метода в контроле консервного производства и разработал необходимые инструкции для определения в консервах тяжелых металлов (олова, свинца, меди), поваренной соли, сернистого ангидрида, фруктозы и сахарозы.

Полярографическим методом можно также определять аскорбиновую кислоту [11, т. XVI, вып. 4], витамин В<sub>1</sub> [11, т. XVIII, вып. 2], активность ферментов [11, т. XVIII, вып. 4], токсические вещества в воздухе и др.

Приведем описание метода определения тяжелых металлов, в частности олова.

Техника определения. Навеску тщательно подготовленной для анализа средней пробы консервов в количестве 10—40 г после подсушивания смачивают 10—12 каплями концентрированной серной кислоты и осторожно озоляют в муфельной печи при температуре слабого красного каления (около 500°С). Зола дважды обрабатывают 2—3 мл концентрированной соляной кислоты, каждый раз с последующим выпариванием досуха на водяной бане.

Остаток в чашке растворяют при нагревании на водяной бане разбавленной (1 л) соляной кислотой, раствор переносят в мерную колбочку емкостью 50 мл (до половины объема колбочки). Затем солянокислый раствор нейтрализуют концентрированным аммиаком в некотором избытке, доводят до 50 мл водой и отфильтровывают выпавший осадок гидратов окисей олова и свинца. В фильтрате I определяют медь (см. ниже); осадок же на фильтрате растворяют в 10 мл горячей соляной кислоты (1 л), добавляют к солянокислому раствору 2—4 г виннокаменной кислоты, щепотку сульфита и нагревают на водяной бане до удаления запаха SO<sub>2</sub>. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, нейтрализуют избытком концентрированного аммиака, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют. В фильтрате II определяют свинец (см. стр. 283), а осадок гидрата

окиси олова вновь растворяют соляной кислотой (1 л) в мерной колбочке емкостью 25 или 50 мл, добавляют 0,1 г гипофосфита кальция (или восстановленного железа) и доводят той же соляной кислотой до метки.

В этом растворе (если необходимо, профильтрованном) определяют олово.

**Полярографирование.** Из приготовленного раствора в мерную колбу емкостью 25 мл отбирают 20 мл, раствор доводят до метки соляной кислотой 1 л (фон), смесь переносят в стаканчик и добавляют 10 капель 1%-ного раствора столярного клея, после перемешивания заполняют электролизер и полярографируют при напряжении тока 2 в, чувствительности гальванометра  $1/100-1/500$ \* Волна восстановления олова находится в пределах 0,2—0,6 в.

После снятия первой полярограммы раствор из электролизера выливают и последний ополаскивают сначала водой, а затем вторым раствором, подготовленным для второго полярографирования. Этот раствор готовят также в мерной колбочке емкостью 25 мл — вливают 20 мл испытуемого раствора, 1 мл стандартного раствора олова (0,1 мг олова на 1 мл) и доливают до метки соляной кислотой (1 л). Затем смесь переливают в стаканчик, добавляют 10 капель того же раствора столярного клея и после перемешивания заполняют промытый электролизер. Полярографирование второго раствора ведут в тех же условиях, что и первого раствора.

Из полученных высот волн, измеренных на миллиметровой бумаге (полярограмм), принимая во внимание объемные отношения, вычисляют содержание олова  $x$  в мг на 1 кг консервов по формуле:

$$x = \frac{C_c V_c H_1 V_0 V_1 \cdot 1000}{(H_2 V_2 - H_1 V_1) V_0 p},$$

где:  $C_c$  — концентрация стандартного раствора в мг/мл;

$V_c$  — объем добавленного стандартного раствора в мл;

$H_1$  — высота волны в мм при первом полярографировании;

$V_0$  — общий объем вытяжки, приготовленной из навески (золы), в мл;

$V_1$  — объем раствора, подготовленного к первому полярографированию, в мл;

$V_2$  — объем раствора, подготовленного ко второму полярографированию, в мл;

$H_2$  — высота волны в мм при втором полярографировании;

$p$  — навеска консервов, взятая для анализа, в г;

---

\* В полярографии под чувствительностью гальванометра условно понимают отношение силы тока, протекающего через гальванометр, к силе тока, проходящего через электролит.

- $V'_0$  — объем фильтрата, отмеренного в стакан для подготовки раствора к первому полярографированию, в *мл*;  
1000 — множитель для пересчета содержания олова на 1 кг продукта.

Измерение высоты волны начинают с установления точек, образующих отлогие нижние и верхние части полярографической ступени (волны). Между этими точками прочерчивают кривую. Через круто поднимающуюся часть волны проводят прямую линию до пересечения с первыми двумя линиями. Через полученные точки пересечения проводят линии, параллельные оси абсцисс, и с помощью линейки измеряют расстояние между этими параллельными по перпендикуляру.

Стандартный раствор олова (1 мг на 1 мл) готовят растворением чистого металлического олова (25 мг на 25 мл) в концентрированной соляной кислоте при нагревании. После охлаждения в мерной колбочке раствор доводят до метки.

При применении для определения олова кислотной минерализации необходимо тщательно проконтролировать полное удаление азотной кислоты при помощи щавелевокислого аммония. В. С. Грживо и М. С. Берх [28] приводят ряд модификаций кислотной минерализации пищевых продуктов с последующим полярографированием для определения олова.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА

Законодательство СССР категорически запрещает выпуск продуктов при наличии в них свинца. Ядовитое действие свинца особенно опасно в связи с тем, что он обладает свойством при продолжительном введении в организм даже малых доз накапливаться в нем, что в конечном итоге вызывает явления тяжелого хронического отравления.

При нормальном ходе технологического процесса и надлежащей организации контроля производства возможность попадания в консервы свинца исключается.

Повышенное содержание свинца в полуде жести (свыше 0,04%) и наличие припоя внутри банки могут быть причинами перехода свинца в консервы. Наплывы припоя по шву банки вследствие возможного образования гальванической пары могут привести к появлению свинца в консервах.

Жестяная тара, изготовленная внахлестку, особенно при значительном содержании свинца в припое (около 50%), может быть также причиной появления свинца в консервах. Чтобы избежать такого явления, необходимо значительно понизить допустимое для такой тары содержание свинца в припое, а еще лучше изготовлять тару только взамок. Содержание свинца в припое при изготовлении жестяных банок взамок разрешается не более 65%, а для банок внахлестку не более 35%.

Полуда варочных котлов при чрезмерном содержании свинца (допускается до 1%) также может быть источником появления свинца сначала в полуфабрикате, а затем, при отсутствии цехового контроля на содержание тяжелых металлов, и в готовом фабрикате. Объясняется это тем, что поваренная соль, сахар и разбавленная уксусная кислота, постоянно применяемые в консервном деле, способствуют извлечению свинца из его сплавов. Задержка полуфабриката в луженом котле сверх необходимого времени также может привести к переходу свинца в консервы даже при нормальном содержании свинца в полуде. Свинец может перейти в консервы из глазури глиняной посуды (применяется для охлаждения варенья), если температура обжига посуды была недостаточно высокой.

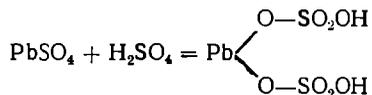
Необходимо отметить также, что чувствительное для некоторых аналитических методов количество свинца может перейти в консервы вместе с полудой жести. Так, при наличии в консервах 500—600 мг олова содержание свинца может достигнуть 0,25—0,5 мг на 1 кг продукта. Поэтому во всех случаях, когда при определении содержания олова количество его оказывается выше установленных норм, исследования на содержание свинца являются обязательными.

Переходя к обзору методов определения свинца в консервах, необходимо подчеркнуть важность внедрения в контроле производства достаточно точных качественных реакций на свинец, потому что наличие в консервах свинца недопустимо. Вместе с тем необходимо отметить, что свинец, как микроэлемент, может находиться в растительном и животном сырье и консервах из них, а потому применение в контроле производства особенно чувствительных методов определения микроэлементов нецелесообразно.

Для действенности контроля, установления причин попадания свинца в консервы и разработки мероприятий в целях устранения этих причин при положительной качественной реакции на свинец его количественное определение является крайне важным. Применяющиеся в наших лабораториях методы определения свинца могут давать погрешности, связанные большей частью не с самой методикой непосредственного определения свинца, а с трудностями его выделения из той сложной системы солей, которая получается после разрушения органических веществ консервов.

Наиболее распространенные методы определения свинца основаны на реакциях образования сульфата, хромата и сульфида свинца. Применение этих реакций открытия свинца и его количественное определение описаны ниже. При этих методах, в случае серно-азотного сжигания органической части консервов создаются условия, повышающие растворимость серноокислого свинца. Растворению способствует повышение концентрации серной кислоты до такой степени, при которой ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  исчезают и заменяются

ионами  $\text{HSO}_4^-$ . При этом  $\text{PbSO}_4$  переходит в растворимый  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$  по уравнению:



Последующим разбавлением водой растворимый  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$  переводится в нерастворимый  $\text{PbSO}_4$ ; кроме того, для количественного осаждения свинца прежде всего необходимо полностью удалить из раствора следы оставшейся азотной кислоты.

В присутствии азотной кислоты, даже после разбавления водой и спиртом, понижающим растворимость  $\text{PbSO}_4$ , часть свинца остается в растворе в виде нитрата. Это объясняется тем, что азотная кислота в водных растворах вдвое более диссоциирована, чем серная, и вытесняет серную кислоту из ее солей. Кроме того, азотная кислота со спиртом в присутствии солей некоторых тяжелых металлов, в частности свинца, дает очень бурную реакцию, при которой часть азотной кислоты может восстановиться до аммиака, а спирт окислится в уксусную кислоту: образовавшаяся аммонийная соль уксусной кислоты, как известно, также способствует переходу в раствор части  $\text{PbSO}_4$ .

Так как сульфаты многих металлов плохо растворимы в смеси спирта с водой, то вследствие этого усиливается их индуцированное осаждение вместе с  $\text{PbSO}_4$ ; поэтому определять малые количества свинца непосредственно в виде сульфата без предварительной очистки осадка от других металлов нерационально. Отфильтрованный осадок  $\text{PbSO}_4$  рекомендуется вновь перевести в раствор обработкой уксуснокислым натрием. Следует отметить также целесообразность предварительной промывки осадка  $\text{PbSO}_4$  разбавленной серной кислотой, а затем водным раствором спирта для удаления механически смачивающих его посторонних солей. В уксуснокислом растворе свинец можно определять переводом его в хромат с дальнейшим йодометрическим определением хромовой кислоты.

Хромат свинца может быть определен также по степени мутности (нефелометрия), так как в определенных концентрациях он дает устойчивую муть, причем частицы имеют степень дисперсности одного порядка и мутная жидкость невооруженному глазу кажется однородной.

Для двух мутных жидкостей с частицами одинаковой формы и размеров яркость рассеянного света пропорциональна концентрации мути. Таким образом, имея стандартную шкалу мутных жидкостей, можно определить муть в исследуемой жидкости при помощи специальных приборов — нефелометров либо более примитивным способом (при упрощенных определениях).

Нефелометрический метод определения свинца в консервах разработан Светловым и является стандартным. Предлагаемое автором сухое озоление без особых предосторожностей приводит к значительным потерям свинца, достигающим 30—40% и более. Этим методом можно определить не менее 0,67 мг свинца на 1 кг консервов.

Наличие свинца может быть установлено рядом реакций, в частности сероводородной пробой. Для повышения чувствительности этой пробы необходимо концентрировать раствор до небольшого объема и создать определенную степень кислотности — не более  $\frac{1}{3}$  н.

Определение свинца по потемнению или по образованию осадка сульфида в зависимости от количества свинца можно проводить и при помощи сернистого натрия. При этой реакции целесообразно прибавлять электролит (хлористый аммоний) и лишь несколько капель раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , так как большое количество может привести к выпадению серы, вследствие чего реакция станет менее четкой.

Перевод солей свинца в сульфид можно использовать и для его количественного определения. Последнее производится колориметрированием, то есть сравнением интенсивности окраски сульфида в анализируемом образце и окраски ряда стандартных проб с известным содержанием свинца. Для поддержания раствора в коллоидальном состоянии ко всем пробиркам до разбавления их водой и доведения до одного и того же объема рационально добавлять несколько капель 10%-ного раствора сахарозы или специально приготовленного раствора желатина.

Колориметрированию сульфида свинца, как и нефелометрированию хромата, мешают, однако, другие тяжелые металлы, поэтому необходимо раствор минеральных веществ консервов либо освободить от них, либо перевести посторонние металлы (железо, медь, олово) в устойчивые комплексные или другие, не мешающие анализу, соединения.

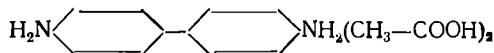
Первый, наиболее известный способ анализа является крайне трудоемким, вследствие этого заслуживает внимания метод определения свинца в присутствии других металлов [53, 1935, № 4].

При озолении 20 г консервов сульфидным методом можно установить качественно от 0,25 мг на 1 кг, а количественно — 0,5 мг и выше свинца на 1 кг продукта. Потери свинца при анализе этим методом мясных и овощных консервов в большинстве случаев составляют 10—15%, достигая иногда и 25%.

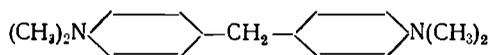
Разработана новая модификация колориметрического (на ФЭК-М) определения  $\text{PbS}$  в различных консервах. При этом свинец количественно переводится в осадок ( $\text{PbSO}_4$ ) путем совместного осаждения с сульфатами бария и кальция, без примесей железа. После растворения зола на проведение анализа требуется не более часа [97, вып. 2, 12; 54, 1961, 3].

Для обнаружения самых незначительных количеств свинца могут применяться микрохимические реакции, в частности бензидиновая проба, трипельнитритная реакция и реакция с дитизоном.

Для выполнения первой пробы фильтровальную бумагу смачивают аммиачным 3%-ным раствором  $H_2O_2$ , затем добавляют каплю исследуемого раствора и оставляют на несколько минут на воздухе или выдерживают над водяным паром; смоченная далее одной каплей уксуснокислого бензидина



бумажка в присутствии свинца синее. Окраска появляется в результате окисляющего действия на бензидин перекиси свинца, образовавшейся при действии перекиси водорода. Присутствие солей меди, олова и других металлов сероводородной группы на реакцию не влияет, от солей металлов третьей группы свинец нужно освободить. Вместо бензидина в таких же условиях может быть применен тетраметилдиаминодифенилметан



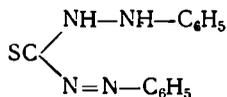
Последний можно использовать и для количественного колориметрического определения свинца (Кластерман, Петров), которое усложняется прежде всего тем, что перекись водорода не переводит весь свинец в  $PbO_2$ ; другие же окислители хотя и полностью переводят соли свинца в его перекись, однако большей частью в условиях реакции сами окрашивают бензидин в синий цвет. Вместо перекиси водорода в качестве окислителя можно пользоваться персульфатом аммония в аммиачной среде; последний за 10—15 мин на холоду выделяет количественно перекись свинца даже при самых малых количествах; следует лишь после выделения  $PbO_2$  быстро отфильтровать его и промыть от избытка персульфата. Далее осадок  $PbO_2$  растворяют в соответствующей смеси и колориметрируют обычным порядком.

Трипельнитритную реакцию на свинец проводят следующим образом. Остаток после разрушения органических веществ обрабатывают соляной кислотой, прибавляют каплю насыщенного раствора медной соли и, не отфильтровывая от осадка, если он образуется, взболтанную смесь насыщают сероводородом. Выпавший осадок отделяют и троекратно промывают водой при центрифугировании; промывные воды отсасывают сифоном или капилляром.

Промытый и отцентрифугированный осадок растворяют в пробирке в 1—2 каплях азотной кислоты. Раствор последовательным нанесением на одно и то же место маленьких капелек выпаривают досуха на предметном стекле. Остаток обрабатывают каплей

50%-ной уксусной кислоты, насыщенной  $\text{CH}_3\text{—COONH}_4$ , и в смесь вносят кристаллик  $\text{KNO}_2$ . Под микроскопом при увеличении в 80—100 раз наблюдают кубические кристаллы тройной соли азотистокислого калия-свинца-меди —  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  (трипельнитрит) — в виде желто-бурых, почти черных квадратов. Чувствительность реакции очень велика, поэтому для исследования можно брать очень небольшую навеску.

Весьма чувствительной и точной реакцией для открытия свинца является также реакция с дитизоном (дифенилтиокарбазон)



при которой образуется кирпично-красное внутрикомплексное соединение. Реакцию сопровождают взбалтыванием в маленькой пробирке капли анализируемого раствора с каплей раствора дитизона в четыреххлористом углероде, при этом наблюдается изменение цвета дитизона от первоначального зеленого до кирпично-красного. Реакцию ведут в нейтральной или щелочной среде. Некоторые тяжелые металлы препятствуют реакции, но их можно связать прибавлением взятых в избытке цианистого калия и сегнетовой соли либо лимонной кислоты. Эти реактивы не влияют на реакцию между свинцовыми слоями и дитизоном, вследствие чего проводимая в этих условиях реакция на свинец становится специфичной.

Реакция с дитизоном используется и для количественного определения свинца в органических соединениях. Для этого аммиачный раствор минеральных составных частей продукта, к которому прибавлены цианистый калий и лимонная кислота, обрабатывают несколько раз раствором дитизона в хлороформе. Обработку заканчивают, когда слой хлороформа перестает окрашиваться в красный цвет при взбалтывании с анализируемым раствором. После промывания водой хлороформом отгоняют и остаток, где находится в виде комплексного соединения весь свинец, обрабатывают небольшим количеством смеси серной и азотной кислоты (5 л). Полученный раствор обрабатывают ацетатом аммония (для растворения  $\text{PbSO}_4$ ) и подщелачивают аммиаком. Затем после добавления раствора цианистого калия определяют количество свинца колориметрически при помощи сернистого натрия.

В последнее время (1960) разработана новая ускоренная модификация количественного определения свинца с дитизоном без применения цианистого калия. Соли свинца, соосажденные с солями стронция, растворяются в слабощелочном растворе гексаметафосфата натрия. Чувствительность метода 0,05  $\mu$  в 10 мл раствора, что дает возможность определить 0,01 мг в 1 кг продукта.

## Качественное определение свинца в консервах (модификация метода Светлова по ГОСТу)

Навеску консервов в 15 г (часто берут 25 г), подготовленную без применения мясорубки и металлических сит, подвергают минерализации путем сухого озоления.

Для этого навеску помещают в небольшую фарфоровую чашку диаметром около 7 см (можно применять фарфоровый тигель емкостью 100 мл), подсушивают на песочной или воздушной бане, а затем осторожно обугливают. После охлаждения уголь размельчают и озолят на слабом огне или в муфеле при температуре около 500° С.

Соки или другие жидкие продукты предварительно выпаривают досуха по частям на водяной бане, а затем обугливают и озолят. К золе добавляют 5 мл соляной кислоты (1 : 1) и каплю пергидроля и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают 2 мл 10%-ной соляной кислоты, добавляют 3 мл воды и фильтруют через предварительно смоченный фильтр в коническую колбу объемом около 100 мл.

Фарфоровую чашку и фильтр промывают 15 мл дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же коническую колбу.

При повышенном содержании в золе щелочных металлов может наступить сплавление, в этом случае целесообразно повторить выщелачивание золы и отфильтровывание.

Необходимо также иметь в виду, что длительное озоление может привести к улетучиванию металлов, поэтому не следует добиваться полного исчезновения обугленных частиц.

Подготовленный, как описано выше, солянокислый раствор исследуемого вещества нагревают до 40—50° С и затем пропускают через него в течение 40—60 мин ток сероводорода. При этом в осадок выпадают сульфиды свинца, олова, меди и других тяжелых металлов, тогда как металлы 1-й, 2-й и 3-й групп остаются в растворе.

Сероводород пропускают через узко оттянутую трубку, доходящую до дна колбы.

Выпавший осадок сульфидов и серы отделяют центрифугированием в пробирке емкостью около 10 мл, собирая жидкость в небольшую фарфоровую чашку. Осадок сульфидов промывают 1—2 раза 1%-ным раствором соляной кислоты, насыщенным сероводородом.

Выделившийся осадок сульфидов тяжелых металлов и серы после осторожного отделения жидкости обрабатывают при слабом нагревании 5 каплями 10%-ного раствора едкого натра, а затем после добавления 10 мл воды вновь центрифугируют.

**Примечание.** При больших количествах выделившейся серы применяют увеличенное количество щелочи (двойное, тройное).

Оставшийся осадок сульфидов отделяют центрифугированием, еще раз

обрабатывают 5 каплями раствора щелочи, разбавляют 10 мл воды и вновь центрифугируют.

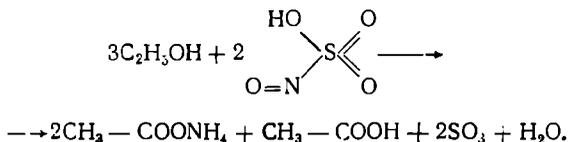
Описанные операции проводятся с целью отделения свинца (если он имеется) от олова.

Происходящие при этом реакции могут быть представлены уравнением:



После освобождения от олова остаток сульфидов (почти исключительно меди и свинца) обрабатывают смесью равных объемов крепких кислот (серной и азотной) при очень осторожном нагревании (периодически вводят дно пробирки в умеренное пламя горелки) до полного удаления паров азотной кислоты.

Последующее осаждение  $\text{PbSO}_4$  спиртом требует удаления даже следов нитрозилсерной кислоты, которая может окислить спирт по уравнению:



Образующиеся в результате этой окислительно-восстановительной реакции уксусная кислота и ее аммонийная соль могут растворить сульфат свинца и свинец аналитически не будет найден.

Полнота удаления нитрозилсерной кислоты достигается разбавлением содержимого пробирки водой (0,5—1 мл) и повторным нагреванием до окончательного удаления окислов азота и появления белых паров  $\text{SO}_3$ .

Затем после охлаждения в пробирку добавляют 0,5—1 мл воды и такое же количество этилового спирта. При большом осадке количество воды и спирта увеличивают. Для полного осаждения сульфата свинца жидкость оставляют на 30 мин. Чтобы окончательно убедиться в наличии свинца, осадок после выдержки центрифугируют, раствор осторожно сливают (лучше сифонировать) и сульфат свинца растворяют в 1 мл подкисленного уксусной кислотой насыщенного раствора уксуснокислого натрия. После нагревания (5—10 мин на кипящей водяной бане) к раствору добавляют 1 мл воды и фильтруют через маленький фильтр, смоченный предварительно дистиллированной водой, собирая фильтр в мерный цилиндр объемом 10 мл. Пробирку и фильтр промывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в тот же цилиндр. К раствору в цилиндре добавляют дистиллированную воду до объема 10 мл и хорошо перемешивают; 5 мл раствора из цилиндра переносят в центрифужную пробирку, добавляют 3 капли

двухромовокислого калия (5%-ный раствор) и хорошо перемешивают. Если раствор остается прозрачным в течение 10 мин, свинец считают необнаруженным. При наличии в растворе свинца появляется желтая муть ( $PbCrO_4$ ).

В тех случаях, когда муть едва заметна, а после центрифугирования образовался легкий налет зеленовато-желтого цвета, можно проверить наличие свинца микроэлектролизом. Для этого в центрифужную пробирку, на стенках которой заметен налет, добавляют 1—2 капли концентрированной  $HNO_3$  и 2—3 мл дистиллированной воды и содержимое пробирки подвергают электролизу. Electroдами могут служить кусочки платиновой иглы, впаянные в стеклянные трубочки и соединенные с медной проволокой посредством нескольких капель ртути, налитых в трубочку. В качестве источника тока может служить аккумулятор или любая батарея, например от карманного фонаря, с напряжением около 4 в. Для уменьшения силы тока можно последовательно присоединить к батарее сопротивление в 25—30 ом.

Электролиз ведут при кипячении содержимого пробирки в течение 10—20 мин. При этом первоначальный желтоватый цвет электролизуемой жидкости должен исчезнуть. При наличии свинца на аноде (+) выделяется золотисто-коричневый налет  $PbO_2$ . В этом случае, не прерывая тока, удаляют горелку, добавляют холодную дистиллированную воду, быстро вынимают из пробирки электрод с налетом  $PbO_2$  и одновременно обмывают электрод водой из промывалки. Электрод отключают и на поверхность платины наносят капли реактива Арнольда (5 г тетраметилдиаминодифенилметана  $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$  в 100 мл 10%-ной уксусной кислоты), который, растворяя  $PbO_2$ , дает с ним интенсивное синее окрашивание.

Если не имеется реактива Арнольда, можно применять 5%-ный раствор  $KJ$ , подкисленный уксусной кислотой.

При нанесении капли такого раствора на электрод с  $PbO_2$  должна появиться муть желтого цвета (йодистый свинец).

При наличии свинца его определяют количественно.

### Стандартный метод количественного определения свинца (нефелометрирование по Светлову)

Метод основан на явлении нефелометрии, т. е. измерении (в данном случае визуальном, более точно при помощи нефелометров) интенсивности светового потока, рассеянного твердыми частицами, находящимися в растворе. Взвеси должны быть стойкими во времени и не оседать при стоянии.

Правильность получения результатов зависит от ряда факторов, в частности не только от концентрации, но и от размера твердых частиц, а потому строгое соблюдение всех условий проведения анализа является крайне необходимым.

Для количественного определения свинца 1 мл раствора (оставшегося при качественной пробе на свинец) переносят из цилиндра в плоскодонную пробирку с делениями на 10 мл; в три другие такие же пробирки вносят типовой раствор свинца в количестве 0,01, 0,015 и 0,02 мг. В пробирки с типовым раствором добавляют по 0,1 мл насыщенного уксуснокислого натрия, слабо подкисленного уксусной кислотой. Далее во все четыре пробирки приливают дистиллированную воду до объема 10 мл, перемешивают и добавляют по 3 капли двуххромовокислого калия (5%-ный раствор), снова хорошо перемешивают и через 10—15 мин образовавшуюся муть в пробирке с испытуемым раствором сравнивают с типовыми растворами.

Если для определения свинца берут не 1 мл испытуемого раствора, а меньше или больше, то в пробирки с типовыми растворами свинца добавляют столько уксуснокислого натрия, сколько его содержится во взятом для определения количестве испытуемого раствора. Как в испытуемом, так и в типовых растворах содержание уксуснокислого натрия должно быть одинаковым. Несоблюдение этих условий приводит к неправильным результатам.

*Пример.* Мутность испытуемого раствора соответствует мутности типового раствора, содержащего 0,01 мг свинца (Pb). Для количественного определения свинца отмерили 2 мл из 10 мл всего испытуемого раствора, полученного из 15 г навески. Следовательно, в 1 кг пищевого продукта содержится свинца

$$\frac{0,01 \cdot 10 \cdot 1000}{2 \cdot 15} = 3,3 \text{ мг.}$$

### Метод количественного определения свинца в консервах, по Ове

Навеску в 100 г средней пробы консервов сжигают в колбе Кьельдаля или в большом стакане, накрытом часовым стеклом. Стакан должен быть с носиком для выхода окислов азота.

Сжигание ведут при помощи тех же реактивов и точно в таких же условиях, как при определении олова. Полученный после сжигания раствор количественно переносят в стаканчик емкостью 100 мл, для чего ополаскивают колбу Кьельдаля небольшими порциями дистиллированной воды. Раствор в стаканчике концентрируют на песочной бане до объема 5—10 мл, охлаждают и разбавляют равным объемом воды, затем к нему прибавляют 96%-ного спирта в количестве, равном общему объему жидкости в стаканчике (10—20 мл), и оставляют на ночь. На следующий день выпавший серноокислый свинец отфильтровывают при отсасывании через фильтр пористого стекла № 4 (с пористым дном) или через аллиновский асбестовый фильтр, отмывают от солей посторонних металлов (Fe, Sn, Cu и др.) 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и пробуют на полноту промывания насыщенной сероводородной водой. Для этого в пробирку приливают 1 мл свежеприготовленной сероводородной воды, подкисляют ее несколькими каплями

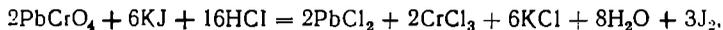
крепкой уксусной кислоты и собирают туда же остатки промывной жидкости, стекающей с фильтра.

Потемнение раствора указывает на присутствие металлов сероводородной группы; в этом случае промывание необходимо продолжить. Ввиду особой трудности отмыывания осадка от солей железа и необходимости полного их удаления производят специальную пробу на присутствие железа с роданистым аммонием или роданистым калием. На белую фарфоровую пластинку или крышку от тигля помещают кристаллик роданида и к нему прибавляют последние капли фильтрата, стекающие с фильтра. Появление красной окраски образовавшегося  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  указывает на значительное содержание железа, а легкое порозовение — на следы железа. Промывание ведут до исчезновения реакции на железо и заканчивают троекратным прибавлением спирта (1 л) для удаления серной кислоты.

Промытый таким образом осадок сернокислого свинца растворяют на фильтре 50 мл горячего 10%-ного раствора уксуснокислого натрия, слегка подкисленного уксусной кислотой.

Фильтр промывают 30 мл (приблизительно) горячей воды. К полученному раствору уксуснокислого свинца прибавляют для осаждения хромата свинца 10 мл 0,02 н. раствора двуххромовокислого калия (хромпика). Чтобы ускорить выпадение хромовокислого свинца и получить его в виде крупных кристаллов, колбу ставят на полчаса на кипящую водяную баню. Кольтгофф, между прочим, указывает, что прибавление нескольких капель 5%-ного  $\text{AlCl}_3$  также способствует осаждению кристаллического хромовокислого свинца.

Перед фильтрованием рекомендуется оставить раствор для отстаивания на ночь. Выпавший хромовокислый свинец отфильтровывают через фильтр пористого стекла № 4 или через трубку Аллина и тщательно промывают теплой дистиллированной водой от следов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (можно пробовать на полноту отмыывания раствором  $\text{AgNO}_3$ ; отсутствие красного осадка  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  укажет на конец отмыывания). Затем в колбу для отсасывания наливают 70 мл дистиллированной воды, 5 мл 38%-ной серной кислоты (удельный вес 1,29) и 5 мл 10%-ного раствора КЖ. На фильтр наливают 10 мл соляной кислоты, содержащей 60 г  $\text{HCl}$  на 1 л, и дают ей медленно (без применения отсасывания) стечь с фильтра, чтобы растворился весь хромовокислый свинец. После полного растворения фильтр быстро (при отсасывании) промывают два раза водой. Выделившийся йод титруют 0,01 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при индикаторе крахмале. Реакция выделения йода происходит по уравнению:



Кольтгофф указывает, что заблаговременное прибавление КЖ вследствие окисления его в кислой среде кислородом воздуха при-

водит к выделению свободного йода. Поэтому КJ рекомендуется прибавлять перед самым титрованием, причем предварительно его надо обязательно проверять в кислой среде на отсутствие веществ, выделяющих свободный йод.

Согласно приведенному уравнению грамм-эквивалент свинца равен  $\frac{207}{3} = 69$ , откуда титр 0,01 н. раствора, выраженный по свинцу, составит 0,69 мг.

Число миллиграммов свинца в навеске определяют умножением числа миллилитров 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, на 0,69. Полученное количество свинца рассчитывают на 1 кг продукта. Если концентрация свинца больше 0,01 моля на 1 л, то можно, применяя для осаждения хромата свинца титрованный раствор двуххромовокислого калия, йодометрически оттитровать избыток осадителя. В этом случае осаждение ведут в таких же условиях, как описано выше, но прибавляют точно отмеренные 50 мл титрованного 0,01 н. раствора хромпика.

При отфильтровывании осадка хромовокислого свинца фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100 или 200 мл. Фильтр тщательно промывают водой над той же мерной колбой и доводят уровень в ней до метки. Содержимое колбы перемешивают и отбирают пипеткой 25 мл раствора в склянку с притертой пробкой, прибавляют туда 5 мл 10%-ного раствора йодистого калия и 5 мл 10%-ной серной кислоты и спустя 5 мин титруют выделившийся йод тиосульфатом натрия при индикаторе крахмале. Реакция протекает по уравнению:



Количество тиосульфата натрия, перечисленное на весь объем фильтрата, эквивалентного количеству двуххромовокислого калия, не вступившего в реакцию со свинцом.

Поэтому число миллиграммов свинца в 1 кг продукта вычисляют по формуле:

$$\text{Pb} = \frac{(50 - a) 0,69}{H} 1000,$$

где:  $a$  — число миллилитров 0,01 н. раствора двуххромовокислого калия, не вступившего в реакцию со свинцом;

0,69 — число миллиграммов свинца, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора;

$H$  — навеска вещества.

Примечание. Перед анализом в 10%-ной серной кислоте необходимо определить содержание железа роданистым аммонием или роданистым калием. Кроме того, для проверки реактивов на чистоту проводят контрольный опыт в тех же условиях и с таким же количеством реактивов.

### Поляррографическое определение свинца

Как уже указывалось при описании метода поляррографического определения олова, при обработке золы из одной навески консервов получаются растворы, содержащие не только олово, но также свинец и медь.

Из приготовленного раствора (см. выше) отмеривают 20 мл в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Затем переносят содержимое колбы в стаканчик, добавляют 8—10 капель 1%-ного раствора желатина и, тщательно перемешав, поляррографируют при напряжении 2 в и чувствительности гальванометра  $1/10$ — $1/25$ .

После снятия первой поляррограммы из приготовленного раствора вновь отмеривают 20 мл в мерную колбу на 25 мл, добавляют 1 мл стандартного раствора свинца (0,1 мг свинца на 1 мл) и доводят водой до метки. Затем содержимое переносят из колбы в стаканчик, добавляют 10 капель 1%-ного раствора желатина, предварительно ополоснув этим раствором электролизер; последний заполняют раствором и поляррографируют при тех же условиях.

Содержание свинца в продукте рассчитывают по формуле, аналогичной приведенной для олова.

Для получения стандартного раствора (1 мг на 1 мл) свинца 0,3996 г азотнокислого свинца, перекристаллизованного и высушенного при температуре 110°C до постоянного веса, растворяют в воде, приливают 1 мл азотной кислоты и разбавляют до 250 мл.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Органами Министерства здравоохранения установлены допустимые нормы содержания меди в 1 кг продукта (в мг):

томат-паста (30% сухих веществ)	80
томат-пюре (20% сухих веществ)	20
томат-пюре (15% сухих веществ)	15
овощные консервы	10
раковые консервы . . . . .	60
рыбные консервы с томатной заливкой	8
фруктовые компоты и пюре	5
варенье и повидло . . . . .	10
острый томатный соус . . . . .	35

Наличие в консервах соединений меди обусловлено, главным образом, применением в процессе переработки медной аппаратуры без защитных покрытий. Поэтому, особенно в условиях кислой реакции консервного сырья или полуфабриката, необходимы мероприятия, ослабляющие коррозию. Нельзя оставлять на медной аппаратуре даже незначительное количество обрабатываемого кислого продукта. По окончании смены и во время кратковремен-

ных (свыше 20—30 мин) перерывов в работе вся аппаратура должна быть самым тщательным образом отмыта от полуфабриката; рационально также медные части вытирать насухо или обсушивать паром, так как на влажной медной поверхности может образоваться слой легко растворимой в кислых продуктах окиси меди или основных медных солей. Таким образом, непрерывный процесс производства и правильный уход за аппаратурой резко понижают содержание меди в готовой продукции. Необходимо помнить также, что в медной аппаратуре недопустима варка соленых продуктов, так как присутствие поваренной соли активирует процесс коррозии меди.

Присутствие в продукте значительного количества сахаристых веществ оказывает задерживающее влияние на растворимость меди. Поэтому концентрат, а не буль в томатной линии из меди является основным источником перехода меди в готовые консервы.

Кроме отмеченных моментов, на переход меди из аппаратуры в продукт влияют такие факторы, как большая или меньшая кислотность среды, температура, форма сосуда, больший или меньший доступ воздуха и др.

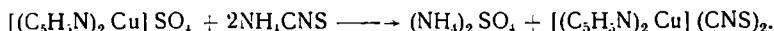
Следует отметить, что многие продукты растительного и животного происхождения содержат медь в виде естественной составной части в количестве до 1—3 мг и больше на 1 кг свежего продукта. Медь в физиологических процессах играет вспомогательную роль при образовании гемоглобина. Это, однако, не исключает опасности отравления медью, перешедшей в продукт из аппаратуры в дозах, превышающих установленные нормы, а потому систематический контроль содержания меди в полуфабрикатах обязателен.

Не следует перерабатывать в медной аппаратуре сырье, богатое витамином С, ибо медь катализирует процесс его окисления. Вполне оправданным является для большинства консервов отказ от медной аппаратуры и замена ее аппаратами из некорродирующих материалов.

Для определения меди в кислом растворе минеральных составных частей, полученных после сжигания продукта, можно применить методы весового и объемного анализа, колориметрические методы и, наконец, в известных условиях — электролиз [91, т. IV, вып. 7].

Обычные методы весового анализа (определение в виде  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) малопригодны для определения меди в сложной смеси минеральных составных частей консервов и к тому же они весьма длительны. Из быстрых весовых методов для исследования консервов применим метод, основанный на нерастворимости в воде родановых солей сложных комплексов меди и пиридина, которые легко отфильтровываются. При прокаливании комплекс разлагается с образованием летучих продуктов и окиси меди, которая

и взвешивается. Образование комплекса проходит по следующим схематическим уравнениям:



Определению меди не мешает присутствие в продукте других металлов, так как они не образуют нерастворимых солей с пиридином и роданистым аммонием. Некоторые исследователи опаривают точность этого определения меди.

### Объемные методы

Большая часть объемных методов определения меди основана на йодометрическом титровании. Количество меди рассчитывается по числу миллилитров тиосульфата натрия, пошедшего на титрование свободного йода, выделяемого медными солями из йодистого калия по уравнению:



В нейтральной или слабокислой среде реакция проходит количественно. Слабокислая среда (особенно уксуснокислая) рядом авторов рекомендуется для получения более точных результатов.

Непосредственно определять медь этим способом в растворе минеральных солей консервов нельзя, так как окисные соли железа, всегда имеющиеся в подобных растворах, также выделяют йод из йодистого калия. Количественное определение меди йодометрически можно осуществить в том случае, если соли железа предварительно перевести в соединения, не реагирующие с йодистым калием. Для этого можно прибавить фтористый натрий, который переводит ионы окисного железа в стойкие растворимые комплексы  $\text{Na}_3(\text{FeF}_6)$ , не реагирующие с йодистым калием. В таком растворе определение меди йодометрическим титрованием даст точные результаты.

Существует еще ряд модификаций, устраняющих вредное влияние железа при определении меди, основанных на прибавлении различных фосфатов. Медь можно определить при помощи пирофосфата натрия, который сперва переводит соли меди и железа в соединения, не реагирующие с КJ, при последующем же подкислении раствора медный комплекс разрушается и медь становится способной выделить из йодистого калия эквивалентное количество йода, тогда как комплекс пирофосфата железа не разлагается и с йодистым калием не реагирует.

Для отделения железа от меди можно применять также двуметаллический фосфат, который в нейтральном растворе образует нерастворимые фосфаты железа и меди; дальнейшее прибавление уксусной кислоты переводит в раствор только фосфат меди, кото-

рый фильтрованием отделяется от фосфата железа. При большом содержании солей железа этот способ не дает точных результатов.

Аналогично двуметаллическому действует и однометаллический фосфат, что использовано при определении меди в некоторых консервах. При этом методе не требуется подкисления, исключается фильтрование и не только сокращается время исследования, но и уменьшаются возможные потери, связанные с процессом фильтрации.

Медь можно отделить от других металлов, мешающих йодометрическому титрованию, при помощи сероводорода. Этот классический метод использован ЦНИИКОПом в разработанной им методике. Недостатком метода является его длительность.

Для определения меди можно применять и метод, основанный на давно известных свойствах окиси меди окислять сахара и восстанавливаться при этом до закиси. Подробно изложенный нами в разделе углеводов метод определения сахаров по Бертрану в несколько видоизмененном виде был приспособлен для определения меди [102]. Кроме быстроты (около 10 мин), положительным является возможность определения меди в присутствии других тяжелых металлов. Отрицательным моментом являются погрешности, получаемые при незначительном содержании меди, и невозможность определения меди, если количество его в навеске менее 4—5 мг.

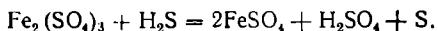
Такой вывод подтверждается данными нашей лаборатории [90, вып. 1], применившей этот метод по составленной нами прописи для анализа консервов.

**Объемный метод количественного определения меди.** Навеску консервов в 50 г (в тигле или фарфоровой чашке) осторожно сжигают в муфельной печи или на газовой горелке при температуре слабого каления. После полного озоления золу обрабатывают 2—3 мл азотной кислоты (удельный вес 1,4) и выпаривают досуха на песочной бане. При этом во избежание ненужного прокаливания, при котором образуются труднорастворимые соединения, тигель или чашку снимают с бани, как только заканчивают выпаривание. Сухой остаток обрабатывают 3,5 мл концентрированной соляной кислоты (удельный вес 1,19), нагревают 5—10 мин на водяной бане, смывают горячей водой на фильтр и фильтруют в небольшую коническую колбу. Остаток на фильтре промывают несколько раз горячей водой с таким расчетом, чтобы общий объем жидкости в колбе не превышал 50 мл. Большое разбавление водой нежелательно.

Отделение меди от всегда присутствующего в консервах железа достигается пропусканием сероводорода в кислой среде через предварительно нагретый до кипения раствор. Достаточная степень кислотности раствора (1 н.) и нагревание его до кипения способствуют переходу из золя в гель сернистой меди, выпадаю-

щей в коллоидальном состоянии. Железо в этих условиях остается в растворе в виде закисной сернокислой соли.

Реакция восстановления железа протекает с выделением серы по такому уравнению:



Техника определения. Солянокислый раствор в колбе нагревают до кипения и, прекратив нагрев, пропускают через раствор ток промытого сероводорода до полного охлаждения, на что требуется около 30 мин. Затем ток сероводорода прекращают, колбу закрывают пробкой и оставляют обычно на несколько минут для лучшего отстаивания осадка  $\text{CuS}$ . Осадок отфильтровывают и промывают (не давая ему обнажаться на фильтре во избежание окисления кислородом воздуха) горячей водой, насыщенной сероводородом и подкисленной соляной кислотой, — 100 мл воды насыщают сероводородом и прибавляют 6—7 мл  $\text{HCl}$  (удельный вес 1,19). Промывание заканчивают после исчезновения в фильтрате реакции на присутствие железа.

Для проверки в пробирку собирают немного промывной воды, стекающей с фильтра, нагревают ее до кипения и прибавляют несколько капель азотной кислоты. Если в промывных водах содержатся соли железа, то они при этом из закисного состояния перейдут в окисное. К несколько остывшей жидкости прибавляют по каплям крепкий раствор роданистого аммония. При появлении красного или розового окрашивания, указывающего на наличие железа, сернистую медь на фильтре снова следует промыть подкисленной сероводородной водой до исчезновения реакции на железо. Промытый осадок сернистой меди растворяют на фильтре в 20—30 мл горячей царской водки; при этом сернистую медь переводят активным хлором, который выделяется из царской водки, в хлорную медь. Находящаяся вместе с сульфидом меди свободная сера не растворяется и остается на фильтре. Фильтр промывают, раствор и промывные воды собирают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане.

Выпаривание можно провести быстрее на песочной бане, но при этом нужно соблюдать особую осторожность. Несколько лишних минут нагревания на песочной бане приводят к образованию нерастворимых в воде основных солей меди. Чтобы избежать этого, можно прибавить к царской водке, идущей для растворения сернистой меди, несколько капель серной кислоты (удельный вес 1,84) [91, т. IV, вып. 7]. В этом случае после выпаривания царской водки остается более устойчивая к высокой температуре сернокислая медь.

Полученный сухой остаток (хлорной меди) растворяют в дистиллированной воде и количественно переносят в коническую колбу; общий объем раствора должен быть не больше 50 мл. К этому раствору хлорной меди прибавляют 3 г йодистого калия

для восстановления меди; при переходе ее в закисное состояние происходит выделение свободного йода согласно уравнению:



Выделившийся йод оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата натрия при индикаторе крахмале. Титрование считают законченным, если синяя окраска не появляется в течение, по крайней мере, 2 мин; обычно окраска по окончании титрования медленно возобновляется, что происходит вследствие окисления кислородом воздуха одновалентной меди в двухвалентную и в связи с этим дополнительного выделения йода из йодистого калия. Из приводимой схемы окисления ( $4\text{Cu}^+ + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 = 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) видно, что чем меньше концентрация водородных ионов, тем меньше влияния оказывает кислород воздуха. Отсюда ясна необходимость перед титрованием по возможности полностью удалить из раствора свободную кислоту. Отметим, что для растворения выделяющегося йода должен быть избыток йодистого калия; поэтому на каждые 0,2 г меди, имеющихся в растворе, берут обычно 3 г кристаллического йодистого калия.

Так как конец титрования йода тиосульфатом натрия заметить не так легко, как при обычном титровании в отсутствие меди, то титр тиосульфата натрия лучше устанавливать по меди. Для этого можно воспользоваться перекристаллизованной химически чистой сернокислой медью  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Для проверки реактивов по чистоте производится контрольный опыт в точно таких же условиях и с таким же количеством реактивов, но без навески продукта. Количество меди в навеске анализируемого объекта определяют из формулы:

$$x = nT$$

где:  $x$  — количество меди в мг;

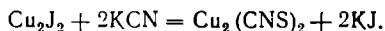
$n$  — число миллилитров тиосульфата натрия, потраченное на титрование йода;

$T$  — титр 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, выраженный в мг меди.

Некоторого повышения точности йодометрического титрования при определении меди можно достичь, если при титровании применить естественную смолу — шеллак. Когда большая часть йода оттитрована, к раствору приливают 0,5—1 мл 4%-ного спиртового раствора шеллака по каплям из пипетки при вращении колбы. Через 20—30 сек титрование заканчивают. Вместо темно-синей твердой суспензии в мутной жидкости получается тяжелый светло-желтый осадок, быстро оседающий и оставляющий прозрачную синюю жидкость.

Необходимо отметить также, что для удешевления йодометрического титрования можно вместо йодистого калия применить

смесь йодистого и роданистого калия. В этом случае расход йодистого калия крайне незначителен. Реакция смеси с медной солью протекает по уравнению:

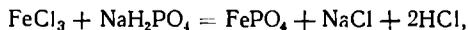


Образовавшийся во второй реакции йодистый калий реагирует с новой порцией медной соли; цикл повторяется, пока вся медная соль не вступит в реакцию с образованием нерастворимых  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$  и  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  и выделением йода.

**Стандартный ускоренный метод количественного определения меди в томатпродуктах.** Навеску вещества в 50 г озоляют в фарфоровом тигле, соблюдая правила, необходимые для получения рыхлой золы. Золу растворяют в разбавленной азотной кислоте (1 : 3) и раствор выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют небольшое количество (2—3 мл) 10%-ной соляной кислоты и снова выпаривают досуха; при выпаривании необходимо избегать прокаливания.

Остаток, представляющий собой хлориды металлов, в том числе и меди, обрабатывают при нагревании 10 мл воды и 3 мл концентрированной уксусной кислоты. Содержимое тигля переносят в стакан, промывают над ним тигель несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды с таким расчетом, чтобы общий объем жидкости был не больше 50 мл, прибавляют туда же 5 г однометаллического фосфата натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) и после его растворения вносят 3 г йодистого калия.

В такой слабокислой среде, какая была создана прибавлением уксусной кислоты при наличии однометаллического фосфата натрия, выпадут в осадок и выйдут из сферы реакции только фосфаты железа, медь же останется в растворе и будет реагировать с йодистым калием, выделяя йод по уравнениям:



Выделившийся йод титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия при сильном взбалтывании.

Для проверки КJ рекомендуется производить параллельно контрольное титрование

Количество меди в навеске определяют по формуле:

$$x = 0,0006357n,$$

где:

$x$  — количество меди в г;

0,0006357 — титр 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, выраженный в г меди;

$n$  — число миллилитров тиосульфата натрия, израсходованное на титрование.

Примечание. В случае отсутствия однометаллического фосфата натрия его можно приготовить из двуметаллического, всегда имеющегося в продаже. Для этого двуметаллический фосфат натрия ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) растворяют в возможно меньшем количестве воды и к раствору медленно добавляют концентрированную фосфорную кислоту до тех пор, пока в отдельной пробе несколько капель полученной смеси не будут давать осадка с раствором хлористого бария; тогда раствор упаривают и оставляют для кристаллизации.

Необходимо отметить, что описанный фосфатный метод по данным Губермана неприменим для соленых тоματοпродуктов, так как дает повышенные результаты. В таких случаях, вероятно, из-за большого количества нейтральных солей конец титрования наступает очень медленно и установить его трудно, так как синяя окраска раствора исчезает не сразу, а постепенно (исчезает, потом снова появляется и т. д.). Соли, по-видимому, обуславливают изменение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  вследствие образования комплексных ионов двухвалентной или одновалентной меди или простого уменьшения ионизации.

В последнее время появились сообщения [54, 1958, 4] о возможности применения этого метода для более широкого ассортимента фруктовых и других консервов.

### Колориметрические методы

Медь в консервах, особенно при незначительном ее содержании, можно определить колориметрическим методом при помощи желтой кровяной соли, аммиака, пиридина, дитизона и других реактивов. Метод определения при помощи желтой кровяной соли основан на том, что медные соли дают с железистосинеродистым калием аморфный красно-бурый осадок железистосинеродистой меди, а при небольших концентрациях меди — розовое окрашивание раствора. Реакция протекает по уравнению:



Этот метод был применен в нашей лаборатории по специально разработанной прописи при определении малых количеств меди в консервах и естественной меди в сырье. При другой модификации ферроцианидного метода определения малых количеств меди требуется избыток  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{KCN}$ . Получающийся при этом желто-зеленый раствор  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  является вполне подходящим для колориметрирования. Работа лаборатории контроля производства ОТИПХП показала, что этим методом можно определить от 0,03 мг меди в исследуемой навеске.

Колориметрическое определение меди в консервах можно также проводить при помощи несколько менее чувствительного реагента — аммиака. Этот метод был проверен и модифицирован в лаборатории контроля производства ОТИПХП.

Кислый раствор зольных составных частей консервов (берется около 10 мл соответствующих 50—100 г консерва) пересыщают

аммиаком, фильтруют в стандартный мерный цилиндр емкостью 100 мл и объем доводят дистиллированной водой до 100 мл. В зависимости от количества меди в результате образовавшегося комплексного медно-аммиачного основания  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  синяя окраска получается разных оттенков.

Во второй, точно такой же цилиндр наливают 15 мл аммиака, 70 мл дистиллированной воды, из бюретки приливают точно установленный раствор сульфата меди концентрации около 0,5% до получения окраски, идентичной с окраской жидкости первого цилиндра. Доливают во второй цилиндр воды до 100 мл, вновь по каплям приливают тот же раствор  $\text{CuSO}_4$  до тех пор, пока в обоих цилиндрах не получатся одинаковые цветовые оттенки. Исходя из титра раствора  $\text{CuSO}_4$  и числа миллилитров, прилитых во второй цилиндр, рассчитывают содержание меди в консервах.

Присутствие железа отрицательно влияет на точность результатов, так как осажденная аммиаком гидроокись железа адсорбирует часть медных солей и только при повторном осаждении вновь растворенной гидроокиси железа и присоединении нового фильтрата к предыдущему можно достигнуть достаточной точности анализа. Следует отметить также, что для повышения точности результатов колориметрирования по разным способам крайне важно создать в типовом растворе среду, идентичную среде исследуемого раствора. Реакции обоих колориметрических методов применяются и для качественного открытия меди в консервах.

Как для этого способа, так и для первого вполне возможны и другие приемы колориметрирования.

С 1950 г. в качестве стандартного утвержден колориметрический метод определения меди при помощи аммиака в разных пищевых продуктах, в частности в консервах. Приведем эту модификацию.

**Стандартная модификация.** Навеску консервов в 15 г озоляют так же, как при определении свинца, и далее, как описано на стр. 281, отделяют сульфиды свинца и меди и обрабатывают их для разделения свинца и меди. После удаления сульфата свинца раствор выпаривают досуха на водяной бане, охлаждают и добавляют 1—5 капель 25%-ного раствора аммиака. Появление очень слабого голубого окрашивания указывает на наличие в навеске следов меди (меньше 0,1 мг). При более интенсивном окрашивании добавляют 1—2 мл дистиллированной воды и, если раствор оказывается мутным (от гидрата окиси железа), добавляют приблизительно такое же количество 25%-ного раствора аммиака, какое имеет весь раствор. Затем осадок отделяют центрифугированием, сливая раствор в мерный цилиндр объемом 10 мл.

Осадок в пробирке промывают 1—2 раза небольшими порциями дистиллированной воды, содержащей незначительное количество аммиака (около 1%), присоединяя промывную жидкость к раствору в мерном цилиндре; содержимое цилиндра добавлением дистиллированной воды доводят до определенного объема и

сохраняют для количественного определения меди. Часть или весь раствор, судя по качественной реакции, переносят в пробирку для колориметрирования с делениями на 5, 10 и 15 мл (или обыкновенную пробирку). В три другие пробирки, одинаковые с первой, наливают типовой раствор меди, содержащий 0,1; 0,3 и 0,5 мг меди. Далее во все четыре пробирки добавляют по 2 мл аммиака (25%-ный раствор) и дистиллированную воду, доводя объем содержимого каждой пробирки до 10 мл, и хорошо перемешивают. Интенсивность окрашивания испытуемого раствора сравнивают с окраской типовых растворов.

Если окраска испытуемого раствора интенсивнее окраски типового раствора, содержащего 0,1 мг меди, и слабее окраски типового раствора с содержанием 0,3 мг меди, считают, что в испытуемом растворе количество меди равно 0,2 мг.

Содержание меди  $x$  в миллиграммах на 1 кг пищевого продукта рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{0.2V_2 \cdot 1000}{V_1 q},$$

где:  $V_2$  — общее количество раствора, исследуемое на содержание меди, в мл;

$V_1$  — количество исследуемого раствора, взятое для колориметрирования, в мл;

$q$  — навеска пищевого продукта в г;

0,2 — количество меди в мг, вычисленное по стандарту, как описано выше.

В спорных случаях, согласно ГОСТу, медь определяют ранее описанным сероводородным методом.

В ОТИПХП для определения меди в аммиачном растворе применяют цветомер ЦЗ-А. При навеске в 50 г можно определить 3,5 мг меди в 1 кг продукта. При меньших количествах меди надо применять ферроцианидный метод, при больших — можно уменьшать навески для сжигания.

Колориметрическое определение меди можно производить также другим методом. Зола консервов растворяют в соляной кислоте и после нейтрализации слабо подкисляют уксусной кислотой. К полученному раствору добавляют несколько капель пиридина, избыток концентрированного раствора роданистого калия и содержимое взбалтывают, затем приливают 5 мл хлороформа и снова взбалтывают. Образующееся в присутствии меди соединение  $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$  извлекают хлороформом, который при этом окрашивается в зеленый цвет. Для сравнения служит раствор медного купороса, содержащий в 1 мл 0,05 мг меди.

Медь можно также определить при помощи распространенного для многих металлов реагента — дитизона (см. формулу на стр. 280). Получаемый дитизонат меди в растворе хлороформа дает фиолетовое окрашивание, пригодное для колориметрирования.

Образование только дитизоната меди при наличии других металлов, способных реагировать с дитизоном, осуществимо лишь при соблюдении определенных условий проведения анализа. Важнейшим из условий является создание сильно кислой среды, при которой образуются дитизонаты меди, палладия, золота, серебра и ртути. Поскольку из перечисленных металлов в золе консервов встречается только медь, сильно кислая среда является для определения меди подходящей. Необходимо только восстановить окисные соли железа, которые своей своей окраской могут исказить результаты колориметрирования.

Разработана методика определения меди в консервах при помощи дитизона. Подробное описание ее приведено в ГОСТе.

В 1960 г. разработан ускоренный метод определения меди при помощи оксалилдигидрата, специфического реактива на медь. В присутствии избытка ацетальдегида этот реактив (Грейн, 1956) дает с медью легко растворимый в воде комплекс фиолетового цвета.

Метод разработан как фотометрический (ФМС-56) при длине волны 533 мкм и дает возможность определять 0,5  $\mu$  в 10 мл раствора.

### Электролитические методы

Для определения меди в овощных консервах предложен несложный гальванометрический метод. Исходя из того, что медь в консервах находится исключительно в нерастворимой форме (филоцианаты и легуминаты меди), для озоления берут 100 г только твердой части консервов. Полученный после минерализации серноокислый раствор отфильтровывают от нерастворимых сульфатов и кремневой кислоты в платиновую чашку с гладкими блестящими стенками и таким же дном. В жидкость погружают амальгамированную цинковую палочку и держат ее до тех пор, пока жидкость не перестанет давать положительную реакцию на медь с  $K_4[Fe(CN_6)]$ . После этого жидкость сливают, а полностью оставшуюся на поверхности платины медь промывают сначала водой, затем спиртом и эфиром, высушивают (при 80—90° С) и взвешивают. Промытая медь может быть переведена в раствор и определена йодометрически.

Применяются различные модификации методов электролиза. Выбор метода зависит от количества меди, химического состава среды и других факторов. При определении в сожженной навеске десятых долей миллиграмма меди применяют напряжение в 3—4 в, причем электролиз рационально вести при температуре 70—90° С. Количество меди определяют либо непосредственным точным взвешиванием (после промывания и сушки) электрода, либо (при весьма незначительных количествах) переводом меди в раствор и йодометрическим титрованием при особых условиях. При-

менение вращающихся электродов или иных приспособлений для перемешивания значительно ускоряет процесс электролиза, и он может закончиться через 20—30 мин.

Полное описание метода можно найти в руководствах по электрохимии.

### Полярографический метод

Широкое распространение получает полярографический метод определения меди.

Для анализа используют аммиачный раствор гидрата окиси меди в объеме 50 мл, полученный из золы консервов (см. выше) при одновременном определении в ней свинца и олова.

В мерную колбочку емкостью 25 мл вливают 20 мл этого раствора и доводят до метки 5 мл раствора (фона), состоящего из 10 частей концентрированного аммиака и 0,8 частей кристаллического хлористого аммония. Содержимое колбочки переносят в стаканчик, куда добавляют щепотку сульфита, 10 капель 1%-ного раствора желатина; смесь перемешивают и переносят в электролизер.

Полярографируют при напряжении 2 в, скорости истечения 10 капель ртути за 15 сек, чувствительность гальванометра 1/50—1/400.

Когда первая полярограмма снята, в этом же электролизере полярографируют второй раствор, состоящий из 20 мл того же анализируемого раствора, 1 мл стандартного раствора сернокислой меди (0,1 мг меди на 1 мл), 4 мл аммиачного раствора, щепотки сульфита и 10 капель того же раствора желатина.

Содержание меди в продукте рассчитывают по формуле, ранее приведенной для олова.

Для получения стандартного раствора 3,9283 г дважды перекристаллизованного сульфата меди растворяют в 1 л дистиллированной воды и получают раствор с концентрацией 1 мг меди на 1 мл.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА

Для ознакомления с методами определения мышьяка в пищевых продуктах отсылаем к соответствующей литературе [18, т. VI, № 2, т. VII, № 3; 86] и ГОСТу на методы определения мышьяка в продуктах и напитках.

Содержание мышьяка в пищевых продуктах совершенно недопустимо, так как соединения мышьяка чрезвычайно ядовиты. Продукты, в которых предполагают наличие мышьяка, необходимо направлять на исследование в специальные лаборатории Министерства здравоохранения.

Мышьяк, например, может быть обнаружен в плодах в том

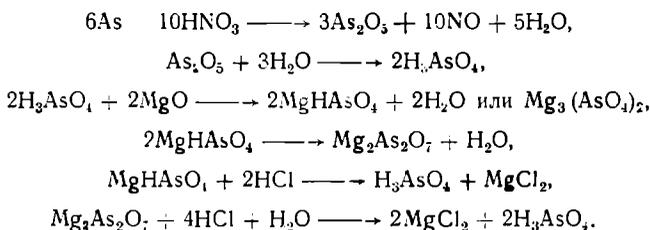
случае, если для борьбы с вредителями садов применяли мышьяковистые препараты — парижскую или швейфуртскую зелень. Если при производстве патоки используют серную кислоту с наличием мышьяка, то мышьяк может перейти в патоку, а с ней и в другие пищевые продукты. Неправильно организованная борьба с грызунами и вредителями зерновых продуктов также может быть причиной попадания этого крайне ядовитого металла в продукты питания. Процесс сульфитации при недостаточном контроле качества серы (наличие в ней мышьяка) тоже может явиться источником попадания мышьяка в консервы.

### Качественное определение мышьяка в сере

Качественное определение мышьяка в сере в лаборатории контроля производства ОТИПХП сводится к подготовке золы, содержащей мышьяк, и к открытию мышьяка по способу Гутцейта, который основан на выделении свободного серебра при действии мышьяковистого водорода на азотнокислое серебро.

Навеску исследуемой серы в количестве 10 г смешивают с 0,1 г окиси магния и 1 мл азотной кислоты (удельный вес 1,4) в тигле. Тигель ставят на песочную баню для подсушивания содержимого, после чего осторожно прокаливают при температуре 400—500° С до полного озоления. После охлаждения в тигель прибавляют 30 мл 10 н. HCl и при нагревании содержимого тигля растворяют.

При этом способе минерализации могут произойти следующие реакции:

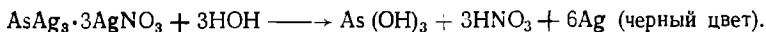
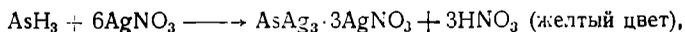


Полученный раствор мышьяковой кислоты переносят в конические колбочки емкостью 50 мл, куда прибавляют 5 мл HCl (удельный вес 1,19) и 1—2 г металлического цинка.

В горлышко колбочки вставляют ватный тампон, смоченный свиновым уксусом, чтобы задерживать сероводород, который может образоваться; сверху колбочку закрывают плотной фильтровальной бумагой, на которую кладут маленький кристаллик азотнокислого серебра.

При наличии мышьяка через несколько минут кристаллик желтеет, а при смачивании каплей воды бумага под кристалликом окрашивается в шоколадно-бурый цвет от выделившегося серебра.

Происходящие при этом реакции можно представить в виде следующих уравнений:



**Примечание.** Все применяемые реактивы и металлический цинк должны быть проверены на содержание мышьяка.

Фосфористый, сурьмянистый и сернистый водород также реагируют с азотнокислым серебром с образованием цветного окрашивания.

Проверочную реакцию с серной кислотой (1 4) проводят следующим образом. На центральную часть цветного кружка наносят 1 каплю вышеуказанной серной кислоты; если окрашивание обусловлено  $\text{AsH}_3$ , цвет центральной части кружка становится бурым. При этих же условиях кружок от фосфористого водорода становится желтым, от сурьмянистого водорода бледнеет.

Сероводород задерживается свинцовым уксусом.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРРОПРИМЕСЕЙ

### Определение железа в сушеных овощах

Навеску в 500 г анализируемого продукта раскладывают на стекле или белой глянцевой бумаге слоем 2—3 см и извлекают ферропримеси, проводя по пробе при перемешивании 3—5 раз сильным магнитом. Прилипшие к магниту частицы металла сыпаются на листок белой глянцевой бумаги. Снятие металла с полюсов подковообразного электромагнита легко достигается выключением тока. При употреблении простого магнита полюсы последнего можно предварительно обернуть папиросной бумагой, которую после проводки снимают вместе с частицами металла.

После первой обработки магнитом навеску высушивают при 100—110° С до состояния, при котором сухие овощи легко измельчаются в фарфоровой ступке пестиком или на фарфоровой шаровой мельнице. Измельченную навеску раскладывают на стекле или на белой глянцевой бумаге и вторично обрабатывают магнитом.

Все извлеченные из навески при первой и второй обработке магнитом железные примеси сыпают на часовое стекло и взвешивают на аналитических весах. Количество металлопримесей выражают в миллиграммах на 1 кг продукта.

## Расчетные упражнения

1. Для определения олова взята навеска консервов в 50 г. Для окисления  $\text{SnCl}_2$  было прибавлено 20 мл 0,02 н. раствора йода, а на титрование избытка йода израсходовано 15 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия. Определить содержание олова в миллиграммах на 1 кг консервов.

Ответ: 307,5 мг.

2. Для определения олова взята навеска консервов в 50 г. Для окисления  $\text{SnCl}_2$  было прибавлено 20 мл 0,02 н. раствора йода, а на титрование избытка йода израсходовано 10 мл раствора тиосульфата натрия, 1 мл которого соответствует 3 мг йода. Определить содержание олова в миллиграммах на 1 кг.

Ответ: 201,2 мг.

3. Для определения олова взята навеска в 50 г. Прибавлено 20 мл раствора йода, в 1 л которого содержится 2,5 г йода. Тиосульфата натрия израсходовано 5 мл; 1 мл его соответствует 0,9 мг меди. Определить содержание олова в миллиграммах на 1 кг.

Ответ: 397,5 мг.

4. Для определения олова взята навеска в 50 г. Прибавлено 20 мл  $\frac{1}{60}$  н. йодного раствора ( $K=1,2$ ). Израсходовано 5 мл  $\frac{1}{80}$  н. тиосульфата натрия ( $K=0,8$ ). Определить содержание олова в миллиграммах на 1 кг.

Ответ: 430,5 мг.

5. Если для определения олова взять навеску консервов в 50 г и прибавить 25 мл 0,01 н. раствора йода, то на титрование избытка йода пойдет 5 мл 0,01 н. тиосульфата натрия. Сколько понадобится тиосульфата натрия, если взять навеску в 40 г?

Ответ: 9 мл.

6. Для определения олова взята навеску консервов в 50 г. Прибавлено 20 мл раствора йода, титр которого соответствует 0,4 мг  $\text{SO}_2$ . На титрование избытка йода израсходовано 10 мл тиосульфата натрия, 1 мл которого соответствует 3 мг йода. Определить содержание олова в миллиграммах на 1 кг продукта.

Ответ: 16,6 мг.

7. Для определения меди взята навеска консервов в 50 г. При титровании был случайно прибавлен избыток тиосульфата натрия. На обратное титрование этого избытка израсходовано 0,5 мл 0,01 н. раствора йода ( $K=1,1$ ). Сколько миллиграммов меди в 1 кг продукта, если тиосульфата натрия ( $K=0,9$ ) было прибавлено 4,3 мл?

Ответ: 42,2 мг.

8. Для определения меди взята навеска консервов в 50 г. На титрование пошло 2 мл тиосульфата натрия, 1 мл которого соответствует 1,5 мг йода. Определить содержание меди в миллиграммах на 1 кг.

Ответ: 30 мг.

9. Для определения меди взята навеска консервов в 40 г. На титрование пошло 5 мл тиосульфата натрия, 1 мл которого соответствует 0,5 мг  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Определить содержание меди в миллиграммах на 1 кг.

Ответ: 82,6 мг.

10. При определении свинца по методу Ове (навеска консервов в 50 г) на титрование пошло 2 мл тиосульфата натрия, 1 мл которого соответствует 0,8 мг меди. Определить содержание свинца в миллиграммах на 1 кг.

Ответ: 34,8 мг.

11. При количественном определении свинца по методу Цветлова (навеска консервов в 50 г) весь раствор был использован для нефелометрирования. При этом мутность исследуемого раствора совпадала с мутностью пробирки, содер-

жашей 0,5 мл азотнокислого свинца (1 мл содержит 0,32 мг  $Pb(NO_3)_2$ ) Сколько миллилитров 0,01 н. раствора тиосульфата натрия пойдет на титрование при определении свинца в тех же консервах по методу Ове (навеска консервов 40 г)?

Ответ: 0,12 мл.

12. В лаборатории имеется 120 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия ( $K=1,1$ ). Требуется исследовать некоторое количество проб консервов на содержание олова и меди. Вычислить, сколько проб может быть исследовано указанным количеством тиосульфата натрия при следующих условиях. Для определения олова и меди берут навеску в 50 г, причем для окисления закисного олова прибавляют 25 мл 0,01 н. йодного раствора. Кроме того, известно, что содержание меди не превышает 50 мг на 1 кг продукта, а содержание олова не больше 200 мг на 1 кг консервов.

Ответ: 11 проб.

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСЕРВОВ НА ПРИСУТСТВИЕ КОНСЕРВАНТОВ

К консервирующим средствам, или консервантам, относятся все вещества, предохраняющие в определенных концентрациях пищевые продукты от порчи. Это такие широко распространенные вещества, как поваренная соль, спирт, сахар, накапливающаяся при квашении молочная кислота и т. п.

Прибавленные к продукту или образовавшиеся в нем в процессе брожения консерванты создают неблагоприятную среду для развития микроорганизмов; в то же время при той концентрации, в какой они обычно применяются, консерванты безвредны для организма человека.

Консервирующее действие на пищевые продукты оказывают различные антибиотики микробного и растительного (фитонциды) происхождения. Ярко выражены фитонцидные свойства у хрена, чеснока, горчицы, петрушки, сельдерея, корицы и многих других растений.

Целью нормирования и регулирования количества консервантов является получение и сохранение высоких вкусовых и питательных качеств данного продукта.

Наряду с натуральными, естественными консервантами имеется группа веществ (бензойная кислота, бензойнокислый натрий, борная кислота, бура, муравьиная кислота, формальдегид, салициловая кислота, селитра, сернистый ангидрид, фтористые соединения и др.), оказывающих консервирующее действие на пищевые продукты; в большой концентрации эти вещества вредны для здоровья, поэтому применение и дозировка таких консервантов установлена органами Министерства здравоохранения СССР

В последнее время проводится много работ для использования синтетического консерванта — сорбиновой кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$ ), по многим данным безвредного для организма и подавляющего развитие дрожжей и плесневых грибов.

Министерство здравоохранения СССР для сохранения скоропортящихся продуктов временно разрешило применение следующих химических консервантов: сернистого ангидрида, бензойной

и борной кислот, буры и уротропина. Все эти консерванты, естественно, не должны содержать никаких посторонних, вредных для здоровья примесей, и применяться только в установленных концентрациях.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

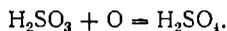
В качестве консерванта широко используют сернистый ангидрид ( $\text{SO}_2$ ) или раствор его в воде — сернистую кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). Это связано с тем, что продукт, законсервированный сернистым ангидридом, может быть перед употреблением десульфитирован, то есть лишен основной массы консерванта, чего нельзя достигнуть, применяя другие соединения.

В консервной промышленности сульфитируют обычно различные фруктовые пюре, а также свежие фрукты для предохранения их от порчи перед переработкой. Десульфитация пюре достигается нагреванием, а десульфитация плодов и ягод — промыванием и нагреванием. Десульфитацию проводят до прибавления сахара, замедляющего этот процесс.

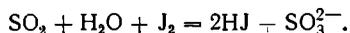
При всех этих способах полного удаления  $\text{SO}_2$  достигнуть трудно, так как часть сернистой кислоты связывается с органическими составными частями продукта, преимущественно с углеводами (моносахариды, пектин), карбонильными соединениями, белками и красящими веществами. Учитывая, что сернистый ангидрид и сернистая кислота вредно влияют на организм, необходим постоянный контроль за количественным содержанием их в продуктах.

Министерство здравоохранения допускает для сушеных фруктов не более 50 мг сернистой кислоты на 1 кг продукта и для фруктового и ягодного теста 0,12%; что же касается полуфабрикатов (ягод и плодов), не идущих непосредственно в пищу, то содержание сернистого ангидрида для вишни допускается 0,3%, для клубники и малины — 0,2%, для остальных — 0,15%. В готовых продуктах из сульфитированных плодов и ягод разрешается не более 20 мг  $\text{SO}_2$  на 1 кг продукта.

Большая часть методов количественного определения сернистой кислоты основана на ее способности легко окисляться по уравнению:



Соответственно этому уравнению различные способы определения  $\text{SO}_2$  отличаются тем, что по некоторым из них учитывают количество образовавшейся серной кислоты (весовой метод) и пересчитывают ее на сернистую, по другим же учитывают количество затраченного окислителя, обычно йода (объемный метод)



Можно также определить  $\text{SO}_2$  полярографическим методом, являющимся стандартным. Чаще применяются быстрые и простые объемные методы, но они не так точны, потому что окислитель (йод) затрачивается не только на реакцию с сернистым ангидридом, но и на другие вещества, как например, сахар, альдегиды, дубильные, красящие вещества и сероводород (иногда может присутствовать). Чтобы уменьшить ошибку, вводят экспериментально установленную поправку. Последнее не всегда возможно, так как для этого необходимо иметь свежий несulfитированный продукт, тождественный с тем, в котором определяют  $\text{SO}_2$ . Кроме того, йодометрическое титрование труднее провести, если исследуемый продукт окрашен.

Для определения всего количества свободной и связанной сернистой кислоты в продукте разрушают соединения последней органическими веществами действием щелочи, иногда кислот.

Эта операция важна потому, что большая часть сернистого ангидрида находится в пищевых продуктах в связанном состоянии. Так, многочисленные исследования показывают, что среднее содержание свободной сернистой кислоты составляет лишь около 14,5% к общему количеству, причем отклонения в ту или другую сторону редко превышают 3%. Кроме того, необходимо отметить, что токсикологическое значение имеет лишь свободная сернистая кислота и ее соли, легко переходящие в желудке при кислой реакции в свободную кислоту.

### Объемный метод

Техника определения при разных модификациях йодометрического метода. От 10 до 50 г измельченного продукта переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, прибавляют дистиллированную воду до  $\frac{2}{3}$  объема колбы и оставляют настаиваться в закрытой колбе при периодическом взбалтывании в течение 1—2 ч. После настаивания объем в колбе доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют (можно через марлю). Точно отмеренные 25—40 мл фильтрата переносят в коническую колбу емкостью около 200 мл и прибавляют к ним 25 мл 1 н. раствора едкого кали, после чего колбу закрывают пробкой, взбалтывают и оставляют на 15 мин; далее содержимое колбы подкисляют 10 мл разбавленной серной кислоты (1 : 3), прибавляют 1 мл раствора крахмала и титруют по каплям 0,02 н. раствором йода до появления не исчезающего в течение 0,5 мин синего окрашивания.

В отдельной пробе определяют объем раствора йода, идущего в одинаковых условиях на окисление такой же навески свежего, несulfитированного продукта, и вычитают его из числа миллилитров раствора йода, затраченного на sulfитированный продукт. Если хотят учесть отдельно количество свободной сернистой

кислоты, то производят титрование 50 мл вытяжки без обработки их щелочью. Количество сернистого ангидрида вычисляют, исходя из того, что 1 мл 0,02 н. раствора йода окисляет 0,00064 г SO<sub>2</sub>.

Недостаток метода заключается в том, что далеко не всегда имеется возможность ставить контрольный опыт для учета расхода йода на окисление органических веществ продукта.

Пользоваться постоянными поправками не рекомендуется. Опытными данными установлено, что количество окисляемых йодом органических веществ, даже для одного вида сырья не является величиной постоянной, связанной только с количеством сухих веществ.

Описанная модификация йодометрического метода удобна для цехового контроля, когда производят ряд анализов одного и того же материала с целью установления относительного возрастания или уменьшения SO<sub>2</sub> в продукте; неприменим он в тех случаях, когда определяют очень небольшие количества сернистой кислоты, так как относительная ошибка, вводимая поправкой на окисление органических веществ, будет тем больше, чем меньше содержание SO<sub>2</sub>.

Простым и быстрым методом определения сернистого ангидрида является йодометрический метод с применением формалина (связывает сернистую кислоту), являющийся в настоящее время стандартным. По этому методу нет необходимости вводить поправки на окисление органических веществ, а потому он более точен. 25 г испытуемого вещества переносят в ступку, предварительно смешав с 90—100 мл 20%-ного раствора хлористого натрия, туда же добавляют 5 мл буферного раствора (рН 4,2—4,6), всю смесь тщательно растирают. Затем содержимое ступки количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 мл с тем же 20%-ным раствором хлористого натрия и им же доводят содержимое колбы до метки. Затем полученный раствор взбалтывают и фильтруют через ватный фильтр или марлю.

В две конические колбы приливают по 50 мл фильтрата, добавляют по 2 мл 1 н. раствора едкого натра, закрывают пробками и оставляют на 1—2 мин. После этого в каждую колбу добавляют по 2 мл 6 н. раствора соляной кислоты. Содержимое одной колбы тотчас же титруют 0,02 н. раствором йода, применяя в качестве индикатора 1 мл 1%-ного раствора крахмала. В другую колбу добавляют 1 мл 40%-ного раствора формалина, оставляют стоять 10 мин для полноты реакции с сернистой кислотой и оттитровывают 0,02 н. раствором йода (в присутствии крахмала) окисляющиеся или вообще реагирующие с йодом органические вещества продукта.

Расчет производят по формуле:

$$x = \frac{AK \cdot 0,00064 \cdot 100}{p}$$

где:  $x$  — содержание сернистого ангидрида в %;

$A$  — разность между израсходованным йодным раствором при первом и втором титровании (в  $мл$   $0,02$  н. раствора йода);

$K$  — поправочный коэффициент пересчета на точно  $0,02$  н. раствор йода;

$p$  — навеска испытуемого продукта в  $г$ , соответствующая взятому для титрования объему фильтрата.

Примечание. При исследовании жидких продуктов (соки) в конические колбы вносят  $50$   $мл$  испытуемого раствора, добавляют в каждую по  $2$   $мл$   $1$  н. раствора едкого натра и далее поступают так же, как указано выше.

**Приготовление буферного раствора с рН 4,2—4,6.** Берут  $1/15$   $M$  раствор  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ , который готовят растворением  $11,87$   $г$  этого реактива в  $1$   $л$  воды и  $1/15$   $M$  раствор  $KH_2PO_4$ , который готовят растворением  $9,078$   $г$  этой соли в  $1$   $л$  воды.

Для получения  $10$  частей буферного раствора смешивают  $0,1$  части раствора  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  и  $9,9$  частей раствора  $KH_2PO_4$ .

Кроме чисто фосфатного, можно употреблять фосфатно-лимоннокислый буферный раствор. Для приготовления этого раствора берется  $0,1$   $M$  раствор лимонной кислоты ( $21,008$   $г$  в  $1$   $л$  раствора) и  $0,2$   $M$  раствор фосфорнокислого натрия ( $71,642$   $г$   $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  или  $35,617$   $г$   $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  в  $1$   $л$  раствора).

Для получения  $20$  частей буферного раствора смешивают  $9,35$  частей раствора  $Na_2HPO_4$  и  $10,65$  частей раствора лимонной кислоты.

Кроме йодометрического, применяют метод отгонки сернистой кислоты в приемник с перекисью водорода и последующим титрованием щелочью образовавшейся серной кислоты [53, 1937, № 2].

Такой метод является стандартным и применяется для определения общего количества сернистого ангидрида в готовых продуктах (варенье, джем, повидло и др.), приготовленных из сульфитированных полуфабрикатов. Приводим его описание.

Техника метода. Для проведения анализа применяется аппаратура, изображенная в собранном виде на рис. 53 (Русин и Рабинович).

В колбу емкостью  $500$   $мл$  вливают  $250$   $мл$  дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой с двумя отверстиями; в одно из них вставлен шариковый холодильник, соединенный с приемником при помощи насадки Кьельдаля и изогнутой пипетки Мора на  $50$   $мл$ , а в другое отверстие вставлена стеклянная трубка, доходящая до дна колбы, соединенная тройником с капельной воронкой и промывалкой для углекислого газа. Последний получается в аппарате Киппа из мрамора при действии на него  $10\%$ -ной соляной кислотой и промывается в  $5\%$ -ных растворах соды и сернокислой меди.

В приемник, состоящий из двух колб, или поглотителей, последовательно соединенных один с другим, наливают — в первую

15 мл и во вторую 10 мл 3%-ной перекиси водорода, свободной от серной кислоты, и по 3 капли индикатора — бромфенолового синего.

Соединив все части прибора, открывают кран в аппарате Киппа и пропускают через всю систему в течение 5 мин ток промытого углекислого газа, чтобы вытеснить воздух. Через 5 мин, не прекращая тока  $\text{CO}_2$ , открывают пробку в колбе, быстро количествен-

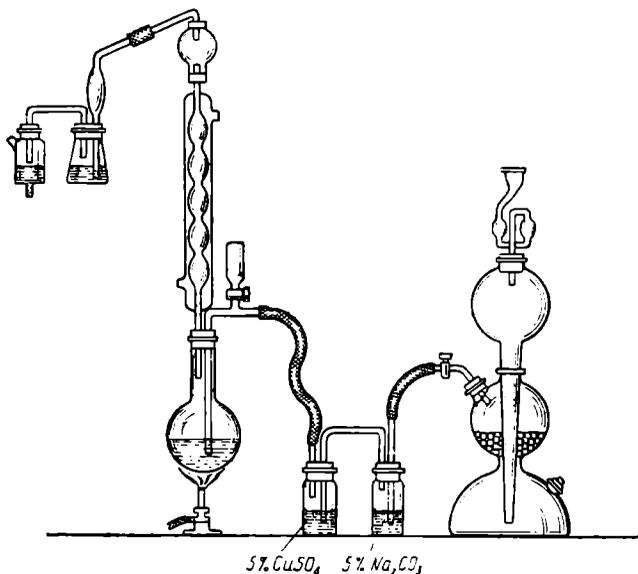


Рис. 53. Прибор для определения сернистой кислоты.

но помещают в нее 25 г продукта, причем, если продукт пюреобразный, навеска берется в патрон из парафинированной бумаги. Если продукт жидкий, его вносят в колбу через капельную воронку, промывая ее водой, затем колбу закрывают пробкой и зажигают под ней горелку или электроплитку.

Через капельную воронку, находящуюся в пробке, вливают в колбу 20 мл 10%-ной соляной кислоты (по другим модификациям 5 мл сиропообразной фосфорной кислоты), промывают воронку в ту же колбу водой (10—20 мл) и закрывают на ней кран.

Ток  $\text{CO}_2$  регулируют так, чтобы в приемнике можно было считать отдельные пузырьки газа. При наличии в продукте практически значимых количеств сернистой кислоты через 10 мин пурпурный цвет раствора в приемнике переходит в желтый (качественная реакция на сернистую кислоту).

Через час после начала кипения прибор разъединяют на стыке пипетки Мора с насадкой Кьельдаля, прекращают нагревание и ток газа. Содержимое обоих сосудов приемника сливают в одну колбу емкостью 100—150 мл, промывают сосуды и пипетки два-три раза 2—10 мл воды (в ту же колбу), прибавляют 3 капли бромфенолового синего и титруют образовавшуюся серную кислоту 0,01 н. раствором едкого натра до желтой окраски содержимого колбы.

Содержание  $\text{SO}_2$  рассчитывают, исходя из того, что 1 мл 0,01 н. щелочи соответствует 0,32 мг  $\text{SO}_2$ .

Примечание. Описанный метод применим только для продуктов, не подвергавшихся брожению, ввиду возможного наличия в продуктах брожения летучих кислот.

**Приготовление реактивов.** 1. Раствор бромфенолового синего. 100 мл индикатора растирают в ступке с 1,5 мл 0,1 н. раствора едкого натра и постепенно добавляют прокипяченную и остуженную дистиллированную воду до 100 мл.

2. Очистка и проверка перекиси водорода. Для освобождения продажной перекиси водорода от следов серной кислоты в склянку вливают одну часть пергидроля и 8,5 частей свежeproкипяченной дистиллированной воды, прибавляют бромфеноловый синий до четкой окраски и при взбалтывании 0,1 н. раствор едкого натра до появления пурпурного цвета. Склянку закрывают пробкой и оставляют на сутки в темном месте, затем отстоявшуюся жидкость сливают в сухую склянку и сохраняют в темноте.

При проверке концентрации перекиси водорода в колбу приливают 10 мл очищенного реактива, прибавляют 5 мл 10%-ной серной кислоты, 1 г йодистого калия, закрывают колбу пробкой, перемешивают и оставляют на 30 мин, выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором гипосульфита при индикаторе крахмале (1 мл 1%-ного раствора).

1 мл 0,1 н. гипосульфита соответствует 1,701 мг перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

### Весовые методы

Количество образовавшейся при окислении  $\text{SO}_2$  серной кислоты более точно можно определить осаждением ее хлористым барием.

Приводим описание весового метода для определения свободной сернистой кислоты и общего количества, соответственно ГОСТу.

**Определение общей сернистой кислоты** (арбитражный метод). Общую сернистую кислоту определяют на установке (см. рис. 53), применяемой для объемного определения серной кислоты, причем все операции, вплоть до разъединения прибора, после часового кипячения и прекращения тока углекислого газа, производятся так же, как описано выше. Далее, содержимое обоих сосудов —

приемника — сливают в стакан емкостью 100 мл, смывают их и пипетку Мора в тот же стакан дистиллированной водой (по 5 мл).

К содержимому стакана прибавляют 1 мл химически чистой соляной кислоты (удельный вес 1,19) и 5 мл 10%-ного раствора хлористого бария, нагревают смесь до кипения и после десятиминутного кипения оставляют для полноты осаждения на теплой песочной бане 3—4 ч, прикрыв стакан часовым стеклом.

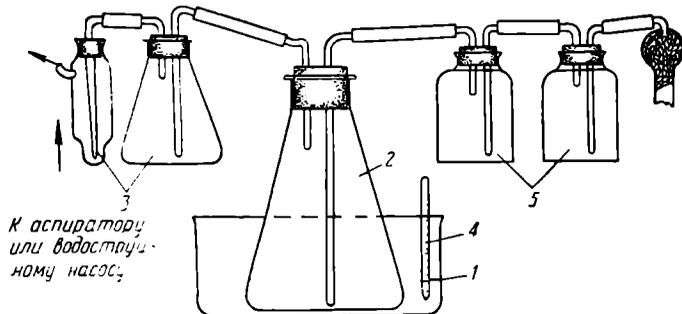


Рис. 54. Прибор для определения свободной сернистой кислоты: 1 — сосуд с водой (температура 40—50° С), 2 — колба с объектом, 3 — приемник с 3%-ной перекисью водорода, 4 — термометр, 5 — щелочной раствор пирогаллота.

Когда раствор над осадком в стакане станет совершенно прозрачным, его фильтруют через плотный беззольный фильтр, осадок промывают водой, сушат, сжигают его во взвешенном тигле и взвешивают на аналитических весах.

Содержание сернистой кислоты рассчитывают обычным путем, принимая коэффициент пересчета сернокислого бария на  $\text{SO}_2$  равным 0,274.

**Определение свободной сернистой кислоты.** Свободная сернистая кислота вытесняется из продукта током воздуха, освобожденного от кислорода, и после окисления определяется в виде сернокислого бария. Схема прибора изображена на рис. 54.

При проведении анализа в коническую колбу емкостью 300—400 мл вносят 50 г продукта и вливают 150 мл дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой с двумя стеклянными трубками, из которых одна доходит до дна колбы, другая оканчивается под пробкой. К последней трубке присоединяют для поглощения сернистой кислоты последовательно две колбы; в первой содержится 15 мл, а во второй — 10 мл 3%-ной перекиси водорода и в каждой — по 3 капли индикатора — бромфенолового синего.

К длинной трубке присоединяют две промывалки, содержащие по 25—30 мл щелочного раствора пирогаллота (5 г на 100 мл 25%-ного  $\text{NaOH}$ ) для предохранения от окисления кислородом воздуха.

Колбу с продуктом взбалтывают, ставят на водяную баню (40—50°С) и через всю систему просасывают в течение 2 ч воздух с такой силой, чтобы в приемнике можно было сосчитать пузырьки газа. Прекратив просасывание воздуха, колбы-приемники отделяют от колбы с продуктом, содержимое приемника и промывные воды (по 5 мл воды на колбу) сливают в стакан емкостью 100 мл. Дальнейшие операции и расчет производятся, как описано выше, при определении общей сернистой кислоты арбитражным методом.

С рядом других методов можно познакомиться по обзору Сабурова методов определения сернистой кислоты в пищевых продуктах («Методы исследования пищевых и вкусовых средств», вып. 1, 1933, стр. 60).

### ОТКРЫТИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

Бензойной кислотой ( $C_6H_5COOH$ ) или ее натриевой солью (лучше растворима) консервируют большей частью фруктово-ягодные продукты и полуфабрикаты, фруктовые и ягодные пюре, соки и т. п. Из продуктов животного происхождения бензойную кислоту или ее соль иногда содержат маргарин, мясной фарш, колбасы и некоторые виды мясных и рыбных консервов.

У нас присутствие бензойной кислоты разрешено только в мармеладе и пастиле в количестве не больше 0,07%; для ягодных и плодовых полуфабрикатов допускается содержание бензойнокислого натрия в количестве не свыше 0,1%; разрешается его присутствие и в рыбных презервах. В прочих видах пищевых продуктов, в частности в консервах, присутствие бензойной кислоты и бензойнокислого натрия недопустимо. Методы определения основаны на предварительном выделении бензойной кислоты из продукта и последующем определении ее.

### Качественное открытие бензойной кислоты

Первый способ. Вытяжку из мясных продуктов получают при растирании 20 г измельченного мяса с 1 г  $CaCO_3$  и с 175 мл воды; полученную смесь переносят количественно в мерную колбу на 200—250 мл, слабо подщелачивают натриевой щелочью и нагревают в течение 10—15 мин на кипящей бане; после охлаждения прибавляют, взбалтывая каждый раз, по 1 мл  $K_3[Fe(CN)_6]$  (150 г на 1 л) и сернокислого цинка (300 г на 1 л).

При количественном определении уровень содержимого доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют (раствор А). 100 мл полученного фильтрата помещают в делительную воронку, подкисляют 1 мл серной кислоты (1 часть кислоты плюс 3 части воды), прибавляют 50 мл эфира и взбалтывают. После удаления водного слоя эфирную вытяжку дважды взбалтывают, каждый раз с 5 мл

воды, и часть вытяжки помещают в фарфоровую чашку, а другую разливают по пробиркам.

Раствор в чашке выпаривают досуха и к сухому остатку прибавляют несколько капель крепкого раствора уксуснокислого натрия и несколько капель раствора хлорного железа.

В присутствии бензойной кислоты получается коричневый осадок, если же прибавить раствор  $\text{CuSO}_4$ , то осадок будет яркого светлого-голубого цвета.

Второй способ. Находящийся в пробирке раствор выпаривают, к остатку прибавляют 1 мл раствора нитрата калия в концентрированной серной кислоте (10 г  $\text{KNO}_3$  в 100 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). После повторного охлаждения приливают 2 мл раствора гидроксил-амина (2 г  $\text{NH}_2\text{OH}$  в 100 мл воды) и подщелачивают среду 10 мл аммиака (15%-ный раствор). Пробирку встряхивают, нагревают ее в течение 5 мин в воде при температуре  $60^\circ\text{C}$  и сейчас же охлаждают. В присутствии бензойной кислоты и ее солей получается красное окрашивание.

### Количественное определение бензойной кислоты

Из водной вытяжки консервов осаждают белковые вещества растворами сульфата цинка и железистосинеродистого калия и экстрагируют хлороформом бензойную кислоту, количество которой определяют титрованием щелочью по ГОСТу.

Навеску продукта в 100—150 г переводят дистиллированной водой в мерную колбу емкостью 500 мл, прибавляют туда 10%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции (на лакмус), 10 мл 15%-ного раствора железистосинеродистого калия, 12 мл 30%-ного раствора сернокислого цинка и после энергичного взбалтывания доводят водой до метки и перемешивают. Через 5 мин вытяжку фильтруют и 100—200 мл фильтрата переводят количественно в делительную воронку, нейтрализуют 10%-ной соляной кислотой и добавляют еще 5 мл этой же кислоты.

Жидкость экстрагируют 4 раза хлороформом через 15—20 мин, применяя для 200 мл фильтрата последовательно 70, 50, 40 и 30 мл хлороформа, а для меньших количеств фильтрата пропорционально меньшие количества хлороформа. Отделившийся хлороформенный слой сливают; если при этом был захвачен водный слой, хлороформенную вытяжку промывают два раза дистиллированной водой по 5 мл.

В целях экономии хлороформа можно  $\frac{3}{4}$  его объема отогнать на водяной бане при температуре около  $65^\circ\text{C}$ , а остаток из колбы перевести в фарфоровую чашку, смыть колбу несколькими миллилитрами хлороформа в ту же чашку, и выпарить его досуха при температуре около  $40$ — $50^\circ\text{C}$ . Вся работа с хлороформом должна производиться в вытяжном шкафу.

Остаток бензойной кислоты в чашке растворяют в 30—50 мл 95%-ного нейтрального по фенолфталеину этилового спирта, при-

бавляют  $\frac{1}{4}$  часть по объему воды, 2 капли фенолфталеина и титруют 0,05 н. едким натром, титр которого установлен по химически чистой бензойной кислоте; 1 мл 0,05 н. едкого натра соответствует 0,0061 г бензойной кислоты или 0,0071 г бензойнокислого натрия. Расчет производят обычным путем.

## ОТКРЫТИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Для определения салициловой кислоты существует ряд качественных реакций и имеется несколько количественных методов (весовой, объемный и колориметрический), причем определению предшествует выделение салициловой кислоты из исследуемого продукта).

### Качественное определение салициловой кислоты

Вытяжку готовят настаиванием и нагреванием в течение часа на кипящей водяной бане измельченного материала (50 г с 200 мл 1%-ного раствора соды). После охлаждения раствор подкисляют разбавленной серной кислотой и в делительной воронке извлекают салициловую кислоту смесью равных объемов петролейного и этилового эфиров. Эфирную вытяжку выпаривают досуха, остаток обрабатывают небольшим количеством воды и проводят следующие испытания:

1) испытуемым раствором смачивают полоску фильтровальной бумаги, заранее пропитанную раствором хлорного железа, и высушивают. В присутствии салициловой кислоты получается фиолетовое окрашивание, не исчезающее от этилового спирта. Каплю хлорного железа можно прибавить непосредственно к испытуемому раствору;

2) к водному раствору прибавляют бромную воду и получают белый осадок  $C_6H_5Br_3ONCOOH$  (трибромсалициловой кислоты);

3) при обработке на водяной бане сухого остатка от эфирной вытяжки метиловым спиртом и концентрированной серной кислотой появляется характерный запах метилового эфира салициловой кислоты:



### Количественное определение салициловой кислоты

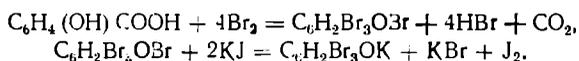
Фиолетовое окрашивание, получающееся при реакции с хлорным железом, можно использовать и для колориметрического определения, сравнивая полученную окраску и окраску стандартных растворов (к которым прибавлено равное количество хлорного железа) с известным содержанием салициловой кислоты.

Этот метод обычно применяется, если салициловой кислоты меньше 2 мг.

Достаточно точные результаты получаются в том случае, если после удаления растворителя полученную салициловую кислоту непосредственно высушить и взвесить. Пользуясь весовым методом, необходимо помнить, что салициловая кислота уже при 80° С начинает возгоняться.

**Объемный метод.** Он основан на свойстве салициловой кислоты давать с избытком брома при выделении CO<sub>2</sub> трехбромистый бромфенол (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>OBr), который при взаимодействии с йодистым калием образует трехбромистый фенол (точнее фенолят) и свободный йод.

Реакция происходит следующим образом:



Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия. При вычислении количества салициловой кислоты исходят из того, что согласно уравнению, на одну молекулу салициловой кислоты затрачивается шесть атомов галогена.

Техника определения. 50 г испытуемой пробы подкисляют 5 мл разбавленной фосфорной кислоты и взбалтывают 4 раза с равными количествами смеси свежеперегнанного низкокипящего петролейного эфира (3 части) и хлороформа (2 части).

Все вытяжки соединяют и затем отделяют салициловую кислоту от растворителя при помощи подщелоченной едким натром воды. Этот щелочной раствор постепенно вливают в колбу с пригтертой пробкой, где находится избыток (60—100 мл) бромной жидкости (2,8 г KBrO<sub>3</sub> и 10 г KBr в 1 л), доведенный дистиллированной водой до объема в 300 мл, и 30 мл разбавленной соляной кислоты.

Хорошие результаты получаются, когда раствор салициловой кислоты приблизительно 1% ный, а брома имеется в 1,5—2 раза больше необходимого по реакции количества.

Колбу с выившим белым осадком оставляют стоять на 5—10 мин при периодическом взбалтывании и прибавляют 30—40 мл 10%-ного раствора йодистого калия. Выделившийся йод через 5 мин титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, причем под конец титрования прибавляют крахмальный раствор.

Одновременно производят слепой опыт с 20 мл бромной жидкости, 20 мл разбавленной соляной кислоты и 2 г йодистого калия. Количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование выделившегося йода, перечисляют на объем бромной жидкости, взятый для анализа испытуемой пробы. Разность между вычисленным количеством тиосульфата натрия и количеством его, затраченным на анализ продукта, указывает на объем тиосульфата натрия, соответствующий салициловой кислоте.

1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия (или бромата) соответствует 2,3 мг салициловой кислоты.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ И БУРЫ

Из золы продукта борсодержащие соединения извлекают водой в присутствии серной кислоты; в полученной вытяжке борную кислоту определяют титрованием щелочью в присутствии глицерина, маннита или инвертированного сахара.

Слабо диссоциированная борная кислота дает с многоатомными спиртами комплексные, но хорошо диссоциирующие соединения, которые количественно быстро титруются в присутствии фенолфталеина.

Навеску продукта в 25 г перемешивают с 4 мл 1 н. раствора едкого натра в фарфоровой чашке, высушивают и озоляют.

Золу размешивают с 5 мл дистиллированной воды и 5 мл 1 н. серной кислоты, добавляют через 3—5 мин 15 мл горячей воды, перемешивают и фильтруют через небольшой фильтр диаметром 7 см в коническую колбу емкостью 100—150 мл. Чашку с золой и фильтр промывают 3 раза небольшими количествами горячей дистиллированной воды.

Фильтрат нагревают до кипения для удаления углекислого газа (так как он понижает точность титрования) и после охлаждения точно нейтрализуют 1 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина (3 капли 1%-ного раствора) до слабо-розового цвета.

К нейтрализованному раствору прибавляют 25 мл нейтрального глицерина или 1—2 г маннита (можно также пользоваться 1—2 мл раствора нейтрализованного 60%-ного инвертного сахара) и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до появления розового окрашивания; затем в колбу прибавляют еще 10 мл глицерина, 0,5 г маннита, 0,5 мл инвертного сахара.

Если жидкость обесцветится, ее вновь титруют до розового окрашивания и так повторяют до тех пор, пока окраска в колбе после добавки глицерина или сахара не будет исчезать.

Необходимо отметить, что присутствие в растворе карбонатов, фосфатов, аммиака, солей оксикислот уменьшает точность анализа. При расчете учитывают все количество миллилитров едкого натра, пошедшего на реакцию до получения стойкого розового окрашивания.

Борсодержащие соединения  $x$  в мг на 1 кг продукта в пересчете на буру ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) определяют по формуле:

$$x = \frac{V \cdot K \cdot 9,5 \cdot 1000}{g}$$

где:  $V$  — количество 0,1 н. раствора едкого натра, пошедшее на титрование;

$K$  — поправочный коэффициент для щелочи;

$g$  — навеска продукта в г;

9,5 — титр 0,1 н. раствора буры в мг.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕСТИ, ТАРЫ,  
РЕЗИНОВЫХ КОЛЕЦ И ПАСТЫ**

Для расфасовки консервов большое распространение получили различные виды стеклянной тары, однако наряду с этим широко используется тара из белой луженой жести. Для некоторых видов консервов может применяться лакированная черная жесьть. Высокое качество жести является важным фактором для получения полноценных консервов и удлинения сроков их хранения. От качества жести зависит степень коррозии ее поверхности под влиянием помещенного в жестяную тару продукта, что, в свою очередь, вызывает изменения в консервированных продуктах. Ввиду этого техническое, механическое и химическое исследования жести, применяемой для изготовления консервной тары, являются обязательными. По данным такого исследования устанавливается стандартная марка, номер жести или выносится заключение о ее непригодности для изготовления консервной тары; при приемке готовой тары необходимо также проверить соответствие ее стандартным показателям.

При техническом испытании измеряют толщину листов, обмеривают листы и осматривают их для установления характера поверхности, наличия на ней трещин, наплывов олова, темных и ржавых пятен, обнаженных от олова точек и пр.

Толщину листов измеряют микрометром (перед измерением следует проверять его нулевую точку) с точностью до 0,01 мм. По стандарту измерения следует производить не по кромке листа, а в четырех точках по середине листа на расстоянии от кромки не менее 15 мм.

В результатах отдельных измерений толщины одного и того же листа допускаются колебания в пределах  $\pm 0,05$  мм. Из полученных данных о толщине жести в различных точках выводится средняя толщина листа. В зависимости от назначения жести и размеров тары отбираются разные номера стандартной жести, толщина которой колеблется обычно от 0,24 до 0,34 мм, но не должна выходить за пределы, указанные в стандарте для данного номера жести. Использование жести нестандартной толщины может привести к деформации банок или негерметичности их упаковки и, следовательно, к получению нестерильного продукта. Для

различных марок жести стандартом устанавливаются предельная толщина и допускаемые отклонения.

Размеры листов (обмер по длине и ширине) также должны соответствовать стандартным требованиям, так как заметные отклонения от допускаемых норм приводят к повышению брака и отходов жести.

При наружном осмотре жести устанавливают недостатки ее глянцевиной поверхности и формы листа (в ГОСТе подробно приведены допускаемые для консервной жести недочеты). Особое внимание при этом исследовании и нужно уделить выявлению дефектов, указывающих на нарушение поверхностного слоя полуды (черные точки, царапины и пр.). Такие дефекты усиливают коррозию, так как скорость разъедания жести (железа и олова) повышается с увеличением поверхности не покрытого оловом железа. При благоприятных для коррозии условиях находящиеся в таре из такой жести консервы могут дать значительный процент химического бомбажа банок или коррозия может даже привести к прободению жести.

Белая жесь, подлежащая лакировке, должна удовлетворять специальным требованиям ГОСТа и, кроме того, не иметь желтых налетов и точек. Жесь для консервной тары и крышек СКО можно лакировать с одной или двух сторон лаком 41-Т или 41-Т (В-1).

Для консервов, богатых белковыми веществами (мясные, рыбные и др.), нужно применять тару и крышки СКО, покрытые белковоустойчивыми эмалями Э-41-Т, Э-41-Т (В-1). В зависимости от вида консервов применяют одно- или двухразовое покрытие внутренней поверхности жести лаком или эмалью. С наружной стороны белую жесь можно покрывать лаком ЯК-1. Лаки должны отвечать ТУ, в частности иметь определенную вязкость.

### МЕХАНИЧЕСКОЕ ИСПЫТАНИЕ ЖЕСТИ

Механическое испытание жести сводится к проверке ее эластичности и прочности, необходимых для хорошей штамповки и получения герметичной тары при закатке и лайке. Такое исследование лучше всего производить пробой на выдавливание при помощи специального прибора (рис. 55) Эриксона с измерением глубины лунки. Для исследования полоску жести зажимают между двумя поверхностями прибора, причем обе поверхности имеют просвет на одном и том же месте. Зажатый образец жести подвергают в направлении просвета прибора постепенно увеличивающемуся давлению прижимаемого стержня, в результате чего на жести образуется выпуклость.

Усиление давящей силы приводит к увеличению выпуклости и в конечном итоге — к разрыву жести. По имеющимся в приборе делениям устанавливают с точностью до 0,01 мм глубину лунки, образовавшейся в момент разрыва. Определив на этом же при-

боре толщину жести, находят по специальному графику соответствие прочности исследуемого образца, выраженной в единицах, измеряющих глубину лунки, данной толщине жести. Вместо графика для определения прочности белой жести можно пользоваться стандартными показателями глубины лунки для различных номеров жести:

номер жести . . . . .	25	28	32	36	40
глубина лунки в мм	5,5	5,7	6,0	6,5	6,7

Для пробы на этом приборе берут полоски жести шириной 70 мм, причем от каждого листа в продольном или поперечном направлении вырезают три полоски и на каждой выдавливают

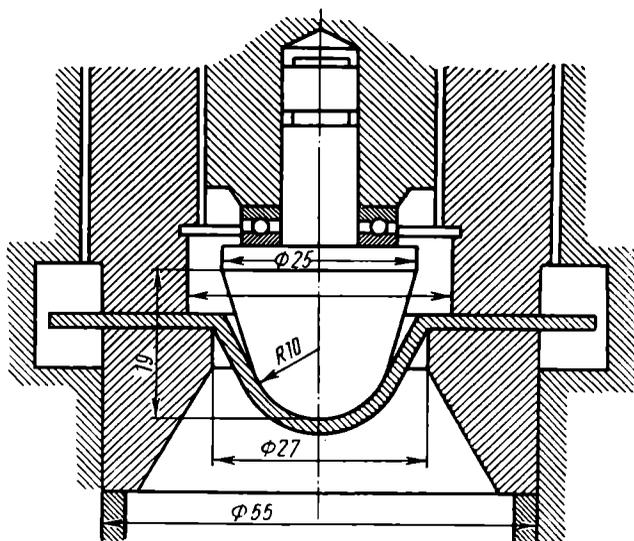


Рис. 55. Прибор Эриксона.

по шесть лунок. Среднеарифметическое из результатов произведенных испытаний указывает на глубину вдавливания образца.

Испытание прочности белой жести производят пробой на многократный изгиб. Жесть должна без появления каких-либо признаков надлома или отслоения олова выдерживать шестикратный загиб и разгиб на  $90^\circ$  в тисках вокруг губок радиусом 1,5 мм.

Сергер рекомендует для испытания на хрупкость брать полоску жести длиной 10 см и шириной 2 см, сгибать ее складкой и сплющивать железным молотком на железном станке, затем складку разгибать, снова сплющивать молотком и снова разгибать. Такую операцию повторяют четыре раза и хрупкость обозначают числами от 4 до 0, в зависимости от результатов испытания. При полном

отсутствии излома после четырехразового изгиба хрупкость обозначают 0, при появлении излома после четырехразового изгиба — I и т. д. Если материал удовлетворяет результатам технического и механического исследования жести, то вопрос о пригодности ее для приготовления консервной тары решается по данным химического анализа — определение количества полуды, свинца в полуде и пористости жести.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПОЛУДЫ

Количество полуды на  $200 \text{ см}^2$  отлуженной поверхности или на  $100 \text{ см}^2$  листа (полуда с обеих сторон) должна составлять для жести 1-го класса  $0,40\text{—}0,46 \text{ г}$ , 2-го класса —  $0,30\text{—}0,39 \text{ г}$  и 3-го класса —  $0,25\text{—}0,29$ .

Все методы определения полуды сводятся либо к определению общего количества полуды, либо к количественному определению одного олова. Так как количество примесей в олове для полуды не должно превышать  $0,14\%$ , то результаты анализа по этим двум методам практически одинаковы.

Наиболее точно количество полуды можно установить, определив количество олова весовым путем, однако все модификации этого метода длительны, а потому в производственных лабораториях они не применяются.

В условиях контроля производства можно применять методы определения общего количества полуды и йодометрический метод определения олова после его растворения в соляной кислоте.

При определении общего количества полуды из листа по диагонали вырезают пять пластинок размером  $50 \times 50 \text{ мм}$ , причем в углах листа пластинки вырезают на расстоянии не менее  $15 \text{ мм}$  от краев. Пластинки промывают бензином, затем спиртом и эфиром, высушивают и после охлаждения взвешивают на аналитических весах. Затем пластинки по одной опускают в фарфоровую чашечку емкостью  $100 \text{ мл}$  или в стакан емкостью  $150\text{—}200 \text{ мл}$  с  $10\%$ -ным раствором едкого натра так, чтобы жидкость покрывала пластинки. Далее раствор нагревают и при нагревании добавляют небольшими порциями перекись натрия<sup>1</sup> из расчета  $1 \text{ г}$  на каждые  $20 \text{ г}$  жести; помешивают при нагревании стеклянной палочкой, а когда бурная реакция прекратится, добавляют еще  $1 \text{ г}$  перекиси натрия и продолжают нагревание до прекращения выделения пузырьков кислорода. Если при этом поверхность жести остается глянцевитой, то есть не вся полуда растворится, то прибавляют еще некоторое количество (последовательно по  $1 \text{ г}$ ) перекиси натрия и вновь нагревают. После растворения всей полуды пластинки жести вынимают, тщательно промывают водой, затем спиртом и эфиром, высушивают и после охлаждения вновь взве-

<sup>1</sup> Муссерский предложил заменить перекись натрия пергидролем или  $3\%$ -ным раствором перекиси водорода в щелочной среде (Лабораторная практика, 1932)

шивают. Разность между первым и вторым взвешиваниями указывает на количество растворившейся полуды. Это количество пересчитывается на 200 см<sup>2</sup> облуженной поверхности жести. Определение продолжается 20—30 мин. Недостаток описанного метода заключается в получении повышенных показателей для полуды вследствие растворения железа.

Проведенная в нашей лаборатории проверка этого метода показала, что при достаточно быстрой работе и отсутствии большого избытка перекиси натрия почти нет расхождений между результатами анализа по этому методу и точному весовому.

Для снятия оловянного покрытия пользуются также раствором 20 г Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 1 л соляной кислоты (удельный вес 1,146). При погружении в этот раствор обезжиренных и взвешенных образцов жести происходит выделение водорода, которое обычно прекращается уже через минуту. При этом методе часть железа в виде Sn<sub>2</sub>Fe переходит в раствор, что влияет на точность анализа. Для снятия олова можно применять также щелочной раствор висмута.

В последнее время начинают применять плюмбитный метод определения полуды. Он основан на растворении полуды в щелочном растворе ацетата свинца. Для этого готовят растворы ацетата свинца (80 г в 1 л) и едкого натра (135 г в 1 л). Указанные растворы готовят отдельно и затем раствор ацетата свинца небольшими порциями приливают к раствору щелочи при сильном взбалтывании сначала на холоду, а затем при нагревании, до полного растворения осадка и мути.

Образец жести обезжиривают, промывают водой, высушивают, взвешивают, погружают в горячий раствор плюмбита и выдерживают в нем при кипении в течение 2—4 мин. Затем образец вынимают, промывают водой и осматривают. Если на пластинке остается полуда, то ее повторно обрабатывают в растворе плюмбита до полного снятия полуды. После полного растворения олова пластинку тщательно промывают водой, высушивают и взвешивают.

Перспективным физическим методом является метод с использованием рентгеновских лучей, которые, проходя через слой олова, отражаются от поверхности промежуточного слоя соединений FeSn<sub>2</sub>. Интенсивность отражения при данном угле отражения зависит от толщины оловянного слоя.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ПОЛУДЕ

Наряду с определением количества полуды для решения вопроса о стандартности жести необходимо установить содержание в полуде свинца, количество которого не должно превышать 0,04%. Сущность методики заключается в предварительном отделении свинца от других металлов и в дальнейшем определении его либо весовым путем в виде сульфата свинца, либо колориметрически в виде сернистого свинца.

Навеску полуды соскабливают с подогретой на небольшом пламени жестяной пластинки заостренным никелевым шпателем. При исследовании консервных банок целесообразно перед взятием пробы тщательно рассмотреть поверхность жести через лупу, при этом на жести могут быть обнаружены случайные, не характеризующие всей партии коробок наплывы припоя. Определение свинца в таком образце жести покажет чрезмерное количество его и несоответствие жести стандартным требованиям. Такое заключение будет необоснованным.

### Стандартный метод

20 г снятой полуды растворяют в соляной кислоте и свинец осаждают в виде сульфида. Полученный сульфид свинца растворяют в азотной кислоте и определяют свинец электролитически или весовым методом в виде сульфата.

Для весового определения свинца предложен также метод, по которому сульфат свинца выделяют из раствора полуды, полученного действием на нее щелочным раствором перекиси натрия. Условия получения раствора полуды должны быть аналогичны условиям при определении ее количества. При применении стандартного метода большая навеска затрудняет исследование.

### Объемный метод

Объемные методы определения свинца (йодометрический, хроматный) также малопригодны для определения крайне незначительных количеств свинца в полуде жести; эти методы применяются для анализа полуды котлов или припоя. Ниже приводим описание одного из объемных методов — йодометрического [88]

Техника определения. 10—40 г сплава в стружках или соскоба с полуды обливают в фарфоровой чашечке смесью, состоящей из 2 мл  $\text{HCl}$  (удельный вес 1,19) и 1 мл  $\text{HNO}_3$  (удельный вес 1,4), прикрывают часовым стеклом, затем нагревают и выпаривают досуха.

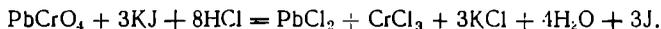
Смесь, состоящую из хлористого олова и хлористого свинца, извлекают горячей водой, сливая в колбочку. Чашку несколько раз тщательно ополаскивают небольшими порциями горячей воды при помощи стеклянной палочки с резиновым наконечником и жидкость сливают в ту же колбочку, доводя объем в ней до 25 мл. Хлористый свинец переходит в раствор. Для удаления последних следов свободных минеральных кислот прибавляют 1 мл 10%-ного уксуснокислого натрия и затем 10 мл раствора двуххромовокислого калия (13,64 г в 1 л воды). После перемешивания колбочку нагревают на небольшом пламени до кипения и кипятят 5 мин после появления первых пузырьков.

Эта операция ускоряет кристаллизацию  $\text{PbCrO}_4$  и дает возможность тотчас же фильтровать раствор, а не оставлять его для

осаждения до следующего дня. На большом количестве параллельных опытов как с кипячением раствора, так и с медленной кристаллизацией получены совершенно сходные результаты.

После кипячения раствор фильтруют через гладкий фильтр. Последний часто содержит незначительное количество железа, от которого можно освободиться, профильтровав сначала немного 25%-ной HCl и промыв потом фильтр горячей водой.

Фильтр с осадком промывают три раза холодной водой, причем каждый раз ей дают стечь с осадка и только тогда доливают до краев водой. Затем, подставив под воронку колбочку, в которой производилось осаждение, обливают фильтр 12,5%-ной HCl и промывают горячей водой, пока весь хромовокислый свинец не перейдет в раствор и не соберется около 50 мл фильтрата. После охлаждения к раствору прибавляют 5 мл 29%-ной HCl и 10 мл 1%-ного раствора йодистого калия. Выделившийся йод титруют 0,01 н. тиосульфатом натрия при индикаторе крахмале. Реакция протекает по уравнению:



1 мл 0,01 н. тиосульфата натрия соответствует 0,691 мг свинца.

При больших количествах железа вначале поступают точно так же, как и при его отсутствии; прибавив к полуде смесь соляной и азотной кислоты, содержимое выпаривают досуха, смесь солей извлекают водой и прибавляют к раствору 5 капель HCl (удельный вес 1,19); количество же прибавляемого уксуснокислого натрия необходимо увеличить до 8—10 мл для полного осаждения железа, в чем можно убедиться по окончательному обесцвечиванию жидкости. Жидкость перемешивают и нагревают до кипения. Выпавший осадок отфильтровывают через обычный фильтр, промывают два-три раза горячей водой и к свободному от железа фильтрату прибавляют 10 мл двуххромовокислого калия и обрабатывают, как указано выше.

*Пример.* Навеска составляет 35 г; на титрование пошло 2,3 мл 0,01 н. тиосульфата натрия (поправочный коэффициент 0,98).

$$x = \frac{2,3 \cdot 0,98 \cdot 0,691 \cdot 100}{35} = 4,45\% \text{ Pb.}$$

### Колориметрический метод

По этому методу навеску полуды в 0,1 г (соскабливают осторожно, не задевая железа) помещают на большое часовое стекло на кипящей водяной бане, обрабатывают 3 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают. Такую обработку и выпаривание повторяют три раза, после чего к сухому остатку прибавляют 10 мл воды и перемешивают стеклянной палочкой; затем часовое стекло с содержимым оставляют в течение 10 мин на теплой водяной бане.

Полученный раствор азотнокислого свинца отфильтровывают от выпавшего  $\text{SnO}_2$  в мерную колбу емкостью 100 мл; фильтр и часовое стекло промывают водой до тех пор, пока колба не наполнится до метки. Затем колбу закрывают и раствор хорошо взбалтывают; 10 мл этого раствора вливают в пробирку (высота 15 мл, диаметр 1,5 см) и приливают туда же 10 мл свежеприготовленной сероводородной воды. Полученную окраску сульфида свинца сравнивают с окраской типовых растворов (свежеприготовленных), образуемых в таких же пробирках приливанием по каплям раствора азотнокислого свинца (0,16 г нитрата или 0,1 г свинца на 1000 мл) к смеси 10 мл воды и 10 мл сероводородной воды.

После образования соответствующей исследуемому раствору окраски производят расчет, причем объем азотнокислого свинца определяют либо числом капель и установленным объемом одной капли, либо непосредственным отсчетом при пользовании микробюреткой (или пипеткой).

*Пример.* Окраска исследуемого раствора (0,1 г полуды) соответствует пробирке с 6 каплями раствора азотнокислого свинца. При объеме 1 капли в 0,05 мл объем 6 капель будет составлять 0,30 мл, или 0,00003 г свинца. Процентное содержание свинца будет  $0,00003 \cdot 10 \cdot 100$ , то есть 0,03%.

Неточность описанного метода вызывается прежде всего тем, что образующаяся *m*-оловянная кислота адсорбирует часть свинца, который не переходит в испытуемый фильтрат.

Величина адсорбции свинца возрастает по мере уменьшения его процентного содержания по отношению к содержанию олова. Следовательно, если сплавы содержат большое количество олова и незначительное количество свинца (например, полуда жести), то не следует применять способ растворения их в одной азотной кислоте. Этот метод дает погрешность в сторону увеличения, так как всегда присутствующая в жести медь образует, аналогично свинцу, сульфид меди. Определению свинца мешает также присутствие в соскобах полуды частиц железа.

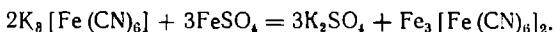
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ЖЕСТИ

К числу дефектов, не обнаруживающихся при техническом исследовании, относятся мельчайшие точки железа, оставшиеся необлуженными. Количество таких точек (пористость) можно определять химически при помощи железосинеродистого калия.

Показатель этот, однако, при установлении качества жести, имеет условный характер, ибо коррозия зависит не только от числа пор, но в большей степени от их диаметра, шероховатости дна пор, состояния оловянного покрытия вблизи пор, характера поверхностных пленок на жести и других причин.

Для анализа из листа жести или банок вырезают пластинки размером  $9 \times 12$  см, которые промывают от загрязнений теплой водой с мылом, затем спиртом и эфиром и помещают на минуту в

5%-ный раствор серной кислоты. Вынутые пластинки тщательно ополаскивают водой, кладут в плоские чашки (лучше всего в чашки Петри) и обливают теплым раствором из 7,5 г желатина, 2,5 г глицерина и 1 г красной кровяной соли в 100 мл воды. В таком состоянии пластинки оставляют на 2—4 ч (Розанова рекомендует 3—4 ч, Мусерский — лишь 1,5 ч), а затем невооруженным глазом при помощи стеклянной пластинки размером 24 см<sup>2</sup> отсчитывают число синих точек турнбулевой сини, образовавшейся по такому уравнению:



Пластинку откладывают и отсчеты производят несколько раз в разных местах жести и затем вычисляют среднюю величину пористости. При наличии в среднем до 3 точек жесть считается нормальной, при наличии от 4 до 12 точек — среднепористой и при большем количестве точек и синих полос — сильно пористой.

**Определение пористости жести по методу Дукельского.** Пластинку жести размером 10×10 см промывают мылом и теплой водой, затем бензолом или газOLIном и просушивают в течение 15 мин при 130—150° С. На подготовленную пластинку жести накатывают фотографическим валиком фильтровальную мелкозернистую бумагу, пропитанную специальным реактивом (этот реактив состоит из 0,1 г красной кровяной соли и 2 г желатина, растворенных при нагревании в 120 мл воды). Через час бумажку снимают с жестяной пластинки, промывают сначала водой в кристаллизаторе, воду потом меняют и бумажку оставляют в кристаллизаторе с водой на 12 ч. Затем промывают еще раз бумажку накатывают валиком на стекло, равномерно посыпанное тальком, до тех пор, пока бумажка не просохнет. Промытая от остатков желатина, высохшая бумажка сама отстает от стекла. Пористость определяют подсчетом пятнышек, зафиксированных на бумажке.

В специальной литературе приводятся также другие методы определения пористости и более точные методы определения качества оловянного покрытия и коррозионной устойчивости жести [20].

**Испытание лаковой пленки на луженой жести.** Для проверки химической стойкости пластинки размером 70×100 мм кипятят в стандартных растворах: дистиллированной воде, 3%-ном водянном растворе поваренной соли, 3%-ной уксусной кислоте, 2%-ной виннокаменной кислоте, 3%-ном растворе желатина (белок), 5%-ном растворе сахарозы, 1%-ном растворе поваренной соли и 0,2%-ного сернистого натрия. Аналогично определяют химическую стойкость лакированной пленки на черной жести в подсолнечном масле при 120° С. После 2-часового кипячения в каждом из этих растворов пластинки жести, покрытой масляными лаками (марки № 41-Т/В1, № 50 и др.), не должны иметь нарушений покрытия (трещин, пузырьков, отслоений). При испытании между пластинками должен быть зазор 4—6 мм (для этого их углы загибают), что обеспечит

свободный доступ раствора ко всей поверхности пластинок. Испытания лучше всего проводить в сосудах с обратными холодильниками, чтобы обеспечить постоянную концентрацию растворов. Можно также кипячение производить в стаканах, покрытых фарфоровыми чашками с холодной водой.

Помимо химических, проверяют физико-механические свойства лакированной жести на эластичность, прилипаемость лакового покрытия и его прочность. Первые два определения производят на приборе Эриксона. При определении прилипаемости пластинку расчерчивают бритвенным лезвием до металла и выдавливают лунку так, чтобы ее центр пришелся на точку пересечения нанесенных рисок. Глубина лунки, при которой наблюдается отслаивание лака от жести, является мерой его применяемости, эластичность и применяемость жести I сорта должна для номеров 25, 28, 32, 36 находиться соответственно в пределах 6,0; 6,2; 6,4; 6,4 мм.

Испытание на прочность производят определением силы удара на приборе ГИПИ-4 [20].

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСЕРВНЫХ ЖЕСТЯНЫХ БАНОК

Консервные жестяные банки должны соответствовать всем требованиям ГОСТа. Важнейшим фактором, обуславливающим возможность длительного хранения консервов, является герметичность тары.

Все методы заводской (массовой) и лабораторной проверок пустой и заполненной продуктом жестяной тары на герметичность основаны на образовании разности между давлением внутри и вне банки. Пустую тару проверяют на специальных машинах — тестерах — при давлении воздуха до 1 атм или на других ручных испытательных машинах, а наполненные и закатанные банки испытывают на водяных аппаратах.

Необходимо также проводить предварительную проверку герметичности прифальцовки нижнего донца и запайки бокового шва, так как это испытание дает возможность значительно уменьшить брак готовых продуктов; кроме того, при испытании уже заполненных консервированным продуктом и закатанных банок иногда можно не обнаружить действительной негерметичности тары вследствие образования временной герметичности фальца при помощи внутреннего содержимого консервов.

Лабораторное испытание герметичности пустых и наполненных жестяных банок удобно проводить на аппарате Бомбаго (рис. 56, а и б). Он состоит из стеклянного сосуда с пришлифованной крышкой, в которой имеется кран для впуска и выпуска воздуха и вакуумметр. Кран соединяется с небольшим электрическим вакуум-насосом для выкачивания воздуха из аппарата. К внутренней стороне крышки приклеена резиновая пластинка диаметром несколько меньшим, чем сама крышка.

При испытании пустой тары стеклянную крышку прибора снимают и ставят в имеющийся штатив. Испытуемую банку прижимают к резиновой пластинке так, чтобы находящееся в центре крышки отверстие покрывалось коробкой. Затем при помощи электродвигателя приводят в действие насос, отсасывающий из банки воздух до образования вакуума в 50 см рт. ст. (остаточное давление 26 см рт. ст.), так как при большем разрежении жестяная

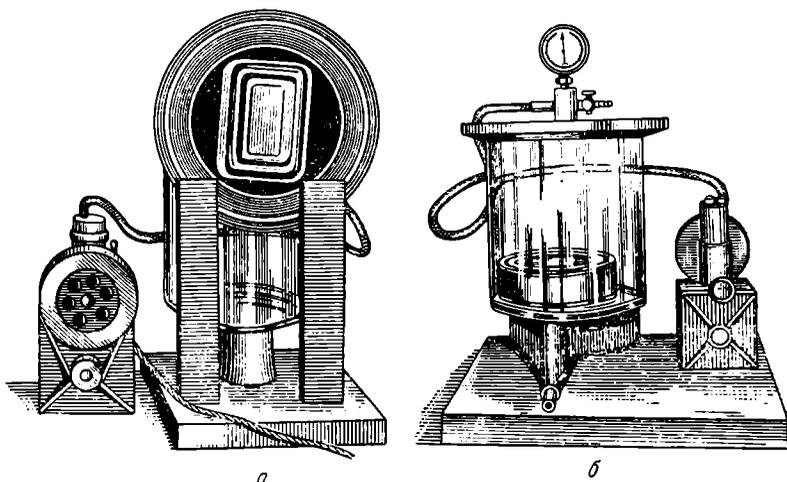


Рис. 56. Прибор Бомбаго.

банка деформируется. Если после остановки электродвигателя показание вакуумметра не изменяется, то банка герметична; уменьшение вакуума указывает на возможную негерметичность. Однако категорически судить о негерметичности нельзя, так как воздух может проникнуть в банку вследствие неплотно пригнанных частей аппарата; поэтому банку после образования в ней вакуума лучше погрузить в ярко окрашенный раствор, например спиртовой раствор фуксина, и через некоторое время после уравнивания давления внутри и снаружи банки (открывают кран) снять банку с резиновой пластинки и установить наличие или отсутствие окраски на внутренней поверхности фальца. Этим способом удается также установить место негерметичности фальца.

Более точно испытание можно провести следующим образом. Внутренние швы банки (между корпусом и дном) смазывают крахмальным клейстером, к которому примешан спиртовой раствор фенолфталеина, а затем уже присасывают банку к резиновой пластинке. После этого в сосуд вливают немного концентрированного раствора аммиака и накрывают его крышкой с присосанной банкой. Если банка негерметична, фенолфталеин окрашивает точки,

через которые проникает аммиак. Для точности результатов необходимо устранить всякую возможность проникновения в банку аммиака (помимо негерметичности фальца) при впуске воздуха.

Гораздо проще на аппарате Бомбаго можно испытывать наполненные и закатанные банки. Для этой цели исследуемую банку помещают на дно сосуда, наполненного прокипяченной в течение 15 мин и охлажденной водой; сосуд затем закрывают крышкой. Работой насоса в аппарате создают разрежение, и, если банка негерметична, из нее выделяется пузырьками воздух.

Аппарат Бомбаго может быть заменен эксикатором с краном и водоструйным или каким-нибудь другим насосом.

Герметичность закатанных банок можно определять при помощи горячей воды. Испытуемую банку погружают на 5—7 мин в горячую воду, взятую в таком количестве, чтобы после погружения температура воды составляла около 85° С, при этом воздух внутри банки нагревается, давление его становится выше атмосферного, и если банка негерметична, то вследствие разности давления в жидкости появятся пузырьки воздуха. Чтобы пузырьки были лучше видны, воду подкрашивают, например метиленовым синим.

При указанной выше температуре, устанавливающейся на некоторое время в банке, избыточное давление бывает различно и зависит от видов консервов: для мясных — около 0,75, для рыбных — около 0,25 и для овощных — около 0,5 атм. Важно установить такую разность давления, какая получается во время стерилизации.

Следует отметить, что при этом способе, как и в аппарате Бомбаго, возможны случаи появления пузырьков воздуха из герметичных банок. Это объясняется тем, что при закатке коробок нередко в наружной части фальца остается узкая полость с воздухом, который при нагревании выделяется и создает ложное впечатление о негерметичности. Кроме того, растворенный в горячей воде воздух оседает в виде пузырьков на коробке, особенно на шероховатостях под дном, отчего также получаются неточные результаты испытания; поэтому для определения рекомендуется использовать прокипяченную воду.

Для получения более надежных результатов целесообразно создать большую разность давлений; этого можно достигнуть применением вместо воды солевого раствора или прозрачного, прогретого до 200° С масла. К тому же в таких жидкостях содержится значительно меньше воздуха. Для лабораторных испытаний лучше употреблять масло, так как в солевом растворе вследствие его значительного удельного веса банки с некоторыми сортами консервов будут плавать.

В ГОСТе приводится другая модификация этого метода (арбитражная). Банки помещают в нагретую до 70—80° С воду на 3 мин, затем тщательно вытирают сухой тряпкой, швы и фальцы протирают, кроме того, ватой, смоченной бензином. Корпус банки обер-

тывают полоской белой мягкой бумаги, поверх которой на оба конца банки (у фальцев) надевают резиновые кольца.

Подготовленную таким образом банку помещают в герметически закрывающийся сосуд, соединенный с вакуум-насосом, выкачивают воздух до разрежения 745—750 мм рт. ст. и держат под вакуумом в течение 2—3 мин.

При негерметичности банок на бумаге останутся пятна от выступающих из банки жира, сока или заливки. Герметичность банок можно также проверять под давлением при помощи специального прибора.

Для проверки герметичности закупорки стеклянных банок пользуются аппаратом Бомбаго или сферо-вакуумметром.

В протоколе испытания обязательно указывается способ проверки герметичности банок.

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИНОВЫХ КОЛЕЦ

Резиновые кольца для жестяной тары не должны быть ломкими при изгибе, должны быть эластичными и пластичными, не выделять сероводорода при обработке органическими кислотами и быть стойкими при кипячении с некоторыми реагентами. При изготовлении колец воспрещается применять материалы, содержащие соединения свинца, ртути, мышьяка и растворимые в кислотах соединения бария.

Приведем методы проверки соответствия резиновых колец техническим условиям. Размеры кольца определяют следующим образом: длину измеряют с точностью до 1 мм, а толщину и ширину (микрометром) с точностью до 0,1 мм.

Ломкость кольца устанавливают на глаз при сгибании кольца между пальцами пополам в одном направлении.

Относительное удлинение определяют растягиванием вдоль масштабной линейки части кольца длиной 60 мм. Мелкие поверхностные надрезы, ссадины, получающиеся при этом, не считают дефектом. Относительное удлинение должно составлять не менее 50% первоначальной длины.

Пластичность кольца определяют, закладывая его между двумя листами бумаги и затем между листами олова, после чего кольцо зажимают в плитах шпиндельного пресса до отказа и тотчас же вынимают; плиты пресса предварительно должны быть нагреты до 70—100°С. При сплющивании в теплом состоянии кольцо должно переходить в непрерывную полоску, не разрываясь.

Проба на выделение сероводорода. Три кольца помещают в колбу емкостью 150 мл с 20%-ным раствором уксусной кислоты и кипятят в течение 15 мин. Наличие сероводорода определяют по потемнению уксусно-свинцовой бумажки.

Проба на стойкость по отношению к растворам поваренной соли или кислым сахарным

растворам. В стеклянную колбу опускают три кольца, добавляют 250 мл профильтрованного раствора № 1 или 2 и кипятят в течение 30 мин. Кольца не должны придавать растворам какого-либо запаха, вкуса и цвета.

#### Раствор № 1

Сахар . . . . .	10 весовых частей
Уксусная кислота	1 весовая часть
Вода	100 весовых частей

#### Раствор № 2

Соль поваренная	3 весовых части
Вода	100 весовых частей

Термоустойчивость. При нагревании в сушильном шкафу при 120°С в течение 30 мин и последующем охлаждении на воздухе кольца не должны изменять формы, вспучиваться или становиться ломкими.

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИНОВОЙ ПАСТЫ

В последнее время для уплотнения швов консервных банок применяют почти исключительно резиновые пасты разного состава, бензиновые и водо-аммиачные. Бензиновые пасты вследствие огнеопасности и выделения при работе с ними вредных газов вытесняются водо-аммиачными пастами.

Бензиновая паста представляет собой раствор натурального каучука в бензине марки «калоша», подкрашенном в красный цвет спиртовым раствором фуксина. Благодаря подкрашиванию бесцветной пасты ее легко можно обнаружить на крышке банки. Образованная пастой пленка должна обеспечить герметичность разнообразных консервов, независимо от режима стерилизации и времени хранения консервов.

Важнейшими показателями качества резиновой пасты являются плотный остаток и вязкость. Если количество сухого остатка больше 7,5—8%, пасту следует разбавить бензином. Плотный остаток водо-аммиачной пасты должен быть в пределах 41—49%. Вязкость пасты по вискозиметру Светлова (диаметр сопла 6 мм) должна находиться в пределах 7,5—10 мин, а водо-аммиачной пасты — 7—8 мин. Бензин «калоша», применяемый для растворения каучука, должен иметь температуру кипения не ниже 80°С; количество погоннов до 110°С должно быть не менее 92% и до 122°С не менее 97,5%.

Кроме того, бензин «калоша» не должен давать более 1,5% остатка в колбе. Каучуковая паста должна быть однородной по внешнему виду и консистенции и не должна содержать посторонних примесей и иметь постороннего запаха. Нанесенный слой пасты должен высыхать за 8—10 мин при температуре 38—45°С

при существующих условиях в пастонакладочных машинах, а 1 мм водо-аммиачной пасты, осторожно спущенный на горизонтальную стеклянную пластинку, должен равномерно растекаться и высыхать при 45—50° С через 15 мин.

Для проверки соответствия пасты техническим условиям необходимо прежде всего тщательно приготовить среднюю пробу. Для этого открывают металлический барабан (в такой таре обычно хранится и транспортируется паста), тщательно перемешивают пасту деревянным веслом и сливают пробу (1—1,5 кг) в банку с хорошо притертой пробкой.

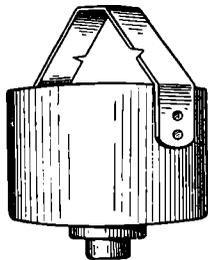


Рис. 57. Вискозиметр Светлова.

**Методы испытания.** 1. Определение плотного остатка. Стеклодиаметром 35—50 мм с шлифованной крышкой высушивают в водяном сушильном шкафу в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем отвешивают навеску пасты 4,5—5,5 г (навеску следует отбирать сразу, чтобы избежать улетучивания бензина), высушивают в водяном сушильном шкафу в течение 3 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Водо-аммиачную пасту (3—5 г) высушивают при 105° С до постоянного веса. Плотный остаток выражается в процентах.

2. Определение вязкости. Вязкость пасты определяют вискозиметром Светлова (рис. 57), состоящим из сосуда, в который наливается паста, и сопла для ее вытекания.

Сопло вставляют нарезанной частью в отверстие сосуда и привинчивают внутри его гайкой. Последнюю помещают конической частью кверху. Вискозиметр укрепляют за ручку бюреточным зажимом таким образом, чтобы сосуд был вполне горизонтальным (при помощи уровня). Нижнее отверстие сопла прикрывают корковой пробкой, поддерживаемой какой-нибудь подставкой. Пасту, предварительно подогретую до температуры 20° С, наливают до верхнего края сосуда и прикрывают жестяной крышкой с отверстием для термометра. После этого убирают подставку, поддерживающую пробку (пробку при этом держат рукой), подставляют мерную колбу емкостью 100 мл, снимают пробку и отмечают секундомером время вытекания 100 мл пасты. Колбу подставляют таким образом, чтобы край шейки колбы находился как можно ближе к соплу (полностью закрывать колбу, однако, нельзя). Вязкость выражается временем истечения 100 мл бензиновой и 380 мл водо-аммиачной пасты.

Вискозиметр для анализа водо-аммиачной пасты представляет собой открытую жестяную банку диаметром 100 мм и высотой 2 мм с доньшком, прикатанным на закаточной машине. Ко дну банки изнутри припаяны 3 металлических стержня высотой 24 мм. В центре дна имеется отверстие диаметром 10 мм, к ко-

торому с наружной стороны припаян полый конус с отверстием диаметром 2 мм. Это отверстие изнутри закрывается выточенным конусом, имеющим стержень длиной 120 мм, проходящий через пластинчатую перемычку, припаянную к верхнему краю банки по диаметру.

Пасту наливают в банку при закрытом отверстии конуса до ее верхнего края, затем стержень поднимают, открывая выходное отверстие вискозиметра.

Конец истечения пасты отмечают в момент, когда на ее поверхности появятся верхние точки припаянных ко дну банки трех стержней.

3. Определение качества бензина. Бензин отгоняют водяным паром. Берут 300 мл пасты, помещают в круглую колбу на 500 мл и закрывают последнюю корковой пробкой с двумя отверстиями, через которые проходят две трубки: одна длинная, доходящая почти до дна колбы, а другая короткая. Пробку заливают жидким стеклом, при этом надо следить за тем, чтобы оно не попало в колбу. Длинную трубку соединяют с парообразователем, а короткую — с холодильником, снабженным форштоссом. Последнее соединение производится корковой пробкой, которую также заливают жидким стеклом.

Затем через пасту пропускают пар; бензин и воду собирают в колбе, прикрытой кусочком картона с отверстием для форштосса. Отгонку ведут с такой скоростью, чтобы дистиллят успевал охладиться в холодильнике. Прекращают отгонку тогда, когда в пробах дистиллята не удастся обнаружить капель бензина, плавающих на поверхности воды. Дистиллят переносят в делительную воронку и отделяют воду от бензина, при этом для лучшего отделения воды вместе с ней выпускают небольшое количество бензина. Бензин переносят в банку с притертой пробкой, прибавляют сухой хлористый кальций и на следующий день фильтруют и производят разгонку в специальных, точно описанных в стандарте условиях.

4. Определение посторонних примесей. Пасту разливают тонким слоем в чашке Петри или другом плоском сосуде и наблюдают наличие посторонних включений в пасте и планке после испарения бензина.

### МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КРЫШЕК СКО

Крышки следует изготавливать из черной или белой жести толщиной 0,24—0,33 мм.

Внутреннюю поверхность крышки покрывают пищевым лаком или эмалью, а наружную — непивцевым лаком другого цвета. Лаборатория должна систематически проверять качество лака и лакировки. Размеры крышек, толщину и соответствие другим техническим условиям проверяют при помощи измерительных инструментов предельных калибров и шаблонов. Крышки не должны

иметь ржавчины, гофрировки, царапин, помятостей, а края их не должны быть рваными. Исправные крышки с вложенными в них кольцами можно складывать в стопки.

Лаковое покрытие (внутреннее и наружное) крышек из черной жести должно выдерживать двухчасовое кипячение: в воде, 3%-ном растворе поваренной соли и томат-пюре (содержание сухих веществ 12—15%).

Лаковое покрытие (наружное и внутреннее) крышек из белой жести, кроме указанного, должно выдерживать двухчасовое кипячение: в 3%-ном растворе уксусной кислоты, 2%-ном растворе виннокаменной кислоты.

Аналогичные требования предъявляются к лаку, идущему на лакировку жести для консервной тары.

Вода и раствор уксусной кислоты после кипячения с пластинками жести не должны иметь постороннего запаха и привкуса, а также должны оставаться бесцветными и прозрачными. Растворы уксусной кислоты после кипячения с пластинками не должны содержать солей свинца, соединений мышьяка, а также формальдегида и фенолов.

В изготовленных крышках допускаются матовость, двусторонняя рябина, а также полоски рябины (для крышек из черной жести), надавы от приварков (для крышек из черной жести), легкие поверхностные царапины с наружной стороны (для крышек из черной и белой жести), лунки на подвивке, не доходящие до наружного края борта крышки (для крышек из белой и черной жести).

### ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СТЕКЛОТАРЫ

Важнейшими требованиями, предъявляемыми к консервной стеклотаре, вырабатываемой из бесцветного и полубелого стекла, являются: химическая и термическая устойчивость, отсутствие непровара, пузырей, шероховатого горла (внутри или снаружи), мазутных пятен, скалывающихся углов и складок на шейке горла.

Литровые банки должны выдерживать сопротивление внутреннему давлению не менее 5 атм, трехлитровые — 4 атм и десятилитровые бутылки — 3 атм.

В ГОСТе даны также конфигурации, размеры, вес и допуски для всех видов стеклотары, подробно приведены технические условия и правила приемки.

Промеры диаметра корпуса тары, высоты, овальности венчика горла и остальные размеры производят при помощи специальных калибров, шаблонов и типовых измерительных приборов.

Заслуживают внимания приборы, разработанные СКБ «Проектприбор» (Кутаиси) для проверки высоты банок и перекоса по высоте, сдвига горла банки относительно корпуса [54, 1959, № 5]. Приборы такого типа могут помочь организации автоматического контроля линейных размеров банок на стеклотарных заводах.

Полную емкость тары устанавливают по объему воды (при 20° С), наливаемой в уровень с краями тары.

Средний вес банок определяется взвешиванием 100 банок на технических весах.

Термическую стойкость банок проверяют погружением их на 5 мин в воду, имеющую температуру 40, 100 и затем 60° С.

Для определения кислотоустойчивости осколки боя испытуемой партии банок помещают на 24 ч в 10%-ный раствор уксусной кислоты при температуре 40° С. По истечении этого срока на осколке стекла, промытом дистиллированной водой, и при последующем его пребывании на воздухе не должно быть следов вытравливания (помутнения поверхности).

Сопротивление банок внутреннему давлению проверяется при помощи гидравлического или рычажного пресса.

Чтобы проверить прочность допускаемых пузырей, их слегка ударяют металлическим крючком.

Толщину стенок измеряют соответствующим прибором.

Качество мойки проверяет специальный контролер, который определяет отсутствие осколков стекла в мытой таре (периодически), количество активного хлора в воде, контролирует температуру и давление воды, следит за выполнением инструкции по мойке стеклянной тары.

Осколки стекла в стеклянной таре после мойки определяют следующим образом. Банку, стакан или бутылку наполняют фильтрованной водой в количестве, равном 0,5 объема тары, но не более 300—350 см<sup>3</sup>, и тщательно встряхивают. После этого банку, стакан или бутылку быстро опрокидывают и воду выливают в коническую колбу емкостью 1000 мл. Процесс наполнения банки, стакана или бутылки водой, взбалтывания или выливания воды проводится два раза, после чего воду в колбе вручную приводят в быстрое вращательное движение и просматривают на свет. Осколки стекла будут хорошо видны в отраженном свете.

Для определения количества активного хлора пользуются йодиметрическим методом, заключающимся в следующем. В коническую колбу емкостью 100—150 мл наливают 5 мл 10%-ного раствора йодистого калия, добавляют 5 мл соляной кислоты (1:5), затем 5 мл испытуемого раствора и 1 мл 1%-ного раствора крахмала. Выделившийся свободный йод определяют титрованием 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания смеси и рассчитывают содержание хлора.

Качество укупорки банок СКО проверяют как путем наружного осмотра, так и методом определения герметичности и критического давления.

Для проверки герметичности укупорки банок СКО в процессе работы машины служит ручной контрольный вакуумметр.

В отверстие в крышке банки вставляют резиновую пробку

через которую проходит тонкая металлическая трубка. Один конец трубки входит в банку, а другой соединяется с тройником, в верхнем штуцере которого установлен манометр. С другой стороны тройника имеется пробковый краник, соединенный либо с водопроводом, либо с воздушной магистралью. Банку заполняют водой или воздухом и следят за манометром. Когда давление повысится до критического, произойдет срыв крышек, вследствие чего давление снизится.

---

## АНАЛИЗ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К вспомогательным материалам при изготовлении консервов относятся поваренная соль, уксус, разнообразные пряности, сахар, мука и пр.

Технические требования и методы анализа вспомогательных материалов изложены в соответствующих ГОСТах. Научно-теоретическая сущность большей части стандартных методов анализа имеет много общего (а в ряде случаев тождественна) с уже описанными в предыдущих главах методами. Отличия заключаются главным образом в деталях техники анализа, вследствие чего в настоящей главе дается в сжатой форме изложение лишь методов определения важнейших показателей некоторых вспомогательных материалов.

### ПОВАРЕННАЯ СОЛЬ

Пищевая соль должна иметь определенный для каждого сорта размер зерен; нормируется по сортам также содержание влаги (не более 5%). Химический состав всех сортов пищевой соли должен быть одинаковым, причем количество разных примесей в расчете на сухое вещество не должно превышать 2,5%. Важным является не только количество примесей, но и их характер. Примеси, входящие в состав соли в общем до 2,5%, должны иметь следующие пределы (в %):

магневые соли в пересчете на окись магния .	0,18
известковые соли в пересчете на окись кальция .	0,78
калийные соли в пересчете на окись калия . . .	0,11
сернокислые соли в пересчете на серный ангидрид	1,00
при этом сернокислый натрий . . . . .	0,50
нерастворимый в воде осадок . . . . .	0,30
хлорнокислые, бромистые и йодистые соединения, а также органические соединения . . . . .	следы

Соль, естественно, не должна содержать никаких соединений ядовитых металлов, а также нитратов и нитритов. Реакция раствора соли на лакмус должна быть нейтральной или весьма близкой к ней. Для проверки соответствия качества соли указанным требованиям необходимо определить 12 разных показателей. Методы испытаний подробно описаны в ГОСТе.

В практике контроля производства нередко приходится проверять концентрацию приготовленных солевых растворов. Приведем стандартный метод определения этого показателя.

**Определение концентрации соляных растворов (рассола).** Крепость рассола определяют ареометром по удельному весу при 20° С. Если имеются таблицы поправок на температуру, то доведение температуры рассола до 20° С необязательно.

В цилиндр с испытуемым раствором осторожно опускают чистый и сухой ареометр, градуированный по удельному весу. Когда ареометр примет устойчивое положение, по нижнему мениску отсчитывают его показание с точностью до третьего десятичного знака.

Во время определения необходимо строго следить, чтобы ареометр не прикасался к стенкам цилиндра. Соответственно удельному весу рассола по табл. 22 находят количество поваренной соли.

Таблица 22

Зависимость между удельным весом (при 20° С) и содержанием поваренной соли в растворе

Удельный вес	Содержание поваренной соли в %	Удельный вес	Содержание поваренной соли в %	Удельный вес	Содержание поваренной соли в %	Удельный вес	Содержание поваренной соли в %
1,0053	1	1,0569	8	1,1009	14	1,1559	21
1,0125	2	1,0633	9	1,1085	15	1,1640	22
1,0196	3	1,0707	10	1,1162	16	1,1722	23
1,0268	4	1,0789	11	1,1241	17	1,1804	24
1,0340	5	1,0857	12	1,1319	18	1,1888	25
1,0413	6	1,0933	13	1,1398	19	1,1972	26
1,0486	7			1,1478	20		

### УКСУС

Пищевой уксус представляет собой водный раствор уксусной кислоты (3,5—8%-ный), причем в зависимости от способа приготовления в состав уксуса могут входить и некоторые другие органические соединения. Производство уксуса основано на окислительном брожении этилового спирта (уксус водочно-спиртовой, виноградный, ягодный и др.) либо на разбавлении водой уксусной эссенции — продукта сухой перегонки дерева с содержанием 50—80% уксусной кислоты. Для получения ароматического столового уксуса спиртовой биохимический уксус иногда настаивают на травах, пряностях косточковых плодах и фруктах.

Исследование уксуса дает возможность установить его происхождение, а также отклонения от установленных органолептических признаков и химических показателей. Отклонения могут заключаться в пониженном содержании уксусной кислоты, наличии

минеральных кислот, муравьиной кислоты, тяжелых металлов, пиридина и других посторонних веществ. Кроме того, в ряде случаев определяют количество экстрактивных веществ, винной кислоты, глицерина, золы и другие объективные показатели качества и марки уксуса. Полное описание методов исследования уксуса можно найти в специальных руководствах.

**Определение общей кислотности.** 10—20 мл уксуса титруют нормальной щелочью при индикаторе фенолфталеине. Количество уксусной кислоты рассчитывают на 100 мл уксуса и получают объемные проценты. При делении количества объемных процентов уксусной кислоты на удельный вес уксуса (пикнометрический) получают весовые проценты. При исследовании уксуса, не содержащего экстрактивных веществ, можно пользоваться специальной таблицей (см. табл. 23), которая показывает удельный вес, соответствующий найденному количеству уксусной кислоты.

Таблица 23

## Удельный вес уксусной кислоты

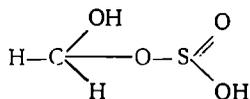
Количество в 100 мл в г	Удельный вес						
0	0,999	25	1,035	50	1,061	75	1,075
1	1,001	26	1,036	51	1,062	76	1,075
2	1,002	27	1,037	52	1,063	77	1,075
3	1,004	28	1,039	53	1,064	78	1,075
4	1,005	29	1,040	54	1,065	79	1,075
5	1,007	30	1,041	55	1,065	80	1,075
6	1,008	31	1,042	56	1,066	81	1,074
7	1,010	32	1,044	57	1,067	82	1,074
8	1,011	33	1,045	58	1,067	83	1,074
9	1,013	34	1,046	59	1,068	84	1,074
10	1,014	35	1,047	60	1,068	85	1,074
11	1,016	36	1,048	61	1,069	86	1,073
12	1,017	37	1,049	62	1,070	87	1,073
13	1,018	38	1,050	63	1,070	88	1,073
14	1,020	39	1,051	64	1,071	89	1,072
15	1,021	40	1,052	65	1,071	90	1,070
16	1,023	41	1,053	66	1,072	91	1,070
17	1,024	42	1,054	67	1,072	92	1,069
18	1,026	43	1,055	68	1,072	93	1,067
19	1,027	44	1,056	69	1,073	94	1,067
20	1,028	45	1,057	70	1,073	95	1,063
21	1,030	46	1,058	71	1,074	96	1,062
22	1,031	47	1,059	72	1,074	97	1,060
23	1,032	48	1,060	73	1,074	98	1,058
24	1,034	49	1,061	74	1,074	99	1,054

При анализе уксусной эссенции можно применять следующий способ титрования. Коническую колбу с притертой пробкой, содержащую 50 мл воды (без углекислоты), взвешивают, затем

быстро приливают при помощи пипетки около 2 мл уксусной эссенции, закрывают пробкой, снова взвешивают (узнают по разности вес эссенции), а затем титруют нормальной щелочью.

**Открытие минеральных кислот.** 10 мл уксуса разбавляют водой до концентрации около 2% и к полученному раствору прибавляют 2 капли индикатора метилвиолета (0,1%-ный раствор). Органические кислоты, кроме щавелевой, окраски этого индикатора не изменяют. В присутствии минеральных кислот, в зависимости от их количества, метилвиолет приобретает голубой, синий или зеленый цвет. Окраску исследуемого раствора лучше всего рассматривать на белом фоне (внизу) и сравнивать ее с окраской такого же количества метилвиолета в колбе с 10 мл чистой 3%-ной уксусной кислоты.

**Открытие муравьиной кислоты (НСООН) и формальдегида (НСНО).** К 100 мл уксуса прибавляют 10 г хлористого натрия, 0,5 г винной кислоты и отгоняют около 75 мл; 5 мл полученного отгона смешивают с 1 мл концентрированной серной кислоты, а затем с 5 мл обесцвеченного сернистой кислотой раствора фуксина. В присутствии формальдегида (или других альдегидов), не позже чем через 15 мин к раствору фуксина возвращается свойственная ему красно-фиолетовая окраска. Формальдегид при этом соединяется с сернистой кислотой



вследствие чего образуется свободный фуксин.

Чтобы обнаружить муравьиную кислоту, остаток отгона выпаривают досуха вместе с 10 мл 1 н. раствора щелочи на водяной бане. Если реакция на формальдегид указала на его присутствие, то высушенный остаток нагревают в сушильном шкафу 1 ч при 130°С и растворяют в 10 мл воды. К раствору (в маленькой колбочке, покрытой часовым стеклом) приливают 5 мл соляной кислоты (удельный вес 1,12) и постепенно для восстановления муравьиной кислоты прибавляют 0,5 г магниевых стружек. Реакция восстановления продолжается 2 ч, причем стараются вести ее без значительного повышения температуры. Затем из колбочки при помощи маленького холодильника отгоняют в пробирку 5 мл жидкости и определяют в дистилляте содержание формальдегида.

**Открытие щавелевой кислоты (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).** При прибавлении к уксусу гипсовой воды образуется белый осадок щавелевокислого кальция, растворимый в соляной кислоте. Эту соль можно также получить при нейтрализации уксуса аммиаком и прибавлении раствора хлористого кальция.

**Проба на посторонние вещества, обладающие острым вкусом.** Пробу уксуса точно нейтрализуют по фенолфталеину щелочью и

раствор выпаривают на водяной бане до начала кристаллизации. По охлаждении остатка определяют его вкус, а затем всю массу обрабатывают эфиром. Эфирную вытяжку выпаривают и снова определяют вкус остатка. Острый вкус остатка указывает на соответствующие примеси в уксусе.

**Открытие тяжелых металлов.** 250 мл уксуса выпаривают примерно до 50 мл, обрабатывают затем 10 мл концентрированной соляной кислоты и к жидкости, при умеренном нагревании, постепенно прибавляют незначительное количество хлорноватокислого калия. Прибавление окислителя прекращают, когда жидкость станет бесцветной или примет светло-желтую окраску. Нагревание продолжают до исчезновения запаха хлора, после чего к жидкости прибавляют 10 г уксуснокислого натрия, разбавляют водой до объема 100 мл и пропускают сероводород. Появление темного осадка указывает на присутствие тяжелых металлов. Осадок исследуют обычными методами на свинец, медь, олово и цинк.

## САХАР

Свекловичный сахар-песок, состоящий из кристаллической сахарозы белого цвета, должен быть сыпучим и сухим (на ощупь). В сахаре не должно быть комков от слипшихся кристаллов и никаких посторонних примесей (песка, муки и т. д.). Кроме этих и других органолептических признаков (естественный запах, вкус и цвет), сахар-песок должен иметь следующие химические показатели (из расчета на сухое вещество, в %):

чистая сахароза, не менее . . . . .	99,75
редуцирующие вещества, не более . . . . .	0,05
зола углекислая, не более . . . . .	0,03
другие органические соединения (кроме сахарозы и редуцирующих веществ), не более . . . . .	0,17
влаги, не более . . . . .	0,15

Методы исследования сахара детально описаны в специальных руководствах [83] и в ГОСТе (правила приемки сахара), а потому кратко коснемся лишь определения важнейших показателей.

**Определение влаги.** 10 г сахара-песка сушат при 105—110° С до постоянного веса. Высушивание лучше проводить в вакуум-сушильном шкафу при разрежении 50—60 см рт. ст.

**Определение сахарозы.** Количество сахарозы определяют поляриметрическим способом. Для этого 26,026 г сахара растворяют в воде и доводят до объема 100 мл. Само определение несложно, но подготовительная работа требует большой четкости и ряда предосторожностей, чтобы избежать недопустимых погрешностей (если ошибка составляет 0,1%, то результаты анализа получаются неудовлетворительными).

**Открытие металлических и других нерастворимых примесей.** 1 кг сахара растворяют в воде (приблизительно 1 л) и горячий раствор фильтруют через высушенный и взвешенный фильтр. Затем фильтр с осевшими примесями высушивают, взвешивают и определяют процентное содержание механических загрязнений. Для установления примесей металлического железа высушенный остаток обрабатывают магнитом.

**Определение золы.** Для определения берут навеску в 10 г, которую сначала обугливают, а затем помещают в муфельную печь. Для ускорения озоления целесообразно навеску сахара до обугливания на слабом пламени обработать насыщенным раствором щавелевой кислоты. Вся зола в этом случае получается в виде карбонатов.

**Определение редуцирующих веществ (инвертный сахар).** 10 г сахара растворяют в 50 мл воды и кипятят 2 мин с 50 мл фелинговой жидкости. Образование красной закиси меди указывает на присутствие редуцирующих сахаров, количество которых определяют химическим способом.

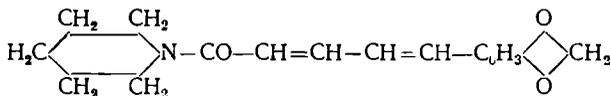
### ПРЯНОСТИ (СПЕЦИИ)

Пряностями называют такие растительные продукты, прибавление которых придает приятный аромат и вкус и способствует выделению пищеварительных соков. Такое свойство пряностей связано с наличием в их составе острых вкусовых веществ (перец, горчица и др.) и эфирных масел (лавровый лист, мускатный орех, гвоздика и др.). Подробные сведения о составе и методах оценки многочисленных пряностей можно найти в специальных руководствах.

В настоящей главе будут даны лишь краткие сведения о некоторых, наиболее часто применяемых пряностях.

**Перец.** К основным видам перца относится черный, белый, а также красный острый перец. Черный перец представляет собой незрелые высушенные плоды ползучего растения, а белый — зрелые, без их внешней оболочки.

Наиболее характерной составной частью перца, придающей ему острый вкус, является слабое органическое основание — пиперин — такого строения:



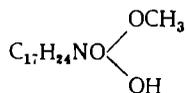
Количество пиперина в перце колеблется в пределах 4,6—13% и составляет в среднем 6,6—6,7%. Кроме пиперина, специфический вкус и запах перца зависят от содержания эфирного масла, количество которого колеблется в пределах 0,6—1,9%. В перце также содержатся полиозы (46—47%), жир (6—10%), смолы

(1—2%), азотистые вещества (7—15%) и зола (до 7%). Недоброкачественный перец содержит повышенное количество песка (зола, нерастворимой в 10%-ной соляной кислоте) и примесь оболочек перца.

Повышенное количество оболочек можно установить определением клетчатки и пигмента (свинцового числа), содержащегося не внутри плода, а только в оболочках.

Определение пиперина из-за неточности методов не является надежным показателем качества перца. Для определения пиперина 10 г измельченного перца экстрагируют абсолютным эфиром 4 ч; растворитель испаряется при обыкновенной температуре, остаток высушивают 18 ч над серной кислотой и взвешивают. Далее остаток сушат 6 ч при 100°С и затем до постоянного веса при 110°С. Так определяют летучую и нелетучую эфирные вытяжки. Затем в остатке определяют общий азот по Кьельдалю, причем сжигание ведут в присутствии 1 г окиси ртути, 1 г сульфата меди и 20 г сульфата калия при помощи 25 мл серной кислоты. Число миллилитров 0,1 н. серной кислоты, пошедшей на связывание аммиака, умножают на 0,0285 и получают содержание пиперина в навеске. Молотый перец исследуется также микроскопически для проверки наличия посторонних примесей.

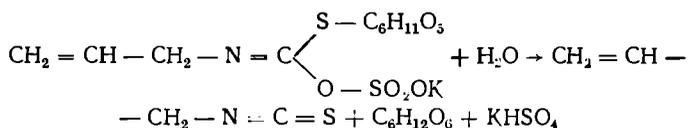
Красный стручковый перец (паприка). Употребляются зрелые, иногда высушенные плоды. Составными частями их являются эфирное масло (1—1,2%), азотистые вещества (14—15%), жир (12—19%), безазотистые экстрактивные вещества (30—34%), клетчатка (21—22%) и зола (5—5,5%). Сильно действующим жгучим веществом этого перца является вещество слабокислого фенольного характера — капсаицин



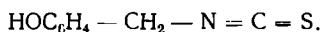
При исследовании качества такого перца также определяют золу, песок, клетчатку и количество алкогольного экстракта, которое дает возможность определить, экстрагировано ли из перца эфирное масло (это определение производят при анализе разных специй).

**Горчица.** В СССР культивируется белая и русская (сарептская) горчица. Семена этих растений содержат около 30% масла, после отжатия которого получается жмых, идущий непосредственно на приготовление столовой горчицы. Кроме жира, в состав горчицы входят летучее масло (0,8—0,9%), азотистые (27—29%) и безазотистые (30—31%) экстрактивные вещества, зола (4,5—5,7%) и специфический для горчицы глюкозид синигрин (сарептская горчица) или синалбин (белая горчица), придающие ей острый вкус и запах. Синигрин, гидролизуясь ферментом горчиц-

ного семени — мирозином, дает сахар, кислый сернокислый калий и аллиловое горчичное масло



Горчичное масло, представляющее собой изороданистый аллил, обладает антисептическими свойствами. В готовой столовой горчице содержится 0,3—1% горчичного масла. Аналогично расщепляется глюкозид синалбин, который образует ароматическое синалбингорчичное масло



Наибольшее значение при исследовании горчицы имеет определение количества горчичного масла.

Техника определения. 5 г тонко измельченного порошка горчицы обрабатывают в круглодонной колбе 100 мл воды при сильном взбалтывании в течение часа. Затем прибавляют 20 мл винного спирта и при помощи холодильника отгоняют половину жидкости в коническую колбу емкостью 200 мл, содержащую 30 мл 10%-ного аммиака и 10 мл спирта; трубку холодильника погружают в жидкость приблизительно до половины ее объема.

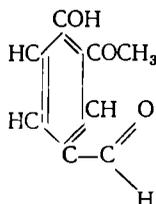
За первым приемником помещают вторую такую же колбу, с такой же смесью аммиака и спирта, чтобы избежать потерь горчичного масла. После перегонки трубку холодильника обмывают водой и дистиллят нагревают с 3—4 мл раствора азотно-кислого серебра (1/10) на водяной бане. Когда образовавшийся  $\text{Ag}_2\text{S}$  хорошо осядет и жидкость сделается совершенно прозрачной, фильтруют горячую жидкость через взвешенный фильтр, немного промывают горячей водой, спиртом, эфиром и высушивают при 80° С до постоянного веса. Вес  $\text{Ag}_2\text{S}$  умножают на 8,602 и получают процентное содержание горчичного масла в пробе.

Кроме этого показателя, определяют также количество золы (общей и нерастворимой в 10%-ной соляной кислоте), которое дает возможность проверить, имеются ли в пробе механические минеральные загрязнения, и крахмала, что позволяет судить о примесях крахмалистых веществ, так как горчица не содержит крахмала. Для обнаружения примесей целесообразно произвести микроскопическое исследование.

**Мускатный орех.** Пряностью служат семена мускатного дерева. В их состав входит около 34% жирного масла и 8—15% эфирного масла. Количество золы не должно превышать 3,5% и песка 0,5%.

**Ваниль.** Это — не вполне созревший, но закрытый черно-коричневый плод особой орхидеи.

Химический состав ванили (средний): вода (28,4%), азотистые вещества (3,7%), эфирное масло (0,6%), жир и воск (8,2%), сахар (7,7%), безазотистые экстрактивные вещества (28,8%), клетчатка (17,4%) и зола (4,8%). Душистым веществом ванили является ванилин, содержание которого колеблется в пределах 1,16—2,75%, в зависимости от сорта



Ванилин (4-окси-3-метокси бензальдегид)

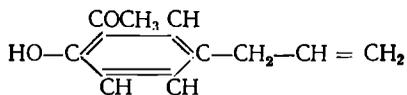
Количество ванилина в плодах колеблется в пределах 1,5—3%. Меньшее количество указывает, что стручки экстрагировались спиртом для извлечения ценного ванилина.

Для определения ванилина 3—5 г измельченной ванили растирают с песком и экстрагируют в аппарате Сокслета эфиром. Из раствора ванилин извлекают с помощью делительной воронки насыщенным раствором сернистокислового натрия, после чего прибавляют разбавленную серную кислоту до кислой реакции и отгоняют сернистую кислоту током углекислого газа. Затем снова извлекают эфиром ванилин в делительной воронке, выпаренный при 40—50° С остаток после высушивания взвешивают.

При отсутствии других веществ, имеющих кислую реакцию, можно прибавить избыток 0,5 н. щелочи и оттитровать остаток щелочи соляной кислотой в присутствии тимолфталейна.

1 мл 0,5 н. щелочи соответствует 0,07604 г ванилина. Количество механических загрязнений определяют по золе.

**Гвоздика** представляет собой сушеные цветочные почки вечнозеленого гвоздичного дерева. В состав гвоздики входят азотистые вещества (6%), жиры (7%), дубильная кислота (18%), другие безазотистые экстрактивные вещества (26%), зола (6—8%) и самый важный ингредиент — эфирное масло (12—18%). Главной составной частью эфирного масла гвоздики является спирт эйгенол

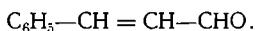


Свежая измельченная гвоздика тонет в воде; при нажатии на нее ногтем выделяет масло. Отсутствие этих свойств означает, что из гвоздики удалена часть эфирного масла или она не-

достаточно свежая. Молотую гвоздику исследуют на содержание посторонних примесей при помощи микроскопа.

Лучше всего проверить качество гвоздики определением количества эфирного масла, которого должно быть не меньше 10%. Для этого 10—20 г измельченной гвоздики обливают в колбе 100 мл воды; колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями; через одно отверстие почти до дна колбы проходит согнутая стеклянная трубка, которая служит для пропускания пара; через другое проходит трубка, отводящая пар и соединенная с холодильником. Пар пропускают до тех пор, пока не перестанет перегоняться эфирное масло. Дистиллят переливают в делительную воронку, прибавляют к нему раствор хлористого натрия (35 г соли на 100 мл раствора) и три раза извлекают эфиром. Эфирную выдержку фильтруют через сухой фильтр в стеклянную чашку и после испарения эфира и высушивания остатка в эксикаторе над серной кислотой взвешивают полученное эфирное масло.

**Корица.** Ее получают из коры ветвей вечнозеленого коричневого дерева семейства лавровых. Основными составными частями корицы являются безазотистые экстрактивные вещества (около 75%), а также небольшое количество азотистых соединений (3,5—4,5%), жира (1,5—1,9%) и золы (до 5%, в том числе нерастворимой в соляной кислоте не более 2%). Количество важнейшей составной части — эфирного масла — колеблется в пределах 1,3—2,3%. Коричное эфирное масло состоит, главным образом, из коричневого альдегида



Техника определения. 5—8 г порошка корицы обливают 10 мл воды и перегоняют с водяным паром давлением 400 мм. Отгон извлекают эфиром в делительной воронке три-четыре раза и из соединенных вытяжек отгоняют эфир. К остающемуся желтоватому маслу прибавляют 85 мл воды, 0,25 г специального реактива семиоксамаида и 15 мл горячей воды. Осадок отфильтровывают через 24 ч и высушивают при 105° С. Умножая полученный вес на 0,6083, получают вес коричневого альдегида.

Кроме определения эфирного масла (не менее 1%) и золы, для оценки качества корицы проводят микроскопическое исследование, которое дает возможность установить посторонние примеси, и определяют сухой остаток из спиртовой вытяжки (он не должен быть менее 18%).

**Лавровый лист.** Аромат лаврового листа связан с наличием эфирного масла в количестве от 0,5 до 2,5%.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ  
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ

В процессе производства консервированных продуктов расходуется огромное количество воды. Вода, употребляемая для мойки<sup>1</sup>, бланшировки, при изготовлении рассолов, соусов, сиропов и пр., должна удовлетворять обычным санитарным нормам питьевой воды, представляющим собой комплекс бактериологических, органолептических, физических и химических показателей ее качества. Такая вода не должна содержать никаких болезнетворных микроорганизмов (незначительным должно быть количество сапрофитов), иметь максимальный титр Коли<sup>2</sup> (не менее 333) и не содержать вредных или ядовитых для организма человека химических соединений органического и минерального происхождения.

Вода должна быть прозрачной, бесцветной, обладать приятным вкусом и не иметь никакого запаха. Плотный остаток после выпаривания не должен превышать 500—600 мг в 1 л. В воде должны отсутствовать такие химические соединения, как аммиак и сероводород, указывающие на загрязнение воды гниющими отбросами. При наличии даже небольших количеств азотистой кислоты воду необходимо детально исследовать для проверки степени загрязненности гниющими азотсодержащими продуктами. Присутствие же количественно определяемых солей азотной кислоты (не более 15—20 мг на 1 л в расчете на  $N_2O_5$ ) при отсутствии аммиака и азотистой кислоты еще не дает основания считать воду непригодной.

Количество органических веществ в воде, определение которых является условным, также служит одним из показателей ее качества, так как подобные вещества образуются при разложении растительных и животных продуктов.

Этот показатель выражается числом миллиграммов кислоты, окисляющего органические вещества в 1 л воды. Окисляемость хорошей воды не должна превышать 2—3 мг.

Среди других химических показателей, дающих в комплексе с указанными данные характеристики качества воды и пригод-

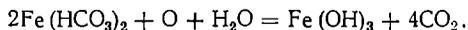
---

<sup>1</sup> Для мойки морской рыбы иногда употребляют морскую воду.

<sup>2</sup> Под титром Коли понимают то минимальное количество воды (в мл), в котором обнаружена одна кишечная палочка.

ности ее для технологических целей консервирования, особое значение имеют количество магния, а также жесткость воды. Употребление воды, содержащей в 1 л свыше 40 мг солей кальция и магния в пересчете на окись магния, способствует получению консервированного продукта с посторонним горьковатым вкусом. Нельзя также употреблять воду и со значительным содержанием солей железа, особенно при консервировании яблок, груш, зеленого горошка, крабов и др.; соединения железа вызывают потемнение перечисленных продуктов. Этим моментом, между прочим, частично обуславливается применение для некоторых видов консервов лакированной жестяной тары.

Железо содержится в воде обычно в виде двууглекислых солей, которые образуют на воздухе хлопьевидный осадок гидрата окиси железа по уравнению:



Поэтому воду можно очистить от солей железа предварительной аэрацией. При содержании железа более 1—1,5 мг на 1 л вода становится неприятной на вкус; кроме того, такую воду очень трудно освободить от железа методами аэрации.

Консервы неудовлетворительного качества могут получиться и в том случае, если при технологической обработке сырья применялась чрезмерно жесткая вода, содержащая много солей щелочноземельных металлов.

В некоторых случаях, например при посоле огурцов, рекомендуется применять жесткую воду; в такой воде соленые огурцы получаются более плотными и хрустящими.

При консервировании многих продуктов, особенно бобовых (горох, фасоль, чечевица) и кукурузы, соли кальция и частично магния дают с белковыми веществами нерастворимые альбуминаты; вследствие этого кожица продукта становится жесткой, развариваемость его значительно понижается, а способность к набуханию теряется. В некоторых случаях этого можно избежать, пользуясь предварительно прокипяченной водой. Этот способ смягчения воды возможен, если вода богата растворимыми бикарбонатами кальция и магния и бедна сульфатами и хлоридами этих металлов. Двууглекислые соли кальция и магния, обуславливающие временную или устранимую жесткость, при кипячении разлагаются по уравнению:



и выпавший нерастворимый углекислый кальций можно отделить от воды декантацией или фильтрованием.

Удаление из воды сульфатов и хлоридов щелочноземельных металлов, дающих постоянную жесткость, можно произвести различными химическими способами.

Жесткость воды (временная, постоянная и общая) выражается градусами. Один градус (немецкий и принятый у нас) соответствует содержанию в 100 л воды 1 г солей кальция и магния, пересчитанных на CaO; такой пересчет объясняется преобладанием в воде солей кальция.

Французский градус жесткости соответствует 1 г CaCO<sub>3</sub> на 100 л воды, американский — соответствует 1 г CaCO<sub>3</sub> на 1000 л воды. Общая жесткость, представляющая собой сумму временной и постоянной, для хорошей воды не должна превышать 18—20°. В последнее время жесткость воды выражают в миллиграмм-эквивалентах на литр; 1 мг-эquiv/л соответствует 1 мг-эquiv Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> в 1 л воды. Ниже приведена характеристика жесткости воды в мг-эquiv/л

очень мягкая	1,5
мягкая . . . . .	от 1,5 до 3
умеренно (средне) жесткая	3 . 6
Жесткая . . . . .	6 . 9
Очень жесткая	более 9

При определении жесткости в немецких градусах вода, имеющая жесткость менее 4°, характеризуется как очень мягкая, от 4 до 8° — мягкая, от 8 до 18° — средней жесткости, от 18 до 25—30° — жесткая и выше 25—30° — очень жесткая.

В таблице 24 даны величины жесткости в разных единицах.

Таблица 24

## Величины жесткости в разных единицах

Показатели		Немецкий градус	Французский градус	Английский градус	Американский градус
1 мг-эquiv/л . . . . .	1	2,804	5,005	3,511	50,045
1 немецкий градус . . . . .	0,35663	1	1,7848	1,2521	17,847
1 французский градус . . . . .	0,19982	0,5603	1	0,7015	10
1 английский градус . . . . .	0,28483	0,7987	1,4255	1	14,253
1 американский градус . . . . .	0,01998	0,0560	0,1	0,0702	1

Повышенная жесткость заводской воды отражается неблагоприятно не только на технологическом процессе, но и на работе котельной установки. Образующаяся котельная накипь вызывает значительные тепловые потери вследствие уменьшения теплопроводности. В этом случае, поскольку внутренний слой накипи не пропускает всего тепла к воде, наружная поверхность котла сильно разогревается, что может привести к аварии котельной установки.

Таким образом, для консервного производства исследование качества воды имеет важное значение. При проектировании новых

заводов необходимо предусмотреть полное исследование воды, предназначенной для снабжения завода. В процессе химико-бактериологического и технического контроля, а также при изучении влияния качества воды на новые виды консервов обычно, кроме бактериологических и органолептических испытаний, проводятся такие химические анализы, как определение окисляемости, наличия аммиака, азотистой и азотной кислот, содержания солей железа, магния и, что особенно важно, жесткости воды.

Все методы для полного и неполного исследования воды подробно описаны в специальных руководствах и ГОСТах. Мы коснемся кратко лишь некоторых из них.

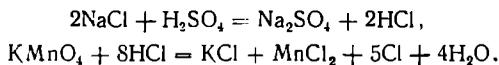
Для анализа воды в сухую, предварительно ополоснутую исследуемой водой склянку отбирают 3—6 л воды. Склянку закрывают притертой или резиновой пробкой. В зависимости от характера водоема изменяются правила отбора средней пробы. Так, из колодцев, рек, озер, прудов пробы воды берут на глубине 0,5—1 м от поверхности, причем из рек, озер и прудов — в некотором отдалении от берега; из колодцев с насосами и из водопроводных кранов перед взятием пробы воду в течение 10 мин откачивают или спускают.

### ОКИСЛЯЕМОСТЬ ВОДЫ

Содержание в воде органических веществ (окисляемость воды) определяют при помощи перманганата калия в кислом растворе. В коническую колбу емкостью 300—400 мл наливают 100 мл исследуемой воды, 5 мл серной кислоты (1:3) и нагревают до начала кипения. В горячую жидкость добавляют 10—20 мл 0,01 н. раствора перманганата калия, покрывают колбу воронкой, нагревают до кипения и в этом состоянии поддерживают жидкость в течение 10 мин. После кипячения в колбу прибавляют 20 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты. Избыток щавелевой кислоты оттитровывают тем же раствором перманганата калия до появления стойкого слабо-розового окрашивания.

Зная титр перманганата калия и щавелевой кислоты, устанавливают количество перманганата калия, пошедшего на окисление органических веществ воды. Для пересчета этого количества на кислород пользуются титром перманганата калия и тем, что из 1 мг перманганата калия в этих условиях выделяется 0,08 мг кислорода. В присутствии значительных количеств минеральных соединений, также окисляющихся перманганатом калия (например, солей закиси железа, азотистой кислоты и др.), эти соединения оттитровывают в отдельной пробе на холоду тем же раствором хамелеона и потраченный объем перманганата калия вычитают из общего объема, израсходованного на окисление органических и минеральных веществ. Определение это носит условный характер, поэтому следует строго придерживаться данных относительно времени кипячения, количества серной кислоты и пр.

При содержании в воде более 1% поваренной соли этот метод в описанной модификации даст значительную неточность. Ошибка связана с происходящими побочными реакциями, при которых перманганат калия тратится на окисление соляной кислоты,



В таких случаях испытуемую воду до анализа разбавляют дистиллированной водой или освобождают от хлоридов при помощи азотнокислого серебра. Окисляемость можно также определять в щелочном растворе по специальному методу Шульца.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Содержание в воде солей железа согласно ГОСТу определяют колориметрическим методом при помощи сульфосалициловокислого натрия или, что более доступно, по реакции с роданистым аммонием (или калием) после окисления солей закиси железа.

Для качественной пробы к 150 мл воды, налитой в фарфоровую чашку, приливают 20 мл концентрированной азотной кислоты, а затем выпаривают на асбестовой сетке приблизительно до 100 мл. После охлаждения жидкость переливают в цилиндр и добавляют свежеприготовленный 10%-ный раствор роданистого аммония. Красное окрашивание указывает на присутствие в воде солей железа, а интенсивность его дает представление о количестве соединений железа в испытуемой воде. Для контроля необходимо в таких же условиях провести испытание с дистиллированной водой.

При определении общего содержания железа 25 мл анализируемой воды из пипетки вливают в плоскодонную колбу емкостью 50 мл, в другую колбу вливают 25 мл дистиллированной воды. Затем в каждую колбу добавляют по 1 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты, 2—3 кристалла персульфата аммония и, закрыв колбы часовым стеклом, нагревают их на кипящей водяной бане в течение 10 мин.

Персульфат аммония  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ , являющийся соединением сульфата аммония и перекиси водорода  $(\text{NH}_4\text{SO}_3-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3\text{NH}_4)$ , в кислой среде переводит закисное железо в окисное.

После окисления и охлаждения содержимое колб переносят в фарфоровые чашки.

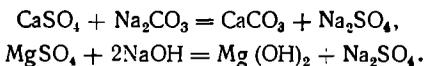
В каждую из чашек вводят по 1 мл роданистого аммония или калия (50 г на 50 мл воды) и перемешивают. Затем, поставив обе чашки рядом, добавляют из градуированной на сотые доли миллилитра пипетки в чашку с дистиллированной водой по каплям эталонный раствор железо-аммонийных квасцов, пока окраска жидкостей в обеих чашках не выравняется.

Эталонный раствор (1 мл содержит 0,01 мг Fe) готовится разбавлением в 10 раз раствора, содержащего в 1 л 0,8634 г  $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ .

Содержание общего количества железа вычисляют в мг/л.

### ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

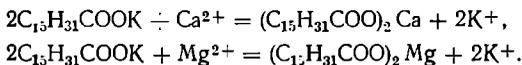
Жесткость воды часто определяют титрованием растворенных бикарбонатов соляной кислотой (карбонатная жесткость) и последующим осаждением в том же растворе всех солей кальция и магния титрованной щелочной смесью едкого натра и углекислого натрия (общая жесткость), при этом соли щелочноземельных металлов осаждаются по уравнениям:



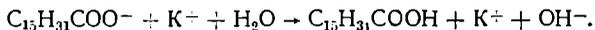
Обратным титрованием кислотой оставшейся щелочной смеси определяют, сколько соды и щелочи связалось солями кальция и магния, что дает возможность рассчитать общую жесткость воды.

Этот метод, однако, не является стандартным, а потому мы опишем один из наиболее точных методов, приведенных в ГОСТе.

Сущность метода определения общей жесткости титрованием спирто-глицериновым раствором пальмитата или олеата калия заключается в переводе растворимых солей (Ca и Mg), определяющих жесткость, в мало растворимые в воде кальциевые и магниевые мыла



Конец реакции определяется по появлению розового окрашивания фенолфталеина под действием гидроксильных ионов из избыточного количества гидролизующего пальмитата или олеата калия



### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТРА СПИРТО-ГЛИЦЕРИНОВОГО РАСТВОРА ПАЛЬМИТАТА ИЛИ ОЛЕАТА КАЛИЯ

В колбу емкостью 1000 мл вливают 300 мл глицерина, прибавляют 1 мл 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина, нагревают до 70° С и нейтрализуют спиртовым раствором едкого кали (15 г на 150 мл спирта). Затем в колбу вносят 38 г пальмитиновой (или 32 г олеиновой) кислоты. Когда измельченная кислота растворится, в колбу добавляют, перемешивая и время от времени подогревая (70° С), небольшими порциями тот же раствор едкого кали до появления устойчивой слабо-розовой окраски.

Чтобы избежать избытка щелочи, нейтрализацию под конец проводят раствором едкого кали, разбавленным в пять раз 96%-ным этиловым спиртом.

По окончании нейтрализации колбу доливают до метки спиртом, нейтрализованным по фенолфталеину до слабо-розовой окраски, и оставляют на 24 ч. Затем снова объем доводят до метки спиртом, охлаждают до 5°С и, если жидкость помутнеет, быстро фильтруют через большой бумажный фильтр средней плотности. Фильтрат доводят нейтрализованным спиртом до 3 л и хранят в склянке, закрытой резиновой пробкой с трубкой, заполненной натронной известью для предохранения от углекислоты.

При установлении титра этого раствора в коническую колбу емкостью 250 мл наливают 5 мл стандартного раствора жесткостью 100° (35 мг-экв/л) и 95 мл прокипяченной дистиллированной воды. Этот раствор жесткостью 5° подкисляют 1 мл 0,1 н. соляной кислоты, прибавляют к нему 0,5 мл 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до появления ярко-розовой окраски. Затем раствор осторожно нейтрализуют 0,1 н. соляной кислотой до исчезновения окраски (оканчивают нейтрализацию 0,01 н. кислотой) и сейчас же титруют раствором пальмитата или олеата калия до появления розовой окраски, удерживающейся в течение 2 мин.

Коэффициент титра ( $K$ ), то есть жесткость, соответствующая 1 мл пальмитата или олеата калия, вычисляется как среднее после трех титрований ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ) стандартного (5°) раствора по формуле:

$$K = \frac{3 \cdot 5}{V_1 + V_2 + V_3}.$$

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

100 мл анализируемой воды наливают в коническую колбу емкостью 250 мл и титруют 0,1 н. соляной кислотой с индикатором метиловым оранжевым, при этом соли карбонатной жесткости (бикарбонаты) переходят в соли некарбонатной жесткости. Затем добавляют 1 мл избытка соляной кислоты, нагревают до кипения и кипятят 3 мин для удаления углекислоты, образовавшейся при взаимодействии соляной кислоты с бикарбонатами.

После этого прибавляют 0,5 мл раствора фенолфталеина и нейтрализуют избыток кислоты 0,1 н. раствором едкого натра до появления розовой окраски, исчезающей при добавлении 2 капель 0,1 н. раствора соляной кислоты. Полученный раствор тотчас же быстро титруют при непрерывном помешивании спирто-глицериновым раствором пальмитата или олеата калия до появления устойчивой розовой окраски.

Общую жесткость воды ( $J_0$ ) в градусах жесткости вычисляют по формуле:

$$J_0 = KV,$$

где:  $K$  — коэффициент титра раствора пальмитата или олеата калия;

$V$  — число миллилитров раствора пальмитата или олеата калия, пошедшее на титрование 100 мл воды.

Если жесткость воды более  $15^\circ$ , определение необходимо повторить, предварительно разбавив исследуемую воду свежeproкипяченной дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы титруемый образец воды имел жесткость не более  $10^\circ$ . Разбавление учитывают при расчете жесткости.

Стандартную (эталонную) воду определенной жесткости готовят растворением солей кальция и магния в дистиллированной воде: 7,84 г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в литровой колбе и доводят до метки. Жесткость этого раствора должна составлять  $200^\circ$  (1428 мг/мл Ca).

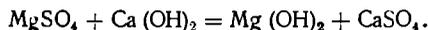
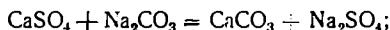
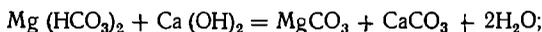
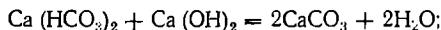
Точное содержание кальция устанавливается методом, описанным в ГОСТе.

В другой колбе емкостью 1 л растворяют в 300 мл дистиллированной воды 1,1 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Затем отмеривают такое количество раствора хлористого кальция, которое содержит 537 мг  $\text{Ca}^{2+}$ , и переносят его в мерную колбу емкостью 1 л, вливают в нее весь раствор сернокислого магния и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор имеет жесткость  $100^\circ$ , из них 75% составляет кальциевая и 25% магниевая жесткость.

Если заранее известно, что в анализируемой воде отношение кальция и магния сильно отличается от 3 к 1, то соответственно изменяют приготовление стандартного раствора.

Описанный и другие методы определения жесткости воды дают основные данные для решения вопроса о химической очистке воды и расчета необходимых для этого реагентов. Одним из распространенных является содово-известковый способ очистки воды.

При этом способе в водоочистных установках происходят следующие основные химические реакции:



Аналогично протекают реакции и с другими солями кальция и магния.

Переходя от стехиометрических расчетов к градусам жесткости, можно установить следующие количества реактивов для смягчения воды. На каждый градус устранимой жесткости нужно для осаждения бикарбонатов кальция и магния к 1 л воды прибавить 10 мг СаО; кроме того, окись кальция нужна для осаждения вообще всех солей магния, для чего требуется дополнительно 1,4 мг СаО на 1 мг MgO. На каждый градус постоянной жесткости необходимо 18,9 мг Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на 1 л воды.

*Пример.* Устранимая жесткость 8,12°; общая жесткость 10,28°; постоянная жесткость 2,16°.

Количество магниезальных солей равно 4,08 мг на 1 л воды в расчете на MgO.

Для смягчения 1 л такой воды необходимо: окиси кальция 86,91 мг (8,12 · 10 + 4,08 · 1,4), углекислого натрия 40,62 мг (2,16 · 18,9).

## ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ГОТОВЫХ ПРОДУКТОВ

Завершающим этапом химико-технического и бактериологического контроля является оценка качества готовых продуктов. Эта оценка должна быть выведена на основании комплекса данных, полученных при органолептическом, химико-техническом и бактериологическом исследовании консервов.

Готовый продукт может быть выпущен заводом только в том случае, если он удовлетворяет требованиям соответствующего ГОСТа и ТУ

Стандарт на готовые продукты охватывает:

1) определение консервов, то есть, что именно подразумевается под тем или иным названием;

2) классификацию по видам и сортам;

3) технические условия, которые включают: а) количество и порядок укладки в банку продуктов (овощей, фруктов, рыбы, мяса); б) количественное соотношение элементов консервов; в) основные требования, предъявляемые к сырью и вспомогательным материалам, из которых готовятся консервы; г) ряд химических и бактериологических показателей, обеспечивающих полную безвредность и высокое пищевое достоинство; д) органолептические показатели — цвет, запах и, что особенно важно, вкус консервов;

4) правила упаковки и маркировки;

5) правила приемки, которые включают отбор проб и методы испытаний.

При определении технических показателей прежде всего обращают внимание на внешний вид банок, предназначенных для испытания.

В протоколе исследования отмечают:

1) наличие и содержание этикетки или этикетной надписи;

2) внешний вид тары (жестяной, стеклянной, деревянной), то есть наличие или отсутствие видимых дефектов — помятость корпуса, крышки или донца, ржавчина и степень ее распространения; дефекты в закатке донца или крышки; видимое простым глазом нарушение герметичности — потеки, вздутие крышек и пр.

Далее проверяют герметичность банок по методам, описанным в главе двенадцатой.

На стерильность проверяют банки, выдержавшие пробу на герметичность; для этого выбирают из них преимущественно образцы, в которых при встряхивании слышен плеск.

Отобранные банки с консервами выдерживают в лабораторном термостате при 37° С в течение 5 суток (рыбные, фруктовые и овощные) и 10 суток (мясные). Вздутие жестяной банки, не опадающее при надавливании на дно или снова появляющееся по устранении надавливания, указывает на недоброкачественность консервов. Отсутствие вздутия не гарантирует полной стерильности консервов, поэтому параллельно с термостатным испытанием на стерильность производят бактериологическое исследование консервов по методам, указанным в ГОСТе.

У консервов в жестяной таре проверяется состояние внутренней поверхности после освобождения тары от содержимого. После промывания и немедленного протирания досуха банок отмечают:

а) наличие и распространение темных пятен обнажившегося железа, сульфидов и других соединений металлов в результате коррозии;

б) наличие и распространение ржавых пятен;

в) наличие и размеры наплывов припоя внутри банки;

г) степень сохранности лака или эмали на внутренней поверхности, а также состояние резиновой пасты у донышка и крышки банок.

Далее стандартом предусматривается определение органолептических показателей — внешнего вида, запаха, вкуса, степени разваренности продукта, отсутствия или наличия примесей. Для этого из отобранных для испытания банок выбирают одну, вскрывают ее и подробно отмечают: для мясных консервов — внешний вид мяса и бульона, консистенцию мяса, запах и вкус в холодном и горячем состояниях; для рыбных — внешний вид, консистенцию мяса, запах и вкус в холодном состоянии. То же отмечают для овощных и фруктовых консервов. При этом необходимо иметь в виду, что на вкус проверяют только те консервы, которые не содержат патогенных микроорганизмов и имеют нормальный запах (запах лучше всего определять при вскрытии банки).

Для определения веса нетто тщательно вымытую и вытертую банку с консервами взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г, затем банку вскрывают, удаляют содержимое и взвешивают промытую вытертую пустую банку. По разности между весом невскрытой банки и пустой определяют чистый вес консервов.

Техника определения составных частей консервов зависит от вида последних и производится не ранее чем через 10 дней после изготовления для рыбных консервов, через 15 дней для компотов и маринадов и не ранее чем через 1 день после изготовления для остальных видов консервов.

Банку с мясными консервами предварительно нагревают

в горячей воде, вскрывают и вынимают мясо вместе с твердым жиром. Остальное содержимое банки процеживают через сито, на котором остаются лук, перец, лавровый лист и мелкие частицы мяса и жира. От мяса отделяют твердый жир, к которому присоединяют жир, снятый после застывания с процеженного бульона, и задержавшиеся на сите мелкие частицы его. Такую же операцию продельывают с мясом и, кроме того, собирают в отдельную чашечку лавровый лист, перец и лук. Каждую отобранную часть консервов взвешивают отдельно, затем взвешивают пустую, вымытую и вытертую банку, и общий вес мяса, жира и пряностей вычитают из веса нетто — разность определяет вес бульона.

Техника определения составных частей рыбных консервов несколько иная. Дно банки взвешенной вскрывают и слегка отгибают наружу, чтобы сквозь образовавшийся зазор не проходили твердые составные части консервов, затем банку наклоняют и сливают жидкую часть возможно полнее в предварительно взвешенную фарфоровую чашку.

После того как жидкая часть консервов будет слита, отгибают (до конца) дно банки и содержимое банки переносят в другую фарфоровую чашку, также предварительно взвешенную, затем пинцетом тщательно отбирают специи в третью взвешенную чашку. Чашку с рыбой взвешивают, после чего вынимают кости и переносят их в чашку со специями. Чашки с жидкой частью консервов и со специями, а также пустую, хорошо вымытую и вытертую банку взвешивают отдельно.

Содержание в консервах рыбы или несъедобных частей  $x$  в % определяют по формуле:

$$x = \frac{c \cdot 100}{a - b},$$

где:  $c$  — вес рыбы или несъедобных частей;

$a$  — вес банки с содержимым;

$b$  — вес пустой банки.

В фруктовых компотах, овощных консервах и маринадах составные части определяют следующим образом. Тщательно вытертую снаружи банку взвешивают с точностью до 0,1 г, затем банку вскрывают и все содержимое переносят на сито, поставленное над фарфоровой чашкой, предварительно взвешенной. Жидкости дают стечь ровно в течение 2 мин. Продукт распределяют по сити так, чтобы он образовывал слой одинаковой толщины. Сито должно иметь диаметр 20 см, высокий жестяный корпус, а сетка должна быть изготовлена из луженой проволоки диаметром 2,5—3 мм и иметь четыре отверстия в 1 см<sup>2</sup>.

Через 2 мин фарфоровую чашку с жидкостью взвешивают и определяют вес жидкой части консервов. Затем взвешивают пустую, вымытую и высушенную тару и определяют вес нетто. По разности между весом нетто и весом жидкой части консервов

находят вес плодов или овощей и высчитывают содержание их в процентах.

При исследовании варенья, джема и повидла навеску в 200 г средней пробы подогревают на водяной бане до 60° С, переносят продукт на сито и дают сиропу стечь в течение 5 мин в предварительно взвешенную фарфоровую чашку. По весу чашки с сиропом вычисляют соотношение между сиропом и плодами варенья.

При наличии бочковой тары находят вес брутто отобранных двух-трех бочек, затем из каждой бочки содержимое перекладывают в подготовленную чистую сухую бочку, а тару после тщательной очистки деревянной лопаточкой обмывают теплой водой, насухо вытирают и взвешивают. По разности находят вес нетто.

Для анализа сушеных фруктов и овощей берут навеску в 200 г и помещают ее на стекло, положенное на белую бумагу. Пробу пинцетом разбирают на части (посторонние примеси, поврежденные плоды и пр.) в соответствии с требованиями стандарта. Затем взвешивают каждую отобранную часть и вычисляют процентное соотношение отдельных частей во всей навеске.

Для определения содержания рассола в квашеной капусте взвешивают средний образец (3—4 кг) капусты вместе с рассолом и определяют количество сока, свободно стекающего в течение 15 мин. Для этого отвешенный образец капусты помещают на наклонно поставленную чистую доску и через указанный промежуток времени взвешивание повторяют. Результаты вычисляют в процентах.

Для пищевых продуктов группа органолептических признаков, отличающихся, несомненно, значительной субъективностью, является важным показателем их качества. Для уменьшения элементов субъективности органолептическая оценка должна производиться либо опытными специалистами (дегустаторами), либо большой группой работников (массовая дегустация); последнее дает более достоверную оценку.

Решающее значение в общей дегустационной оценке продукта принадлежит вкусовым ощущениям, которые являются, собственно, комплексом ощущений, так как они тесно переплетаются с ощущениями обонятельными, осязательными и др. Вкус возбуждается только растворимыми в слюне веществами, которые при этом и вызывают различной интенсивности ощущения сладости, горечи, кислотности и солености продукта. Острота вкуса находится в некоторой зависимости от таких факторов, как температура продукта, консистенция и др. Так, например, консистенцией обуславливаются такие ощущения, как твердость, мягкость, однородность продукта. Собственно вкусовые ощущения, переплетаясь с осязательными ощущениями, создают суммарные впечатления о вкусе.

При вкусовых ощущениях особенно резко проявляется субъективность органолептического метода — его зависимости от профессии дегустатора, условий работы и пр. Поэтому органолепти-

ческие исследования и дегустация должны проводиться по специально разработанным правилам, научно обоснованным и отражающим специфичность состава и физико-химического состояния продукта.

Правила дегустации должны предусматривать устранение влияния всяких мешающих факторов, например моментов психического воздействия, посторонних запахов и смешения вкусов.

Дегустацию целесообразно производить вслепую, во избежание элементов внушения, то есть дегустирующим не должны быть известны ни место, ни способ изготовления продукта, ни рецептура, ни дата изготовления и т. п. Подаваемые на дегустацию образцы должны иметь лишь номера, отличающие их один от другого.

Чтобы избежать влияния запахов и вкуса опробованных образцов на последующие, необходимо после опробования каждого образца ополаскивать рот чистой водой и между испытаниями двух разных образцов выдерживать небольшие паузы. Кроме того, дегустатора не следует перегружать исследованием большого количества образцов. Для получения сравнимых результатов оценку выражают условными количественными показателями — баллами. Каждому отдельному признаку, в зависимости от его значимости в оценке продукта, отводится разное количество баллов.

Существуют две системы построения балльной оценки. Одна из них охватывает только органолептические признаки, другая, более широкая, включает, кроме органолептических, еще показатели технические, химического состава и др.

Органолептическая оценка консервов производится по столбальной системе в соответствии с нижеследующей примерной схемой:

Показатели	Баллы
Вкус и запах	40
Внешний вид	20
Цвет . . . . .	15
Консистенция	25
<hr/>	
Итого	100

В зависимости от суммы баллов консервы относятся к одному из следующих сортов (табл. 25).

Таблица 25

Сорт	Общие баллы	Оценка	
		за вкус и запах, не ниже	за консистенцию, не ниже
Высший	100—96	40	25
Первый . . . . .	95—81	35	20

В зависимости от результатов оценки консервы можно отнести к тому или иному сорту (если разработана шкала, позволяющая установить зависимость между балльной оценкой и сортностью) либо определить качество (отличное, хорошее или плохое); например, может быть такое соотношение:

отличное	от 100 до 90 баллов
хорошее . . .	89 . 80 .
удовлетворительное	79 . 70 .
слабое .	69 . 60 .
плохое	59 . 50 .

При этом методически правильнее будет определять качество балльной оценкой каждого показателя в отдельности, а не суммарным количеством баллов, установленным для тех или иных консервов.

Чтобы можно было вывести правильное заключение по данным балльной оценки, необходимо указать признаки, при которых консервы следует браковать (например, присутствие посторонних предметов, загрязненность, гнилостный запах и т. п.). При наличии такого признака нет смысла оценивать все остальные показатели и подводить итог в виде суммы баллов; в противном случае может оказаться, что консервы, имеющие прогорклый вкус, должны быть признаны хорошими или удовлетворительными вследствие того, что остальные качества его удовлетворительные или даже хорошие.

Вопрос о пищевом достоинстве консервов не может быть решен окончательно, если не выяснена их усвояемость, витаминность и калорийность. Основными источниками калорий в пищевых продуктах, как известно, являются усвояемые жиры, белки и углеводы. Их теплота горения связана с элементарным химическим составом и полнотой окисления в организме. Усвояемые углеводы, жиры окисляются в организмах полностью до углекислого газа и воды. Что касается белков, то продукты их распада (мочевина, мочевая кислота) обладают еще некоторой теплотворной способностью, которая, очевидно, теряется для организма (в среднем на каждый грамм белков потеря составляет 1,3 ккал). Поэтому физиологическая калорийность белков получается равной 4,3 (5,6 — 1,3).

Обычно средняя физиологическая калорийность выражается в ккал.

для белков .	4,1
„ жиров . .	9,3
„ углеводов	4,1

Зная эти величины, легко подсчитать количество калорий для любого исследуемого продукта.

Пусть в результате химического анализа установлен следующий состав консервов из судака:

азотистых веществ в пересчете	
на белок . . . . .	12 % от сухого вещества
жиров . . . . .	15 % " "
углеводов . . . . .	2,5 % " "

Следовательно в 100 г консервов содержится:

белка	$4,1 \cdot 12 = 49,2$ ккал;
жира . . . . .	$9,3 \cdot 15 = 139,5$ ккал;
углеводов	$4,1 \cdot 2,5 = 10,25$ ккал;

что составляет в сумме  $49,2 + 139,5 + 10,25 = 198,95$  ккал.

Величина калорийности не является стандартным показателем качества консервов, так как стандарт не охватывает собой многих химических величин, необходимых для подсчета калорийности.

**ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРИИ**

Работа по контролю осуществляется аппаратом ОТК и лаборатории, состоящим из трех групп: технологической, микробиологической и аналитической.

Технологическая группа, руководимая непосредственно заведующим лабораторией, состоит из сменного химика и сменных лаборантов. Круглогодичный штат этой группы для основной массы консервных заводов устанавливается в количестве двух сменных химиков и двух-трех цеховых лаборантов.

Микробиологическая группа состоит из старшего микробиолога, которому для ведения микробиологического контроля в каждой смене помогает один лаборант.

Аналитическую группу возглавляет помощник заведующего лабораторией (он же первый аналитик). Группа состоит из химиков-аналитиков и лаборантов, число которых, как и для других групп, устанавливается в зависимости от мощности завода, ассортимента выпускаемой продукции, характера и степени механизации производственного процесса и других факторов, обуславливающих объем работ лаборатории.

Проектирование и постройку лаборатории следует вести наряду с постройкой других основных цехов завода.

Для осуществления химико-техпического контроля рекомендуется иметь:

лабораторные комнаты (с рабочими местами для аналитической группы) . . . . .	1—2
весовую . . . . .	1
сероводородную (одновременно для работ с другими вредными газами и для массовых сжиганий консервов) . . . . .	1
кабинет для физико-химических и физических измерений на точной аппаратуре (на мощных заводах)	1
комнату для опытных технологических работ . . . .	1
моечную (одновременно и для других вспомогательных работ) . . . . .	1
микробиологический кабинет (включает посевную)	1
термостатную . . . . .	1
кабинет заведующего лабораторией	1
кладовую . . . . .	1
гардеробную . . . . .	1
карьюторную (при отсутствии общегородской газовой сети) . . . . .	1

Лаборатория должна находиться вблизи от цехов и складов завода, но в достаточной отдаленности от котельной и разгрузочной площадок.

Вопросы проектирования заводских лабораторий в литературе освещены мало [45, 15, 82]. Нормы строительного проектирования предусмотрены стандартом.

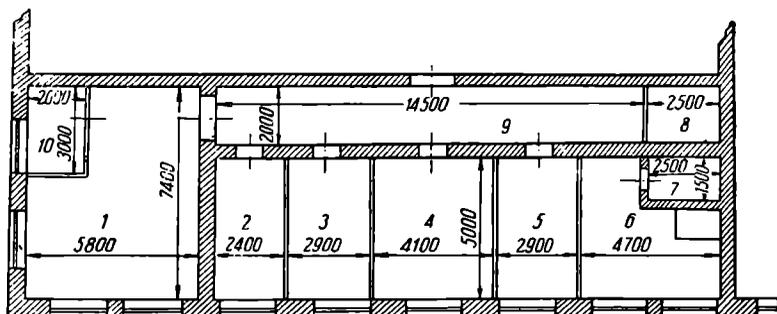


Рис. 58. Типовой план заводской лаборатории:

1 — химический отдел, 2 — комната для газовых работ, 3 — кабинет заводской лаборатории, 4 — технологическое отделение, 5 — моечно-препараторская, 6 — микробиологический кабинет, 7 — термостатная, 8 — кладовая, 9 — коридор, 10 — весовая.

Отметим важнейшие требования, которые необходимо соблюдать при строительстве лабораторий.

Все помещения лабораторий удобнее всего располагать в одном этаже и по коридорной системе.

Аналитический зал рекомендуется размещать в конце коридора во всю ширину здания; такой зал будет освещен с трех сторон. При расположении лаборатории на двух этажах стремятся запроектировать комнаты для работы с точными приборами, а иногда и весовую на первом этаже.

На рис. 58 представлен один из типовых вариантов заводской лаборатории, имеющей 128 м<sup>2</sup> полезной площади.

При выборе строительного материала для капитальных стен и перегородок между комнатами необходимо иметь в виду, что в лабораториях часто работают с легко воспламеняющимися веществами, кроме того, в лаборатории не должно быть сотрясений. Перегородки в весовых комнатах должны обеспечить возможность крепления столов для весов на кронштейнах.

Указанным требованиям к строительным материалам удовлетворяют кирпич, железобетонные перекрытия, шлакоалюминитовые набивные перегородки. Материал для покрытия пола должен быть достаточно стойким по отношению к обычным химическим реактивам (кислотам, щелочам и др.), кроме того, легко отмываться от разного рода химических загрязнений и жира, особенно часто попадающего на пол лабораторий консервных заводов. Нередко

применяемый гладкий и однотонный линолеум лишь в некоторой степени удовлетворяет этим требованиям. Лучше всего для покрытий применять метлахские плитки.

Наиболее подходящей формой окна является трехстворчатое, но с открывающейся средней створкой, а не боковыми. Окна должны быть без поперечных перекладин, чтобы не мешать размещению лабораторных столов. Кроме того, высота подоконников должна совпадать с высотой лабораторного стола (0,9 м); это дает возможность работать на подоконниках с рефрактометрами, микроскопом и другими приборами, требующими сильного освещения. Во всяком случае подоконники не должны быть ниже лабораторных столов.

Наиболее приемлемы следующие размеры окна: ширина 1,9—2,2 м, высота 2,4 м. ГОСТ требует также, чтобы все окна в лабораториях имели большие и легко открывающиеся форточки, что особенно важно при аварии вентиляционного устройства. Площадь окна должна составлять 15—20% площади помещения. Окна должны быть размещены так, чтобы все рабочие места, столы с весами, измерительной аппаратурой и пр. были одинаково хорошо освещены. В лабораторные помещения, однако, не должен попадать прямой солнечный свет. Для рассеивания солнечных лучей при необходимости можно применять матовые стекла.

Значительное внимание необходимо также уделить выбору материала для окраски потолка, стен, окон и дверей. Совершенно не допускается применение свинцовых красок, вызывающих быстрое потемнение окрашенной поверхности. Окраска стен и потолка прежде всего должна способствовать хорошему отражению света, но вместе с тем мало изменяться от всегда выделяющихся в лабораториях паров и газов. Этим требованиям удовлетворяет светло-желтая окраска.

В лабораторных помещениях необходимо предусмотреть панель, покрытую масляной краской (до 1,8—2 м высоты); стена над панелью должна быть выкрашена более светлой клеевой краской.

В списке обязательных помещений лаборатории важнейшее место занимают комнаты с рабочими местами для аналитической группы — химического отделения.

Лабораторные комнаты обычно планируют на 4—6—8 работающих, причем нормой рабочей площади на одного аналитика считают 3 *пог. м* лабораторного стола при общей площади около 15 м<sup>2</sup> на работника. Лабораторные столы наиболее удобно располагать попарно, перпендикулярно наружной стене. Нормальное расстояние между столами должно составлять 1,5—2 м. Одновременно с размещением лабораторных столов необходимо планировать вытяжные шкафы, столы для электроннагревательных приборов (хорошо изготовлять из железобетона и закреплять на

кронштейнах), столы для титрования, полки с реактивами, столы для центрифуг, мельниц для измельчения и пр.

На рис. 59 приведен один из возможных типовых вариантов плана лабораторной комнаты на пять рабочих мест.

Окна комнат для физических и физико-химических измерений, весовых комнат и микробиологического кабинета должны выходить на север или в крайнем случае на восток. Нагревание точных приборов, весов прямыми солнечными лучами может резко

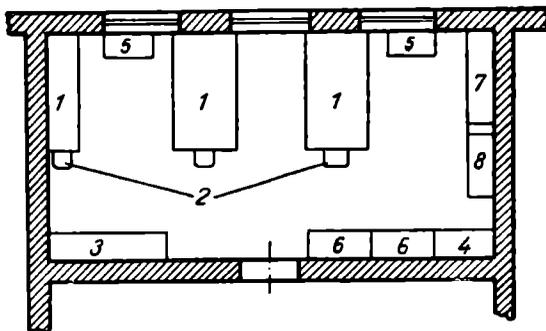


Рис. 59. Типовой план лабораторной комнаты:

1 — лабораторный стол, 2 — раковина, 3 — вытяжной шкаф, 4 — стол для нагревательных приборов, 5 — письменный стол, 6 — рабочий стол для технических весов и центрифуг, 7 — стол титровальный, 8 — шкаф лабораторный.

понизить точность измерений. Прямой солнечный свет, кроме того, утомляет глаз, а попадая в микробиологический кабинет, может влиять на культуру и при длительном действии расплавлять клей, которым склеены линзы.

Весовая обязательно должна иметь капитальную стену, к которой не примыкают электродвигатели или другие машины. К такой капитальной стене на кронштейнах прикрепляются массивные деревянные доски (4 см) или мраморные подставки шириной 45—50 см на высоте 80 см, каждая для одних весов. Число аналитических весов определяют, исходя из расчета одних весов на два-три работника лаборатории.

В микробиологическом кабинете для работ с чистыми культурами должна быть предусмотрена асептическая камера — помещение, отделенное от остальной комнаты стеклянными стенами и стеклянным потолком (бокс).

Камера должна быть ниже потолка комнаты; минимальные размеры ее: глубина 1 м; ширина 1,5 м. Нижняя часть стенок и дверь (высота 80 см) должны быть деревянными, а остальная часть застеклена. Камера внутри и снаружи должна быть выкрашена белой масляной краской; в ней должен поместиться

рабочий стол и плоский шкаф с чистыми культурами. Столы для микроскопирования (высота 80 см) ставят перед окнами.

Комнаты для термостатов строят так, чтобы пол, потолок и двойные стены имели воздушные прослойки; для изолирования применяют хороший нетеплопроводный материал. Двери делают двойными и между ними оставляют тамбур, чтобы при входе и выходе не изменялась температура помещения. Для поддержания постоянной температуры устанавливается электрический нагреватель с терморегуляторами, а также хорошая вентиляционная система. Комнату обычно делят на два-три взаимно изолированных отделения, в которых можно поддерживать разные температуры.

В комнате для технологических работ, помимо рабочих столов, должна быть необходимая аппаратура для различных опытных работ в полупроизводственном масштабе (вакуум-аппарат малых размеров, небольшая протирка, небольшой емкости двутельный котел, автоклав) и всевозможные контрольно-измерительные приборы.

Несмотря на то, что конструкция лабораторной мебели имеет огромное значение для правильной работы лаборатории, стандартизация еще по-настоящему не коснулась этого участка нашей промышленности, хотя в справочнике лабораторного оборудования Союзлаборреактива приведены типовые образцы многих предметов лабораторной обстановки.

Максимального внимания заслуживает конструкция лабораторного стола в аналитическом зале, так как такой стол, оборудованный водопроводом, канализацией, газом, электрическим током, составляет основное рабочее место работника лаборатории. Хорошо оборудованный лабораторный стол значительно повышает эффективность контрольно-аналитической работы.

Столы лабораторные — высота 90 см от уровня пола до верхнего края столешницы, ширина 75 см и длина 300 см; состоят из нижней и верхней частей и полок; в нижней части по краям стола устраивают два шкафчика, каждый шириной 60 см и высотой 72 см; внутри шкафчика помещают одну передвижную полку; между шкафчиками на высоте 35 см от уровня пола устраивают неподвижную полку шириной 50 см.

Шкафчики должны стоять на полу, чаще всего их делают без ножек, чтобы под ними не накапливались пыль и грязь; верхняя часть столов выступает над нижней на 20 см; она состоит из ящиков, столешницы и полок над ней. По всей длине стола устраивают три ящика: один шириной 140 см и два по 60 см; высота ящиков 10 см, длина — во всю ширину стола. Средний широкий ящик предназначается для фильтровальной бумаги, бюреток, стеклянных трубок и т. п.

Поверхность столешницы пропитывают горячим раствором следующего состава: воды 2500 г, хлористоводородного анилина

400 г, нашатыря 160 г; когда раствор впитается и дерево просохнет, его обрабатывают горячим раствором иного состава: воды 2500 г, медного купороса 400 г, бертолетовой соли 200 г. На второй раствор после просушивания снова наносят первый и так каждым раствором, последовательно один за другим, покрывают четыре раза. Окрашенную поверхность шлифуют стеклянной бумагой и пропитывают горячей олифой. Краска эта очень прочна и не поддается действию даже крепких кислот и щелочей. Столы можно также покрывать линолеумом.

Полки делают из сухих сосновых досок толщиной 2 см и шириной 24 см; располагают их одна над другой: первую на высоте 30 см, а вторую — 50 см от уровня столешницы. Длина полок должна быть такой же, как и столов, причем через каждые 75 см ставят подпорку во избежание прогиба. Все части столов, кроме столешницы, покрывают прозрачным лаком.

Лабораторные столы рекомендуются изготовлять из выдержанного сухого дуба; такие столы служат длительное время. Можно употреблять для остова сухой сосновый лес, филенки готовить из трехслойной или пятислойной фанеры, но для столешницы желательнее применять дуб.

К лабораторным столам подводят газовые, водопроводные и канализационные трубы, которые не следует наглухо прикреплять к столам во избежание затруднений при ремонте или перестановке мебели. У лабораторных столов устанавливают сливные раковины, а над ними, на высоте 45—50 см от дна раковины, два или три водопроводных крана (на тройнике или крестовине) с насадками для каучуковых трубок.

Хорошим материалом для раковин является керамика, худшим — фаянс. Раковины из керамики изготовляются, например, Боровичским химкомбинатом. Они имеют прямоугольную форму, хорошо обожжены и равномерно покрыты глазурью коричневого цвета. Эти раковины не поддаются действию даже крепких химических реактивов и хорошо противостоят резкому изменению температуры выливаемых жидкостей. Сточное отверстие раковины рекомендуется снабдить сеткой с пробкой, а под раковиной обязательно расположить свинцовый сифон.

При использовании в лаборатории электрооборудования необходимо проектировать систему электрической сети. Все лабораторные столы должны быть снабжены достаточным количеством штепселей: один штепсель на каждые 75 см длины стола. Штепсели делают под полками или над полками, но всегда выше поверхности столов для предотвращения попадания в штепсели жидкостей. Штепселями обычно пользуются для мелких нагревательных приборов, расходующих до 0,5 кВт энергии.

Крупные электронагревательные приборы (печи, большие сушильные шкафы и пр.) уже при проектировании размещают в определенных местах (специальные столы), к которым подводят

ток, и монтируют соответствующие щиты с рубильниками. В определенные места лаборатории подводится также силовая электрическая сеть для обеспечения работы аппаратов с электродвигателями, вакуум-насоса, аппарата для встряхивания и др.

Столы рабочие с ящиками или без них на массивных, квадратного сечения ножках из сосновых или дубовых досок; высота стола 90 см, длина столешницы 150 см и ширина 75 см; толщина досок 4 см.

Столешница должна выступать над нижней частью стола на 10 см, поверхность ее покрывают линолеумом или толстым стеклом (столы для титрования). В случае надобности под столешницей устраивают два выдвижных ящика, каждый шириной 50 см, высотой 10 см и длиной во всю ширину нижней части стола.

Столы без ящиков обычно предназначены для установки технических весов, мельниц и других приборов.

Столы для электронагревательных приборов покрывают асбестовым картоном либо столешницу делают из бетона, облицованного керамическими плитками; в остальном они ничем не отличаются от предыдущих.

Столы, укрепленные на кронштейнах, служат для установки аналитических весов, высота стола 80 см, считая от уровня пола до верхней поверхности столешницы. Столешницу делают из отборных дубовых досок толщиной 4 см, длина ее 150 см. Под столешницей с правой стороны устраивают выдвижной ящик шириной 40 см, высотой 10 см и длиной во всю ширину столешницы. Столешницу привинчивают к двум прочным железным кронштейнам, которые закрепляют в капитальной стене, расстояние между кронштейнами 1 м. Каждый стол рассчитан на одни весы с местом для эксикатора и равновеса.

Столы для установки отдельных приборов (микроскопов, рефрактометров, колориметров и т. п.). Для этой цели предназначены столы, обычно служащие для установки пишущих машинок, высотой 75 см, длиной 100 см и шириной 75 см с боковым шкафчиком.

Столы моечные такого же устройства, как описанные рабочие столы без ящиков, но ширина их 90 см. Столешницу делают не сплошной, а с вырезом размером 82×45 см; в этот вырез вставляют свинцовый ящик высотой 20 см с отогнутыми краями, которыми его закрепляют в столешнице; снизу ящик поддерживается планками. На дне ящика, на высоте 5 см от верхнего края задней стенки, имеются два отверстия, сообщающиеся сифонными трубками: нижнее — спускное и, верхнее — перепускное для предотвращения переполнения ящика в случае закупоривания сифона спускной трубы; отверстия должны быть закрыты свинцовыми сетками. На дно ящика укладывают деревянную решетку из планок (сечение каждой планки 2,5×2,5 см), предохраняющую посуду от ударов о дно ящика.

Высокие табуретки высотой 60 см (к столам высотой 90 см) и низкие высотой 50 см (к столам высотой 80 см) служат для сиденья; и те и другие имеют квадратное сидение — 40×40 см, выступающее над ножками на 5 см.

Вытяжные шкафы (их существует несколько типов) отличаются формой, размерами, способом устройства тяги и пр. Наиболее распространены в заводских лабораториях вытяжные шкафы шириной 1,5 м и длиной 2,5 или 3 м.

Шкаф имеет наклонную (шатровую) крышу, образующую с вертикальной стеной угол в 45°. Крыша, как и стенки шкафа, изготавливаются из деревянных застекленных рам. Нижние рамы передней и боковых стенок шкафа делают на петлях или подъемными. Верхние застекленные рамы передней части шкафа закреплены неподвижно. Дно шкафа делают бетонным или из керамических плиток; такими же плитками выкладывают стены, к которым примыкает шкаф.

Шкаф устанавливают на высоте 90 см от уровня пола, высота его до основания крыши 150 см, общая высота с крышей 275 см и глубина 65 см. Вдоль шкафа рекомендуется сделать выступ шириной 10 см; при открывании и закрывании шкафа на него можно ставить приборы и посуду. Нижнюю часть шкафа делают или открытой, или на подобие нижней части лабораторного стола; иногда дверцы устраивают на роликах.

Внутри шкафа проводят газ и воду, а вдоль стены, к которой примыкает шкаф, под водопроводными кранами прикрепляют сливные свинцовые воронки (1—2 на каждый шкаф), соединенные с канализационной системой. Вытяжные шкафы должны быть оборудованы также розетками для электронагревательных приборов.

Электрические провода не должны находиться внутри тяги ввиду возможности короткого замыкания вследствие разъедания их парами кислот; если же провода протягивают внутрь шкафа, их закладывают в трубки.

Часто вытяжные шкафы устанавливают в двух разных комнатах вдоль одной и той же внутренней стены, упрощая этим устройство вентиляционных каналов.

Наличие хорошей тяги в вытяжном шкафу любого типа зависит от формы, размера и местоположения вытяжной трубы и вытяжных отверстий, размеров и расположения вентиляционных каналов, системы (размер, тип и производительность) вентиляторов, развиваемого ими напора и т. п.

Вытяжная труба (диаметр 10 см и более) должна быть изготовлена из свинца и покрыта кислотоупорными лаками. Применяются также железные и гончарные трубы. Труба, соединяющая вытяжной шкаф с вентиляционным каналом, проходит по стене в середине шкафа и опускается до 10 см от дна шкафа, где она разветвляется в обе стороны в форме перевернутой буквы Т.

В шкафах малых размеров (1,5 м) труба может быть прямой, без разветвления, с отверстиями наверху и внизу. В разных местах трубы, на различной высоте, прорезают закрывающиеся заслонками отверстия диаметром 8 см и более. Отверстия делают в обоих концах разветвлений трубы на высоте 75 и 150 см от уровня дна шкафа. Наличие вытяжных отверстий на разной высоте обеспечивает удаление из шкафа газов и паров разных температур и плотностей (тяжелые, средние, легкие). При одном вытяжном отверстии очень трудно, а иногда и невозможно удалить из шкафа все газообразные продукты.

Правильно установив вытяжную трубу, необходимо далее поддерживать достаточно высокую скорость просасывания воздуха, газов и паров через всю вентиляционную систему, то есть через трубу и каналы. В лабораторных помещениях нормой является 8—10-кратный общий воздухообмен, а в сероводородных (и других газовых комнатах) 12—15-кратный общий обмен воздуха. Исходя из этих норм, а также принятых у нас скоростей воздуха в дверцах шкафов (не ниже 0,5 м/сек) и скоростей воздуха в сечении шкафа (не ниже 0,15 м/сек), можно проверить расчеты вытяжки. Вытяжную систему необходимо проверять также, исходя из допустимого предела содержания в вытяжном шкафу ядовитых паров и газов, с которыми приходится иметь дело при работе.

*Пример 1.* Определить расход воздуха в небольшом вытяжном шкафу (сечение  $2 \times 0,7$ ), если одновременно открыты три дверцы (сечение  $0,5 \times 0,7$ ).

1. По скорости в проветах дверок

$$(0,5 \times 0,7) 3 \cdot 0,5 \cdot 3600 = 1890 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

2. По скорости в сечении шкафа

$$(2 \times 0,7) 0,15 \cdot 3600 = 756 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

*Пример 2.* Проверить вытяжную систему по предельно допустимому содержанию ядовитых газов.

Выделяется 100 л/ч аммиака; предельная норма в вытяжном шкафу 1,9 л/м<sup>3</sup>. Необходимый объем составит 1000 л, т. е. 526 м<sup>3</sup>/ч. Объем шкафа 2,5 м<sup>3</sup>. Следовательно, общее количество смеемого воздуха равно  $526 \cdot 2,5 = 1315 \text{ м}^3/\text{ч.}$

Предельно допустимые концентрации газов в воздухе рабочих помещений приводятся в табл. 26.

Установив по расчету нужную скорость для просасываемого воздуха, а также общее количество воздуха, подлежащее удалению из запроектированной лаборатории в час (по ее кубатуре), решают вопрос системы вентиляционных каналов и типа вентиляторов.

При наличии небольшого количества вытяжных шкафов наиболее рациональное устройство вентиляции будет заключаться в следующем. Вентиляционные каналы всех вытяжных шкафов (кроме комнаты для газовых работ) выводят в общий ход и к нему подбирают соответствующий вентилятор; вытяжные шкафы

Таблица 26

## Допустимые концентрации газов (в мг на 1 л)

Газ	Концентрация	Газ	Концентрация
Аммиак .	0,02	Сероводород .	0,015
Ацетон .	0,02	Сероуглерод . . . .	0,01
Ацетилен .	0,5	Хлористый водород .	0,005—0,007
Акролеин .	0,002	Хлор . . .	0,002
Бензин .	0,5	Хлороформ .	0,10
Бензол .	0,05	Формалин .	0,05
Бром . . . . .	0,002	Фосген .	0,0005
Мышьяковистый водород .	0,0005	Толуол . . . .	0,20
Оксид углерода .	0,02—0,03	Этиловый эфир .	0,30
Сернистый газ .	0,02—0,04	Трихлорэтилен .	0,10

комнаты для газовых работ обслуживаются отдельным вентилятором.

Система малых вентиляторов (каждому вытяжному шкафу отдельный вентилятор) удорожает строительство, но она весьма эффективна при эксплуатации (устраняется бесполезная трата электроэнергии); в случае аварии одного вентилятора остальные продолжают работать.

Зависимость между объемом подлежащего удалению воздуха, номером вентилятора и мощностью электродвигателя (1 л. с. = 0,736 квт) представлена в табл. 27, составленной по каталогу вентиляторов Мосмаштреста.

Таблица 27

Зависимость между объемом воздуха, подлежащего удалению, номером вентилятора и мощностью электродвигателя при давлении 30—40 мм рт. ст.

Вентилятор № 4		Вентилятор № 5		Вентилятор № 6		Вентилятор № 8	
	м <sup>3</sup>		м <sup>3</sup>		м <sup>3</sup>		м <sup>3</sup>
4,320	1,45	6,900	1,85	11,664	3,16	17,690	4,82
2,680	1,59	7,500	2,05	12,686	3,57	19,170	5,40
5,040	1,73	8,065	2,20	13,508	3,97	20,646	6,05
5,400	1,90	8,640	2,40	14,480	4,45	22,120	6,80
5,760	2,12	9,205	2,67	15,452	4,95	23,590	7,55
6,120	2,40	9,800	3,02	16,424	5,47	25,070	8,52
6,480	2,70	10,370	3,40	17,396	6,08	26,540	9,26
6,800	3,00	10,950	3,90	18,368	6,05	28,015	10,20
7,200	3,30	11,520	4,50	19,340	7,38	29,490	11,20

Чтобы предохранить от разрушения шкафы, воздухопроводы и вентиляционные устройства, следует внутренние части покрывать кислотоупорным составом. Для этой цели может быть рекомен-

дован бакелит. Последний растворим в щелочах и поэтому не должен применяться там, где преобладающая масса выделений имеет щелочной характер. Из других составов может быть рекомендован асбозурит, т. е. смесь асбестиста и каустического магнетита в растворе хлористого магния (поровну). Металлические части шкафа следует покрывать также кислотоупорным составом.

Лаборатория при всяком консервном заводе должна быть обеспечена оборудованием как общего типа для всех химико-аналитических лабораторий, так и специального типа для работ по контролю консервного производства.

## ОСНОВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ЗАВОДСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

### Для химико-аналитических работ

1. Аппарат Бомбаго для определения герметичности консервных банок
2. Аппарат Эриксена для испытания жести
3. Аппарат Сокслета для определения жира
4. Аппарат Орса-Фишера для анализа газов
5. Аппараты Киппа
6. Арифмометр
7. Аспиратор
8. Аппарат Бренкена для определения температуры вспышки нефтяных продуктов
9. Бани водяные с постоянным уровнем, обыкновенные и с электрическим нагревом
10. Бани песочные, обыкновенные и с электрическим нагревом
11. Бани масляные
12. Барометр стенной
13. Весы аналитические с разновесами
14. Весы теххимические с разновесами
15. Весы Беранже с разновесами
16. Весы технические автоматические
17. Весы Мора-Вестфала
18. Весы торзлонные
19. Воронки для горячего фильтрования
20. Вакуум-сушильный шкаф
21. Водоструйные насосы
22. Вискозиметры
23. Газовые горелки
24. Газометр
25. Доски для сушки посуды
26. Зажимы Мора, Гофмана и др.
27. Компаратор Вальполя
28. Колориметр Дюбоска
29. Колориметр-нефелометр с фотоэлементами
30. Колориметр фотоэлектрический
31. Мельница лабораторного типа
32. Мех пожной
33. Мясорубка
34. Мешалка механическая
35. Микрометр
36. Ножи для резки трубок
37. Очки предохранительные
38. Плиты электрические для нагрева
39. Печи муфельные электрические
40. Печи тигельные электрические
41. Прибор Михаэлиса для определения pH
42. Потенциометр
43. Полярограф
44. Паяльный стол для стеклодувных работ
45. Перегонный куб с холодильником
46. Пробкомялка
47. Парообразователь
48. Пресс лабораторный
49. Прибор для встряхивания
50. Пинцеты
51. Рефрактометр (нормальная модель)
52. Рефрактометр полевой
53. Рефрактометр универсальный
54. Сверла для пробок
55. Счетные линейки
56. Ступки
57. Секундометр
58. Треножки
59. Флуорометр
60. Центрифуга медицинская электрическая
61. Центрифуга молочная электрическая
62. Часы стенные
63. Часы песочные

64. Шкафы сушильные воздушные, электрические с терморегулятором и упрощенного типа
65. Шкаф сушильный с двойными стенками
66. Штативы железные с полным набором колец и зажимов
67. Штативы деревянные для пробирок
68. Штативы деревянные для пипеток
69. Штангенциркули
70. Щипцы разные

### Для технологических работ

1. Автоклав
2. Варочный двутельный котел небольшой емкости
3. Вакуум-аппарат лабораторного типа с вакуум-насосом
4. Вакуум-насос
5. Волчок
6. Дробилка
7. Мельницы лабораторного типа
8. Машина для протирания проб
9. Пресс небольшой винодельческого типа
10. Инструментарий

### Для микробиологических исследований

1. Автоклав лабораторного типа, рассчитанный на давление до 3 атм, с предохранительным клапаном и манометром
2. Бани водяные электрические
3. Весы техникохимические с разновесами
4. Весы Беранже с набором гирь
5. Воронки медные для горячего фильтрования с электрическим нагревом
6. Доски для сушки посуды
7. Камера счетная
8. Кастрюли для варки питательных сред
9. Корзинки лученые проволочные для стерилизации
10. Колокола для микроскопов
11. Кипятильницы Коха
12. Лупы на ножках
13. Микроскоп с подвижным столиком и иммерсионной системой
14. Микрометр окулярный
15. Микрометр объективный
16. Мясорубка
17. Пенал металлический для стерилизации пипеток
18. Проволока платиновая
19. Пинцеты
20. Термостаты электрические с автоматическими терморегуляторами
21. Центрифуга ручная на 4 пробирки
22. Штативы деревянные для пробирок
23. Шкаф сушильный электрический.

## ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА

### ПРОИЗВОДСТВО ТОМАТНЫХ ПРОДУКТОВ

**Приемка сырья.** Наиболее пригодные для переработки сорта томатов должны обладать многими важными агробиологическими и химико-технологическими свойствами, в частности возможно большей сахаристостью и малым содержанием семян и кожицы. Соответственно этому совхозам и колхозам, снабжающим завод сырьем, дается заказ на посев определенных сортов.

При подведении результатов технологического испытания сортов необходимо, помимо содержания сухих веществ и других ценных химических показателей, учитывать потери сухих веществ в отходах.

Даскалов с сотрудниками [70, стр. 189] рекомендует обязательно определять используемые сухие вещества, которые должны служить основой при оценке сортов томатов либо соответственно другого вида сырья.

Контроль на поле должен обеспечить сбор вполне зрелых, здоровых и чистых томатов. Собранные томаты необходимо укладывать по сортам в стандартные решетчатые ящики емкостью 16 кг и немедленно по окончании сбора отправлять на завод.

Необходимо тщательно следить за тем, чтобы тара и условия транспортирования не ухудшали качества собранного сырья. Тару и автомашины надо систематически дезинфицировать и содержать в чистоте. При погрузке ящики с томатами следует размещать аккуратно, чтобы они не давили своей тяжестью на томаты, находящиеся в других ящиках. Укладывать томаты в ящики лучше всего рядами, а не насыпью; укладка прямыми рядами снижает потери и механические повреждения при транспортировке.

Во время сбора целесообразно определять среднее количество сухих веществ сырья полевым рефрактометром.

На заводе сырье проверяет специальный приемщик, который устанавливает его сорт. Если партия однородна по качеству и между приемщиком и поставщиком не возникает разногласия по поводу оценки, то заключение делается по внешнему виду; в противном случае сортность устанавливается техническим анализом средней пробы.

Количество ящиков  $y$ , которое должно быть отобрано от партии для составления средней пробы, определяют по формуле:

$$y = 0,3 \sqrt{x}$$

где  $x$  — общее количество мест в партии (табл. 28).

Таблица 28  
Зависимость между числом мест в партии и числом необходимых ящиков

Значение $x$	Число ящиков (согласно формуле)	Значение $x$	Число ящиков (согласно формуле)
10	1	281—400	6
11—44	2	401—540	7
45—100	3	541—576	8
101—175	4	577—900	9
176—280	5	901—1105	10

Отбор ящиков производят через равное количество мест. Затем определяют вес нетто отобранной пробы, сортируют ее и вычисляют процентное содержание томатов: а) кондиционных, б) гнилых, в) недозрелых, г) плесневелых, д) битых, мятых, е) с прочими повреждениями.

Полученные данные заносят в накладную-квитанцию при приемке сырья.

Необходимо отметить, что применение математически-статистического метода при отборе проб консервной продукции обеспечивает наиболее объективную и правильную оценку качества. В Чехословакии, например [70, стр. 26], для того, чтобы выяснить, отвечает ли партия установленным требованиям, из нее отбирают следующее количество образцов:

Число мест упаковки	Число образцов
До 25 . . .	9
От 26 до 50 .	12
От 51 до 100	13
Свыше 100 .	15

Характеризуя томатное сырье, укажем, что томаты должны быть свежими, пезагрязненными, цельными и однородными по степени зрелости. Плоды не должны иметь механических повреждений, а также не должны быть поражены болезнями и сельскохозяйственными вредителями. При производстве пюре и пасты допускаются слегка вялые плоды до 5% от общего количества, с зарубцевавшимися трещинами до 10%; сухие вещества, не ниже 3,5%; совершенно не допускаются в производство плоды, загрязненные землей, мятые, битые, с трещинами, с гнилью, плесенью, ожогами и поврежденные вредителями.

**Хранение томатов.** Предельный срок хранения томатов на заводе до начала их переработки в концентрированные продукты не должен превышать 36 ч, а в цельноконсервированные и закусочные — 24 ч.

Соблюдение сроков хранения сырья чрезвычайно важно для получения высококачественного готового продукта. Если хранение сырья задерживается на более длительное время, то неизбежны потери и ухудшение его качества вследствие разложения питательных составных частей томата, главным образом сахаров и витаминов; при этом значительно возрастает бактериальная загрязненность.

Чтобы избежать больших потерь при нормальном сроке хранения, сырье следует хранить в надлежащих условиях — сырьевая площадка должна быть расположена на теневой стороне под навесом из нетеплопроводного материала; размеры площадки должны быть рассчитаны на 36-часовой запас соответственно производительности завода; площадка должна быть цементирована и иметь в нескольких местах стоки для воды в канализацию.

Томаты следует хранить в стандартных ящиках, установленных в штабеля. Во избежание вредного действия процесса внутримолекулярного дыхания при хранении в ящиках необходимо обеспечить достаточный доступ воздуха и возможно более низкую температуру. Чтобы томаты сильно не усыхали, влажность воздуха должна составлять 75—80%. Для измерения влажности и температуры на площадке должны быть психрометр и термометр. При соблюдении всех этих условий предельные потери при хранении составляют в среднем 2%. Чтобы проверить периодически величину потерь, часть прибывшей партии (около 1%) выделяют и взвешивают. Перед переработкой этой партии выделенную часть снова взвешивают и по разности в весе вычисляют процент потерь.

Паспортизацию всех прибывающих партий производят на сырьевой площадке. Ящики каждой отдельной партии томатов укладывают особо и прикрепляют ярлык с указанием номера партии, фамилии приемщика, веса партии, числа ящиков, места, откуда прибыла партия, времени поступления на сырьевую площадку (месяц, число, час), времени снятия плодов с поля и сорта сырья, согласно накладной квитанции о приеме сырья.

По этим данным и показателям качества сырья можно следить за очередностью поступления сырья на переработку.

За процессом хранения следит сменный химик. Раз в смену старший микробиолог отбирает пробу для анализа на бактериальную обсемененность. Все данные заносятся в журнал поступления и расходования сырья.

**Сортировка и мойка томатов.** Томаты, поступающие в переработку, моют, отбраковывают на инспекционном конвейере и снова промывают.

Чистое сырье легче сортировать и легче обнаружить в нем дефекты. Вода для мойки должна удовлетворять нормам питьевой воды. Качество воды проверяет заводская лаборатория.

В процессе мойки теряется некоторая часть сухих веществ вследствие выщелачивания их водой. При кондиционном сырье этот процент потерь является минимальным (до 1%), при увеличении же количества битых и мятых томатов он значительно возрастает. Потери можно установить путем определения сухих веществ (в %) по рефрактометру в отходящих моечных водах и измерения по водомеру количества израсходованной за день воды или определения среднего количества моечных вод, отходящих в час.

Пробы моечных вод (3 л) для таких анализов отбирают через каждые 2 ч в зависимости от местных условий работы непосредственно из-под мойки или из общей трубы, уносящей моечные воды.

По моечной машине каждого типа расход воды следует определять три раза в сезон.

Зная общее количество сырья, подвергшееся мойке, нетрудно подсчитать процент потерь сухих веществ на этом процессе. Качество мойки определяют органолептически.

При мойке томатам могут быть нанесены механические повреждения, которые также обуславливают потери сухих веществ. Целесообразно направлять в лабораторию среднюю пробу томатов для анализа на содержание песка и обсемененность до и после мойки. Исследования показывают, что при мойке с поверхности плодов может быть удалено 90% микроорганизмов и более.

На инспекционном конвейере отбирают битые, гнилые, незрелые томаты, вырезают из них зеленые части и удаляют посторонние примеси. Учетчик взвешивает и отмечает в журнале количество отходов. Периодически целесообразно в средней пробе этих отходов определять рефрактометром количество сухих веществ.

**Дробление и шпарка томатов.** При контроле дробления, так же и на остальных участках контроля, проверяют санитарное состояние машины.

Дробленая масса должна немедленно поступать на шпарку; технологический процесс должен происходить непрерывно, без задержек. Простои, длящиеся больше 30 мин, фиксируют в контрольном журнале, где отмечают и вызвавшие их причины. Полученный продукт подвергают тщательному исследованию; в случае порчи его забраковывают.

Периодически проверяют в аппарате температуру массы после шпарки, она должна составлять 90° С.

**Протирание и финиширование томатной массы.** После шпарки массу немедленно протирают. Качество работы протирочных ма-

шин определяется показателями количества отходов и экстрактивных веществ в них.

Периодически, четыре раза в смену, отбирают пробу отходов в количестве 1 кг, хорошо перемешивают и от нее отбирают 100 г, которые переносят в химический стакан емкостью 600 мл. В стакан добавляют горячую дистиллированную воду, чтобы она с избытком покрыла пробу; содержимое кипятят 15 мин, непрерывно помешивая стеклянной палочкой; после этого смесь фильтруют через марлю, осадок промывают горячей дистиллированной водой, а фильтрат доводят в мерной колбе после охлаждения до 200—250 мл. Затем фильтрат взбалтывают, определяют рефрактометром процент сухих веществ и рассчитывают количество экстрактивных веществ, оставшихся в отходах при протирке.

При нормальной работе протирачной машины экстрактивные вещества в отходах не должны превышать 0,1%. Зная количество отходов за смену, находят потери сухих веществ. Общее количество отходов при протирании (семян и кожуры) зависит, кроме качества работы машины, еще и от сорта томатов; оно колеблется от 4 до 7%. Общее количество сухих веществ в протертой массе определяют рефрактометром и учитывают общий вес массы. Все наблюдения заносятся в лабораторный и частично в цеховой журналы.

Отходы при финишировании контролируются точно так же, как и отходы при протирке, только в этом случае пробы отбираются раз в смену, так как количество отходов при финишировании, как правило, очень невелико.

Контроль за уменьшением меди в продукции описан в главе десятой.

**Уваривание томатной массы.** Протертую массу, подогретую до 90—95°С, уваривают до концентрации 15—20% (томат-пюре) или до 30—40% (томат-паста) сухих веществ. Содержание сухих веществ в томатной массе, поступающей на уваривание, определяют рефрактометром. Когда уваривание ведут до содержания 15% сухих веществ, пробу отбирают в количестве 300 г непосредственно во время загрузки массы в бадьи. Если же уваривание проводится в вакуум-аппаратах, то пробу отбирают в количестве 30 г из резервуара, откуда засасывается масса; при этом перед взятием пробы содержимое резервуара хорошо размешивают.

Объем воды  $W$ , подлежащий выпариванию, можно рассчитать, зная объем  $V$  загруженной томатной массы, процент сухих веществ как в загруженной массе  $x$ , так и в готовом продукте  $y$  определяют по следующей формуле:

$$W = V \left( 1 - \frac{x}{y} \right).$$

По этим данным можно при работе с разовой загрузкой и разовым доливом рассчитать объем готового продукта

$$\left( V_1 = V \frac{x}{y} \right),$$

а при варке с непрерывным доливом можно определить, какому количеству загруженной массы соответствует полученный объем готового продукта  $V_1$ , по формуле:

$$V = V_1 \frac{y}{x}.$$

Весь процесс варки должен проходить под контролем. Санитарно-гигиеническое состояние аппаратуры, тщательность очистки змеевиков от нагара, давление подаваемого в змеевики варочных чанов или вакуум-аппаратов пара, величина вакуума, время варки — все это контролирует сменный химик и отмечает в цеховом журнале. К концу варки лаборант цеха отбирает пробу, размешивает ее, наливает в закрытый цилиндр небольшое количество (25—50 мл), охлаждает и рефрактометрирует. При выгрузке готовой массы из вакуум-аппарата отбирают пробу в количестве 1 кг и поступают далее, как указано выше.

Перспективным является применение специальных рефрактометров (см. главу 3) для автоматического контроля содержания сухих веществ при уваривании на новых линиях и одновременно его регулирования.

Так как при варке в медной аппаратуре неизбежен переход в томатную массу солей меди, необходимо периодически (2 раза в месяц) определять количественное их содержание в средней пробе за сутки.

**Расфасовка в тару.** Томат-пюре разливают, главным образом, в десятилитровые бутылки. Томат-пасту расфасовывают в жестяные и стеклянные банки разных размеров. При расфасовке в бочки добавляют поваренную соль в количестве 10% от веса готового продукта, которую учитывают при расчете веса нетто.

Пригодная тара поступает на мойку. Контролируя качество мойки, периодически проверяют количество микроорганизмов в таре, наличие осколков стекла, количество активного хлора в воде при хлорировании.

При наполнении как жестяной, так и стеклянной и бочковой тары контролируют степень наполнения, температуру разливаемой массы, вес томат-пасты в банке, непрерывность работы и отсутствие задержки в передаче наполненной тары на закатку или укупорку. Первые три определения производятся выборочно сменным лаборантом.

Температура томат-пюре, направляемого для розлива, должна быть не ниже 97°С, томат-пасты, разливаемой в жестяные и

стеклянные банки, не ниже 65°С (желательно выше), а идущей на розлив в бочки, не ниже 85°С.

**Закатка.** Крышки, подаваемые к закатке, контролируют выборочным порядком, причем должно быть проверено:

1) равномерное распределение пасты по углублению крышки и отсутствие на ней каких-либо пузырьков;

2) отсутствие разрывов в пленке;

3) отсутствие пасты на выступе и краях крышки;

4) удовлетворительная сухость пленки, проявляющаяся в том, что паста не прилипает к палочке, которой надавливают на пленки;

5) эластичность пленки (при помощи острого инструмента паста должна сниматься полностью и не крошиться).

Закатанные банки осматривают и определяют наличие и характер брака. Рекомендуется через каждые 2 ч работы закаточной машины закатывать пустую банку и проверять ее герметичность. При этом в случае обнаружения брака устанавливают, по вине какого цеха он произошел, и принимают меры к устранению.

**Стерилизация.** После закатки банки без дефектов немедленно стерилизуют, при этом необходимо обеспечить контроль режима работы каждого стерилизационного аппарата и строгую паспортизацию выгружаемых продуктов. Контроль режима стерилизации заключается в проверке работы контрольно-измерительных приборов (манометров, термометров или термографов), правильности зарядки автоматических самопишущих приборов и в периодической проверке правильности выполнения формулы стерилизации (время подъема пара, собственно стерилизации и спуска пара).

После стерилизации все банки осматривают, отбраковывают и отправляют на склад фабрикатов.

В производстве томатных и всех других видов консервов должны быть созданы условия, исключающие возможность попадания в консервы посторонних предметов. Контроль выполнения специальной инструкции, содержащей мероприятия, предотвращающие такое попадание, является исключительно важным.

**Склад фабрикатов.** При поступлении продукции на склад к каждой партии прикрепляют ярлык, на котором отмечают ассортимент и сорт, дату и смену выработки, номер варки и номер автоклава. На складе фабрикатов проверяют правильность и тщательность браковки, качество этикетировки, соответствие этикеток содержанию банки и, наконец, качество упаковки готовых продуктов. Кроме того, сменный химик проверяет температуру и влажность воздуха по термометру и психрометру, которые находятся на складе.

Абсолютную влажность воздуха (содержание влаги в граммах на 1 м<sup>3</sup>) определяют психрометром Августа и более совершенным психрометром Ассмана У психрометра Августа (рис. 60) на металлической подставке укреплено два одинаковых термометра,

при этом шарик с ртутью одного из них (обычно правого) обернут батистом или другой тонкой материей и опущен в стаканчик с дистиллированной водой, поставленной на 2—3 см ниже шарика термометра. Термометр, обернутый материей, всегда показывает более низкую температуру, так как вода на материи испаряется и ртуть при этом охлаждается. При каждом определении влажности записывают температуру обоих термометров; чем суше воздух, тем больше разница температур.

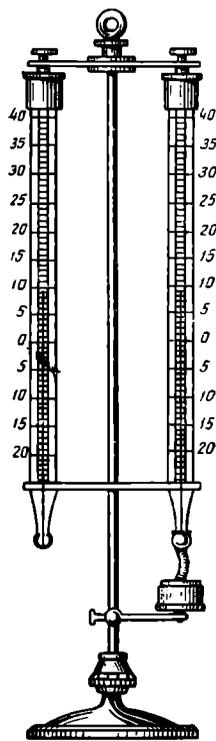


Рис. 60. Психрометр Августа.

У психрометра Ассмана шарики обоих термометров помещены в металлические трубки, через которые равномерно просасывается при помощи небольшого вентилятора исследуемый воздух. Замер температур производится через 4 мин после пуска вентилятора. Влажный термометр и в этом приборе обернут батистом; перед каждым наблюдением его умеренно смачивают дистиллированной водой из особой пипетки.

Установив разность температур, легко по специальным формулам вычислить абсолютную влажность, а затем, зная наибольшую влажность воздуха при данной температуре, рассчитать относительную влажность, то есть выраженное в процентах отношение абсолютной влажности к наибольшей при данной температуре. В производственных условиях, однако, этих расчетов не производят, а пользуются специальными таблицами относительной влажности, связывающими этот показатель с разностью отсчетов термометров.

Кроме указанных психрометров-гигрометров, имеются более сложные, записывающие определяемую влажность непосредственно на диаграмме. К таким самопишущим контрольным приборам относится гигрометр Соссюра, изготовляемый в серийном порядке, и гигрограф Рижара.

**Анализ готовых продуктов.** Завод отправляет готовую продукцию только после того, как заводская лаборатория даст заключение о соответствии данной партии стандартным требованиям и на нее будет составлен сертификат.

В томат-пюре, кроме обычных технических показателей (см. главу пятнадцатую), определяют количество сухих веществ, кислотность, песок, соль (для продуктов в бочках) и тяжелые металлы.

Для более полной характеристики продукта можно рекомендовать периодическое определение количества сахаров, витамина С

и цвета объективным методом. Потемнение томатных и некоторых других консервов, как показали наши исследования, связано с образованием меланоидинов, продуктов реакции сахаров и аминокислот, причем эти реакции проходят в жидкой фазе и по мере повышения концентрации сухих веществ скорость меланоидиновых реакций в процессе хранения готовой продукции повышается.

Аналогичная закономерность связывает с концентрацией сухих веществ содержание в тоματοпродуктах аскорбиновой кислоты. В томат-пасте стойкость ее при хранении намного ниже, чем в томатном соке [96, 1956, т. 7].

Определение цвета томатного пюре и томатной пасты. Навеску испытуемого образца от 3 до 20 г (в зависимости от содержания сухих веществ) доводят прибавлением соответствующего количества воды и спирта до концентрации сухих веществ точно 2,5%. Водно-спиртовую смесь готовят из расчета соотношения спирта и воды 1:1 с учетом влаги, содержащейся во взятой навеске.

Необходимые для добавления к навеске количества спирта  $x_1$  и воды  $x_2$  рассчитывают по формулам:

$$x_1 = 0,195PA \text{ мл}; \quad x_2 = \frac{p(41A - 200)}{200} \text{ мл};$$

где:  $P$  — навеска продукта в г;

$A$  — содержание сухих веществ в %.

При исследовании томатного пюре или томат-пасты берут навеску в 5 или 3 г; при таких навесках количество добавляемого спирта рассчитывают по соответствующим формулам:

$$x_1 = 0,975A \text{ мл}, \quad \text{или} \quad x_1 = 0,585A \text{ мл},$$

а количество добавляемой воды по формулам:

$$x_2 = 1,025A - 5 \text{ мл}, \quad \text{или} \quad x_2 = 0,615A - 3 \text{ мл}.$$

Навеску, залитую водо-спиртовой смесью, настаивают в течение 30 мин при частом взбалтывании или оставляют на ночь в закрытой пробкой колбочке. Затем раствор отфильтровывают через складчатый фильтр. Полученную прозрачную вытяжку наливают в предварительно калиброванные по диаметру пробирки из бесцветного стекла и колориметрируют в обычном компараторе (окрашенном в черный цвет снаружи и изнутри), сравнивая интенсивность окраски вытяжки с йодной шкалой. Последнюю готовят из исходного раствора йода в йодистом калии в пределах концентрации, которые близки по окраске к сравниваемым вытяжкам. Описанная методика дает возможность определить окраску водо-спиртовой вытяжки с точностью до 0,005 мг йода в 1 мл раствора и характеризовать цвет тоματοпродуктов в этих условных единицах.

Исходным раствором для приготовления шкалы служит раствор чистого возогнанного йода из расчета 10 г на 1 л раствора.

Для получения шкалы в калиброванные пробирки вносят определенное количество исходного или промежуточного раствора йода и доводят объем водой до 10 мл. Шкала пригодна для использования в течение одного рабочего дня.

Рекомендуют [77] следующие показатели качества томат-пюре и пасты в зависимости от их цвета:

для высшего сорта — не более 0,175 мг йода на 1 мл раствора;

для первого сорта — 0,176—0,500 мг йода на 1 мл раствора;

для нестандартной продукции — от 0,501 мг и выше йода на 1 мл раствора.

В лаборатории контроля производства ОТИПХП интенсивность окраски отжатого и отфильтрованного сока томатов либо фильтрата томат-пасты после ее разбавления до 6% содержания сухих веществ определяется по оптической плотности (т. е. величине коэффициента светопропускания сока). Последняя определяется, например, на электрофотомикроколориметре ФЕК-Н-54 (см. стр. 73), при цветофильтре № 1 и длине волны 360 мкм (кювета № 4).

Определение оптической плотности в томатном сырье, пульпе, полуфабрикатах и готовой продукции (после изготовления и в процессе хранения), проведенное в заводских условиях, подтвердило, что этот показатель может быть хорошим критерием качественных изменений сырья и томатопродуктов (Бонева и Цвиллинг). Чем интенсивнее окрашен раствор, тем ниже его коэффициент светопропускания, тем больше величина оптической плотности анализируемого продукта. Оптический показатель, выраженный в единицах шкалы барабана фотоколориметра, для технически зрелых томатов различных сортов колеблется в пределах 1—1,2 единиц, а для томат-пасты — 2,5—3 единиц.

При более высоком показателе качество пасты всегда ниже вследствие использования некондиционного сырья или неправильного хода технологического процесса. Хранение готовой продукции при повышенных температурах склада также ухудшает его качество и повышает величину показателя оптической плотности.

По нашим данным некоторый интерес представляет также установление качества томатопродуктов по их флуоресценции при использовании усовершенствованной аппаратуры.

Относительно проверки количества олова в консервах санитарной инструкцией предусматривается необходимость такого исследования только в овощных консервах, а также в консервах с кислой заливкой, причем проба для исследования берется по каждому ассортименту два раза в месяц, не ранее как через 8 дней после выработки консервов и перед отправкой с завода,

в случае хранения консервов свыше 6 месяцев. При обнаружении олова в количествах, превышающих установленные нормы, производятся дополнительные исследования в удвоенном количестве образцов консервов.

Последние процессы — закатка, стерилизация и хранение — являются общими для всех видов консервного ассортимента и участки контроля совершенно одинаковы для каждого вида выпускаемых консервов. Поэтому изложенные требования являются общими для остального ассортимента консервов.

Общей для всех видов продукции является также методика составления химико-технического отчета.

### Химико-технический отчет

Имея в распоряжении приведенные выше данные цехового контроля и учета, заведующий лабораторией может составить химико-технический отчет, в котором должны отразиться как количественные, так и качественные показатели выработки за определенный период.

На основании данных химико-технического отчета можно проанализировать имеющиеся недостатки производства, найти причины, вызывающие их, и устранить их. В томатном производстве необходимо учитывать данные по анализу сырья, а также мойке, протирке, то есть всех тех процессов, где могут быть потери сухих веществ. При повышенном содержании тяжелых металлов необходимо следить за состоянием аппаратуры и режимом ее работы.

Для составления химико-технического отчета существует определенная форма. Ниже приводим порядок заполнения основных граф ее.

**Общепроизводственные показатели.** В графе «Число суток работы» указывается число суток фактической работы цеха с момента пуска в эксплуатацию. При работе цеха даже 1—2 ч в сутки последние засчитываются в число рабочих суток.

В графе «Число смен, включая остановки» проставляется фактическое количество смен работы цеха за отчетный период. Под остановками подразумевается всякий перерыв в работе, длящийся менее 7 ч и уменьшающий производительность цеха.

Чтобы определить количество остановок-часов, нужно разделить число человеко-часов простоя на число человек, работающих в цехе.

Количество учетных банок в переводе на продукт с условным содержанием сухих веществ, в данном случае на 12%-ное пюре, подсчитывается по формуле:

$$x = \frac{K p}{0,4 p_1},$$

где:  $x$  — количество выработанных учетных банок в тысячах;  
 $K$  — количество выработанного продукта в кг;  
 $p$  — фактическое содержание сухих веществ в готовом продукте в %;  
 $0,4$  — вес учетной банки в кг;  
 $p_1$  — условное содержание сухих веществ в продукте в %; для томат-пасты и пюре  $p_1 = 12\%$ .

Средняя сменная производительность в учетных банках определяется путем деления всего количества учетных банок продукта, выработанного за отчетный период, на число смен работы.

При определении производительности труда количество учетных банок делят на количество человеко-дней, причем учитываются все рабочие, работавшие в цехе в этот период, включая уборщиц, регулировщиков и т. п.

Расход условного топлива на 1000 учетных банок в килограммах определяется путем перевода всего сожженного топлива на условное (7000 ккал) и деления количества той части топлива, которая относится к данному цеху, на число тысяч учетных банок, выработанных за тот же период.

Расход электроэнергии в киловатт-часах на 1000 учетных банок подсчитывается делением количества киловатт-часов, израсходованных данным цехом, на число тысяч учетных банок.

**Показатели по сырью.** В графе «Принято сырья» отмечается количество килограммов сырья, принятого на сырьевую площадку.

В графе «Переработанного сырья» указывается количество килограммов сырья, направленное в цех на переработку.

В графе «Процент некондиционного сырья из принятого сырья» проставляется количество сырья, забракованного из-за порчи при хранении на сырьевой площадке или при приемке.

**Показатели технологического процесса.** Продолжительность варки указывается как среднеарифметическое, полученное на основании данных цехового журнала за отчетный период. Так же определяется температура томат-пюре и томат-пасты при расфасовке.

Количество выпаренной воды в кг с  $1 \text{ м}^2$  в час определяется по формуле:

$$W = \frac{\left[ A \left( 1 - \frac{p_1}{p_2} \right) + \frac{A(t_2 - t_1)}{540} \right] 60}{TF},$$

где:  $A$  — количество протертой массы, поступающей на уваривание, в кг;

$p_1$  — содержание сухих веществ в протертой массе в %;

$p_2$  — содержание сухих веществ в готовом продукте в %;

$t_1$  — температура протертой массы, поступающей на уварку, в °С;

$t_2$  — температура кипения увариваемой массы в °С;

$T$  — продолжительность варки в мин;

$F$  — поверхность нагрева в  $m^2$ .

Количество протертой за всю смену массы  $A$  определяется по количеству готового продукта  $B$ , поступающего на розлив, по формуле:

$$A = \frac{B\rho_2}{\rho_1}.$$

Испарительную способность следует определять один раз в смену, находя значения  $\rho_1$  и  $\rho_2$ ,  $t_1$  и  $t_2$  как среднеарифметическое за смену.

Среднее количество выпаренной воды в килограммах с  $1 m^2$  в час определяется по отношению ко всему фактическому количеству выработанных томатпродуктов. Такая величина будет называться средневзвешенной.

**Баланс сухих веществ.** Количество сухих веществ находят, умножая среднее содержание сухих веществ в томатном соке на все количество томатной массы в килограммах, поступившее в производство за отчетный период.

Количество томатной массы определяют вычитанием содержания семян и кожицы из всего количества томатов, поступивших в переработку. Полученное количество сухих веществ принимается за 100% и записывается в графе «В % к общему количеству сухих веществ».

Количество сухих веществ в готовом продукте определяют путем умножения содержания сухих веществ в килограммах в одной учетной банке на все выработанное количество учетных банок. Содержание сухих веществ  $x$  в учетной банке равно

$$x = 0,4 \frac{p_2}{100},$$

где  $p_2$  — содержание сухих веществ в готовом продукте.

Для томатов  $p_2$  принимается равным 12%, следовательно, количество сухих веществ будет составлять

$$x = 0,4 \frac{12}{100} = 0,048 \text{ кг}.$$

Потери сухих веществ  $x$  в промывных водах по отношению к количеству сухих веществ в сырье находят по процентному содержанию сухих веществ в моечных водах и количеству моечных вод в процентах к переработанному сырью

$$x = \frac{A \frac{mp}{100 \cdot 100} \cdot 100}{A \frac{n}{100}} = \frac{mp}{n},$$

где:  $A \frac{mp}{100 \cdot 100}$  — количество сухих веществ в моечных водах за отчетный период в кг;

$A$  — количество переработанного сырья без семян и кожицы в кг;

$m$  — содержание сухих веществ в моечных водах в %;

$p$  — количество моечных вод к весу поступившего сырья в %;

$n$  — содержание сухих веществ в томат-сырье в %.

Потери в отходах на инспекционной ленте в процентах к общему количеству сухих веществ определяют по формуле:

$$x = \frac{100 \frac{m}{100} A \left(1 - \frac{p}{100}\right)}{B} = \frac{mA \left(1 - \frac{p}{100}\right)}{B},$$

где:  $A$  — количество отходов на инспекционной ленте в кг;

$m$  — содержание сухих веществ в соке в %;

$p$  — содержание семян и кожицы в отходах в %;

$B$  — общее количество сухих веществ, введенное в производство, в кг.

Количество сухих веществ  $x$ , учтенных в отходах при протирке и финишировании в процентах к общему количеству сухих веществ, определяют по формуле:

$$x = \frac{mA \cdot 100 \cdot 100}{100nB \left(1 - \frac{p}{100}\right)} = \frac{100mA}{nB \left(1 - \frac{p}{100}\right)},$$

где:  $\frac{mA}{100}$  — количество сухих веществ в отходах в кг;

$A$  — количество отходов при протирке или финишировании в кг;

$m$  — содержание сухих веществ в отходах в %;

$B$  — количество переработанного за отчетный период сырья в кг;

$p$  — содержание семян и кожицы в томатах в %;

$n$  — содержание сухих веществ в томатном соке в %.

Количество продуктов, отпущенных другим цехам, выражается в учетных банках, а процент сухих веществ в них  $x$  по отношению ко всему количеству сухих веществ составит

$$x = \frac{N \cdot 0,048 \cdot 100}{B},$$

где:  $N$  — количество учетных банок, отпущенных другим цехам;  
 $B$  — общее количество сухих веществ, введенных в производство, в %;  
0,048 — количество сухих веществ в учетной банке томатопродуктов в кг.

**Брак, возврат и нестандартная продукция.** Брак и возврат учитываются в учетных банках по видам тары.

**Качество готовой продукции.** В отчет заносится среднеарифметическая величина данных анализов за отчетный период по лабораторному журналу.

Средняя оценка по 100-балльной системе производится на основании актов дегустации и вычисляется как среднее по отношению ко всей выработке томата, учтенной в этих актах.

Содержание тяжелых металлов в миллиграммах на 1 кг продукта указывается как среднеарифметическое, выведенное отдельно только для продуктов стандартных по содержанию металлов. Анализы партий нестандартных по количеству тяжелых металлов записывают отдельно с указанием величины каждой партии.

## ПРОИЗВОДСТВО ТОМАТНОГО И ФРУКТОВО-ЯГОДНЫХ СОКОВ

### Производство томатного сока

Для производства томатного сока особенно важно получить свежее, высококачественное, отборное сырье. Сорты, наиболее пригодные для выработки сока, должны обладать сочной мякотью, хорошим сочетанием в содержании сахаров и кислот, витаминов, тонкой кожицей и минимальным количеством клетчатки.

Длительность выдержки сырья от съема его до переработки не должна превышать 18 ч.

**Мойка, сортировка и инспекция сырья.** Сортировка томатов должна производиться на поле, однако на заводе после мойки повторно проводят сортировку и инспекцию. Плоды, идущие на выработку сока, должны быть здоровые, зрелые, без ожогов и пятен, равномерной ярко-красной окраски.

Плоды, непригодные для производства сока, но удовлетворяющие условиям на томаты для изготовления пюре, пасты и др., отсортировываются и немедленно перерабатываются, так как производство томатного сока сочетают с выработкой других томатопродуктов (пюре, пасты, соуса и т. п.).

При инспекции сырья, отобранного для производства сока, с плодов тщательно удаляют плодоножки и листики, так как, попав в переработку, они придают соку горьковатый, терпкий привкус. Инспекция должна производиться при хорошем освещении. На ленте транспортера томаты должны лежать в один слой.

Качество мойки и инспекции контролирует сменный химик. Он непосредственно наблюдает за процессом, периодически отбирает

пробы до и после мойки и анализирует их на обсемененность, на наличие песка, плодоножек и т. д.

**Дробление, подогрев и извлечение сока.** Эти операции осуществляются в агрегате из нержавеющей стали. Процесс происходит непрерывно.

Во время работы агрегата контролируют выход сока (должно быть 60—70%), количество отходов и соблюдают установленный режим работы — температуру, подогрев массы, давление пара и т. д.

**Прогрев, расфасовка и укупорка сока.** Отжатый сок поступает в сборный бак, откуда насосом подается во вторую секцию вакуум-подогревателя, где нагревается до 85° С. Нагретый сок поступает в наполнители и разливается в стеклотару (бутылки, банки, 3-литровые бутылки), а также в жестяные банки емкостью 3 л (контроль подготовки тары и ее качества изложен выше).

Из сборного бака периодически отбирают пробу отжатого сока для микробиологического контроля. Необходимо следить, чтобы температура разлитого в тару сока была при укупорке не ниже 80° С. Это достигается немедленной укупоркой расфасованного горячего сока.

Во избежание аэрации сока необходимо хорошо наполнять тару (банки и бутылки должны быть заполнены на 1 см ниже венчика горла). Переполнение стеклотары допускать нельзя.

Соблюдение этих правил контролирует сменный лаборант цеха.

Перед розливом и укупоркой также отбирают пробу сока для исследования на обсемененность микроорганизмами; микробиологическому контролю подвергаются выборочно экземпляры тары, в которую производится расфасовка.

Контроль остальных операций (стерилизации, этикетировки, упаковки) описан в производстве томат-пюре и томат-пасты. Готовый сок перед отправкой исследуют в лаборатории, причем, кроме обычных показателей, желательнее определять содержание витамина С.

### Производство фруктово-ягодных соков

Для получения доброкачественного продукта в производстве натуральных (в том числе купажированных), а также и соков с сахаром, решающее значение имеет высокое качество сырья, должное санитарное состояние рабочих мест, аппаратуры, помещения и непрерывность производства. Малейшее загрязнение сырья, а тем более самого сока в процессе производства, недостаточно тщательная подготовка тары для розлива могут легко привести к сбраживанию сока и его порче. Поэтому основную роль в контроле производства соков играет бактериальный контроль.

Сорта плодов и ягод для производства соков подбирают по их сочности, аромату и вкусу, причем вкус зависит во многом от содержания сахаров и от величины рН сока. Так, например, отмечено, что при рН 3,4 в яблочном соке получается наиболее приятная по вкусу кислотность.

Более важное значение имеет, однако, индекс сахаристости, то есть отношение процентного содержания сахаров к проценту общей кислотности.

Основным условием получения чистого натурального вкуса сока из плодово-ягодного сырья является его свежесть и зрелость. Недозрелые и перезрелые плоды придают соку горьковатый вкус, терпкость, а в виноградном соке незрелые ягоды являются причиной более обильного выпадения винного камня при хранении сока. Перезрелые плоды и ягоды способствуют повышению содержания спирта в соке.

Расширение производства марочных виноградных соков требует контроля за сортом, идущим на переработку.

**Транспортировка и хранение сырья.** Косточковые и семечковые плоды, в том числе и виноград, следует доставлять на завод в деревянных ящиках емкостью не более 16 кг, а ягоды — в решетах емкостью от 4 до 6 кг.

Ящики с плодами или ягодами при хранении не составляют в штабеля, а устанавливают в шахматном порядке с проходом между ними.

Сроки хранения сырья, доставленного на завод в хорошем состоянии, не должны превышать для абрикосов, вишни и винограда 12 ч, для слив и черешни — 24 ч, для клубники и малины — 6 ч, для черной смородины, яблок, груш и кизила — 48 ч. Если при заводе есть холодильник, допускается хранение плодов и ягод в нем до 4 дней.

**Инспекция и очистка сырья.** При этих операциях от сырья отделяют пораженные, незрелые и перезрелые плоды и ягоды, а также листья веточек, плодоножки, а иногда и косточки. Инспекция и очистка должны быть проведены самым тщательным образом. Периодический контроль осуществляет сменный лаборант.

**Дробление.** Основные положения, которые нужно принять во внимание при контроле этого процесса, изложены ранее (см. «Производство томатного сока»).

Особенно важным является контроль степени измельчения в соответствии с особенностями сырья. При производстве соков с мякотью контролируют степень измельчения, количество отстоя.

**Обработка мезги до прессования.** Этот процесс для разных видов плодово-ягодного сырья проводится по-разному: подогрев, действие энзиматических препаратов, электроплазмолиз, центрифугирование.

Кроме того, контролируется режим процесса, апробированный для разных способов и видов сырья, время, температура и пр.

Мезгу яблок, винограда, вишен, черешен, клубники обычно подают на пресс без предварительной обработки.

**Прессование.** При этом процессе должен получиться максимальный выход сока, причем не слишком мутного. Контролируются правильность давления пресса, нормальная высота слоя мезги и утвержденный технологической инструкцией выход сока.

Дальнейшие задачи контроля связаны с осветлением и режимом этого процесса, фильтрацией (качеством материалов), получением прозрачного сока и количеством отходов при этих операциях.

Для хранения сока при минусовых температурах в цистернах (танках) необходимы:

а) санитарная подготовка танка (дезинфекция внутри, мойка, стерилизация аппаратуры);

б) подготовка сока (охлаждение до минус  $1^{\circ}\text{C}$ );

в) заполнение танка соком (вытеснение воздуха водой и воды углекислотой, подача сока насосом);

г) наблюдение при хранении за температурой, подушкой углекислого газа, образованием спирта, развитием микрофлоры.

В соответствии с технологической инструкцией контролируются фильтрование (где оно предусмотрено), правильность пастеризации соков и точность установленного режима.

**Контрольная выдержка после пастеризации.** Бутылки и банки с соком, охлажденные после пастеризации, поступают на склад для контрольной 15-дневной выдержки. При этом бутылки хорошо укладывать набок, а банки устанавливают вертикально. По истечении 15 суток каждую бутылку и банку данной партии просматривают, и при отсутствии признаков брожения (для яблочных и виноградных соков еще и помутнения) соки считаются годными для реализации.

Лучшей температурой для хранения соков считается  $8-12^{\circ}\text{C}$ . Если при осмотре партии обнаружат банки или бутылки с помутневшим или забродившим соком, их отбраковывают, вскрывают и направляют в лабораторию для определения спирта. Если содержание спирта не превышает  $0,5\%$ , сок обрабатывают вторично, причем технологический процесс начинается с фильтрования. Помимо химических показателей, в соках и экстрактах определяют прозрачность, растворимость (в экстрактах) и количество осадка по ГОСТу.

При определении прозрачности сока  $100\text{ мл}$  его наливают в мерный цилиндр на  $100\text{ мл}$  и рассматривают в проходящем свете, устанавливая наличие или отсутствие мути. Для получения объективных данных целесообразно определять прозрачность при помощи ФЭК.

При определении количества осадка [54, 1957, № 5] в коническую колбу отмеривают  $50\text{ мл}$  сока и оставляют на  $30-40\text{ мин}$ . После оседания грубых взвешенных частиц сок осторожно сливают

на предварительно высушенный до постоянного веса бумажный фильтр диаметром 8—10 см. После декантации прозрачного сока на тот же фильтр переносят и осадок. Колбу ополаскивают дистиллированной водой и промывные воды сливают на тот же фильтр.

Осадок на фильтре 3 раза промывают горячей водой, следя за тем, чтобы не было потерь осадка.

Осадок вместе с фильтром высушивают до постоянного веса при 95—100°С и рассчитывают количество осадка в процентах.

После анализа готового продукта банки и бутылки этикетировать и отгружать с завода.

## ПРОИЗВОДСТВО ОВОЩНЫХ КОНСЕРВОВ

**Приемка сырья.** Овощное сырье, применяемое в производстве консервов, делится на две группы:

- 1) основное сырье (перец, баклажаны, кабачки, томаты);
- 2) вспомогательное сырье (морковь, лук, белые коренья, зелень).

Основные положения, касающиеся контроля сбора сырья, доставки его на завод, приемки и условий хранения, те же, что и в контроле томатного сырья.

Овощи целесообразно сортировать по размерам и сортам еще на поле и на завод надо доставлять вполне однородную партию сырья. От величины и сорта овощей зависит химический состав и свойства последних. Поэтому при обработке их такие процессы, как бланшировка, обжарка и т. п., по-разному будут влиять на смешанное сырье; в результате получится продукт неодинакового качества (часть останется сырой, часть разварится или пережарится), и вся партия может оказаться испорченной. Овощное сырье надо транспортировать и хранить в специальных ящиках — клетках и отгружать с поля сухим, так как мокрые овощи скорее подвергаются порче.

Соответствие прибывшей партии кондициям устанавливается на заводе приемщиком и подкрепляется данными технического анализа.

Пробу отбирают так же, как это указано для томатов, но не менее чем из трех ящиков для основного и двух ящиков для вспомогательного сырья.

Анализ производится лаборантом, который устанавливает процент некондиционных овощей в прибывшей партии, иногда средний вес отдельного плода, средние размеры, вес плодоножки, вес плодоножки с семенниками (для перца), с чашелистиками (для баклажанов) и т. п.

Кроме того, несколько раз в сезон по каждому виду овощей отобранную среднюю пробу отправляют в лабораторию, где проводят химический и технический анализы по следующей схеме.

Общие данные для всех видов овощей: 1) средние размеры плодов в мм; 2) средний вес плода в г; 3) описание формы плодов и его индекс (отношение высоты к среднему диаметру); 4) количество отходов при чистке в %; 5) содержание сухих веществ в %.

Частные данные в %. Для перца устанавливают количество: 1) вполне годного; 2) перезрелого; 3) гнилого и поврежденного; 4) мелкого. Кроме того, определяют: 1) общее количество сахаров; 2) содержание витамина С; 3) содержание каротина.

Для баклажанов и кабачков устанавливают количество: 1) годных для фарширования; 2) годных для консервирования кружками; 3) годных для икры; 4) гнилых и поврежденных; 5) недозрелых.

Для помидоров устанавливают количество: 1) годных для фарширования; 2) негодных для фарширования, но годных для пюре и пасты; 3) гнилых и поврежденных.

Кроме того, определяют: 1) общую кислотность; 2) желательное содержание витамина С и 3) содержание каротина.

Для моркови и белых корней устанавливают количество: 1) годных; 2) гнилых и поврежденных; 3) кормовой моркови. Кроме того, определяют: 1) общее количество сахаров (для моркови); 2) содержание каротина (для моркови); 3) загрязненность земель.

Результаты анализов заносят в специальный журнал, они служат материалом для характеристики сырьевой базы завода.

**Хранение сырья.** Контроль хранения овощей и картофеля осуществляется так же, как и контроль хранения помидоров.

Предельное время хранения различных видов овощей и максимальный процент потерь указаны в инструкциях.

Учет потерь при хранении ведется выборочно, как и в помидорном производстве.

**Мойка, сортировка и чистка сырья.** Мойка перца, баклажан, кабачков и помидоров производится до очистки, а лука и корней — после очистки.

Контроль мойки заключается в систематической проверке режима мойки и органолептической оценке ее качества. Желательно также производить определение песка в сырье и бактериологический анализ.

При сортировке сырья по величине и назначению (для фаршированных овощей, нарезанных кружочками и икры) одновременно отбраковывается негодное сырье. В отдельных случаях этот процесс совмещается также с очисткой.

Цеховой лаборант периодически отбирает пробу по каждому виду отсортированных овощей и проверяет в ней наличие плесневелого, гнилого и прочего некондиционного сырья, а также соответствие нормативам и зависимости от назначения.

Контроль очистки заключается в проверке количества отхо-

дов на основании выборочного анализа по каждому виду овощей отдельно. Качество очистки устанавливается органолептически. Общее количество отходов, полученных в цехе при очистке, взвешивается и учитывается по отдельным видам овощей. Отходы, используемые в производстве, например сердцевина томатов, предназначенных для фаршировки, немедленно отправляют в соответствующие цехи. Установлены нормы отходов при очистке по отдельным видам овощей.

Далее технологический процесс в зависимости от ассортимента консервов и способа их приготовления разделяется на операции.

Соответственно этому устанавливаются и точки контроля.

**Бланшировка перца.** Перец после очистки и мойки подвергается бланшировке острым паром в паровом шпарителе (скольдере) или других аппаратах. Ввиду большого влияния этого процесса на качество продукта следует обеспечить строгий контроль:

1) за однородностью сырья предназначенного для бланшировки;

2) за режимом бланшировки (давлением подаваемого пара, температурой и временем).

Для лучшего сохранения витаминов, аромата и вкуса перца время бланшировки не должно превышать 3—4 мин. Режим бланшировки периодически проверяет цеховой лаборант.

Необходимо следить за тем, чтобы по окончании бланшировки перец быстро охлаждался проточной водой.

**Резка.** Для такого ассортимента консервов, как «Баклажаны резаные» и «Кабачки резаные» контролируют соответствие диаметра и толщины кружков установленным нормам, степень однородности резки, санитарно-гигиеническое состояние машины и количество отходов.

При резке корнеьев для фарша периодически проверяют количество получаемой мелочи: оно не должно превышать 5%.

**Обжарка.** Эта операция в большей степени определяет вкусовые и питательные качества консервов, поэтому контроль ее должен быть особенно тщательным. Качество получаемого полуфабриката зависит от качества масла, качества резки, режима обжарки и состояния печей.

Качество масла определяется лабораторией при приемке его на завод. Перед загрузкой в печь масло должно быть снова проверено органолептически, а затем не реже раза в смену для каждой печи в отдельности определяется кислотное число масла; оно не должно превышать 5. Органолептически качество масла в печах проверяется каждые 24 ч. В случае установления непригодности масла для обжарки (резкое потемнение, прогоркание) его бракуют и заменяют свежим, даже если кислотное число ниже 5.

Контроль режима обжарки заключается в проверке температуры масла и продолжительности процесса для каждого вида овощей.

Раз в смену, по каждому виду овощей, проверяют видимый процент у жарки; для этого взвешивают одну или несколько сеток с сырьем до и после об жарки. Сетки с об жаренными овощами взвешивают остывшими и после того, как стечет в течение 30 мин излишнее масло. Процент у жарки  $x$  (без учета впитанного масла) определяют по формуле:

$$x = \frac{A - B}{A} 100,$$

где:  $A$  — вес сырья до об жарки;

$B$  — вес сырья после об жарки вместе с поглощенным маслом.

Качество об жаренных овощей проверяют органолептически. При этом предъявляются следующие требования: овощи должны сохранить свою форму, иметь приятный вкус, подсушенную корочку и приобрести свойственный данному виду овощей цвет (для баклажанов, кабачков и лука — темновато-золотистый, для моркови — оранжевый, для корней — желтоватый).

При работе на паромасляных печах цеховой лаборант проверяет давление пара: следит за температурой, высотой слоя масла в печи, который должен быть постоянным во время об жарки и максимально технически возможным для данной конструкции змеевиков. Кроме того, он проверяет однородность по размеру и вес загружаемого сырья; контролирует температуру отходящей воды (от водяной подушки) — она не должна превышать 40° С, что достигается регулировкой подачи воды; следит за тем, чтобы змеевики и стенки были тщательно очищены от нагара перед загрузкой свежего масла и чтобы масло доливалось непрерывно.

Одной из основных задач контроля на этом участке является борьба с потерями масла и излишним его расходом.

Чтобы можно было учесть количество масла, имеющееся в пехе, и его расход, необходимо знать количество масла, находящееся в печи, и учитывать по весу или объему масло, доливаемое в печь.

Лучше вести учет масла по отдельным печам, но в случае затруднений допускается учет по всему об жарочному отделению.

Для определения количества масла, находящегося в печи нужно измерить объем, занимаемый змеевиками и решетками (если они имеются), по которым передвигаются сетки, затем из объема масла в об жарочной печи вычитают объем, занятый змеевиками и решетками, разность и будет точным объемом масла в печи. Умножая этот объем на удельный вес масла при данной температуре, находят весовое количество масла в печи.

Расход масла обязательно надо учитывать по сменам. Расход масла складывается из:

- 1) масла, остающегося в об жаренных овощах;
- 2) отработанного масла (фуз);

- 3) потерь масла с промывными водами и мелкими частицами овощей, проваливающимися во время обжарки;
- 4) потерь масла в отходах от протирки (икры);
- 5) неопределенных потерь масла.

Количество использованного в производстве масла определяют по количеству выработанных консервов и по содержанию жира в них. Количество жира в консервах определяется лабораторией раз в смену по каждому виду консервов. Содержание жира в обжаренных овощах определяется также раз в смену по каждому виду овощей.

Пробу обжаренных овощей отбирают при взвешивании перед подачей на укладку из каждого 5-го или 10-го листа, в зависимости от количества листов, по 3 плода или кружка из разных мест листа. Дальнейшая подготовка пробы производится согласно общим правилам.

В каждой партии отработанного масла определяют кислотное число.

Для улавливания потерь масла с промывными водами последние пропускают через жируловитель. Количество теряемого масла вычисляется на основании данных об общем количестве израсходованной в печах воды в процентном содержании жира в средней пробе отходящих от жируловителя вод. Средняя проба воды составляется смешением 5—6 проб, отобранных в разное время работы печи. Количество воды, расходуемой в печах, определяют опытным путем в начале сезона и проверяют еще несколько раз в течение сезона.

Контроль обжарки завершается проверкой работы жируловителя. Эта проверка заключается в учете количества улавливаемого масла в каждой смене, органолептической оценке этого масла, определении кислотного числа его и анализе отходящей воды на содержание жира.

Учет масла ведет цеховой лаборант. Остальные анализы производит лаборатория, причем качественные определения делают каждую смену, а количество жира в воде вычисляют раз в декаду.

Потери масла в отходах от протирки можно вычислить по количеству отходов и процентному содержанию жира в них.

Неопределимые потери масла вычисляют при составлении баланса масла.

**Приготовление фарша и икры.** При контроле приготовления фарша и икры основное внимание уделяют соблюдению производственной рецептуры.

Готовую икру и фарш бригадир проверяет органолептически в каждом выгружаемом котле. Кроме того, лаборант цеха выборочно проверяет качество готового продукта и соответствие стандарту или РТУ.

**Приготовление томатного соуса.** Для того чтобы установить

весовое соотношение составных частей томатного соуса, нужно знать количество сухих веществ в томат-пюре или томат-пасте.

Для контроля процесса варки необходимо знать емкость двухтельного котла, где проводится варка, чтобы можно было отметить рассчитанный объем, до которого необходимо уварить соус. Окончание уваривания определяют по объему уваренной массы и содержанию сухих веществ в соусе.

Общую кислотность соуса определяют раз в смену.

Контроль потерь томатного соуса при заливке его в банки производится сменным химиком по балансу соуса; учитывается количество сваренного соуса и израсходованного; разность между ними составит потери.

Количество израсходованного соуса определяется умножением веса соуса в банке на количество выработанных банок. Для расчета процентов потерь соуса  $x$  пользуются следующей формулой:

$$x = \frac{(A - NP) 100}{A}$$

где:  $A$  — количество сваренного соуса в кг;

$N$  — количество выработанных банок консервов;

$P$  — вес соуса в банке в кг.

**Фаршировка и укладка.** При фаршировке перца выявляется брак, полученный при бланшировке (переваренный, твердый перец).

Температура фарша при фаршировке должна быть около 40—50° С. При более низкой температуре увеличивается возможность закисания фарша вследствие заражения его микрофлорой воздуха. Процесс контролирует бригадир, который следит за степенью набивки овощей фаршем и, так как работа производится вручную, особенно тщательно, за санитарно-гигиеническими условиями работы.

Контроль остальных процессов аналогичен контролю производства томатных консервов.

При организации контроля производства натуральных овощных консервов исходят из рассмотренных положений; в контроле производства первых блюд особое внимание обращают на правильность рецептур, режимы обработки отдельных ингредиентов, порядок составления смесей и, кроме того, при изготовлении первых блюд с мясом — на свежесть мяса и его сортность.

При организации контроля производства квашеных и соленых овощей проверяют также правильность процесса брожения. По окончании технологического процесса перед укладкой продукта в тару определяют в средней пробе рассола кислотность, содержание соли, соотношение овощей и рассола, технические и органолептические показатели. Периодически целесообразно определять содержание молочной кислоты, обуславливающей вкус и стойкость этих продуктов.

## ПРОИЗВОДСТВО ФРУКТОВЫХ КОНСЕРВОВ

**Приемка сырья.** Фруктово-ягодное сырье, кроме сокового, поступающее на завод, можно разделить на три группы в зависимости от его назначения: 1) для компотов; 2) для варенья и джема; 3) для фруктово-ягодных пюре и повидла.

Сроки хранения сырья для компотов не должны превышать: для абрикосов и вишен — 12 ч, для персиков, слив и черешен — 24 ч, для летних и осенних сортов груш — 48 ч, для зимних сортов груш — 7 суток.

Окончательное заключение о качестве фруктов, как и в овощном производстве, дается на основании технического анализа генеральной пробы.

Пробу отбирают при однородном по качеству сырье в количестве 3% от числа принятых мест, но не менее чем из 3 ящиков. При неоднородности качества сырья количество отбираемых мест увеличивают вдвое. Ящики отбирают так же, как это описано для томатов.

Из каждого ящика берут пробу в количестве 1 кг — для косточковых, до 2,5 кг — для семечковых. Пробу отбирают из различных по глубине мест ящика.

Отобранные плоды взвешивают и сортируют, направляя на изготовление компотов, варенья и джема и на изготовление пюре и повидла. Брак направляют в утильцех.

Подробный анализ сырья, как технический, так и химический, лаборатория производит три-пять раз в сезон.

При техническом анализе определяют средний размер и вес плода, процент плодоножек, косточек, процент битых, мятых, гнилых, пораженных, перезрелых, недозрелых плодов.

При химическом анализе определяют содержание сухих веществ, сахара, пектина, кислот, золы.

**Сортировка.** Принятая партия должна быть без задержек отсортирована в виду того, что большинство плодов очень быстро портится. Сортировка сырья на фруктовом заводе имеет большое значение, так как от правильности этой операции зависит качество вырабатываемой продукции и количественное выполнение плана по отдельным видам фруктовых консервов.

Ввиду большого разнообразия фруктового сырья, одновременно поступающего на завод, особенно четко должен быть организован количественный учет при приемке, а затем при сортировке. При этом учитывают количество рассортированного сырья по его назначению (на компоты, повидло и т. п.), а также общее количество отходов, выявившихся при сортировке.

Среднюю пробу, отобранную от всего количества отходов за смену, также анализируют на содержание сухих веществ и сахара. Данные по приемке и сортировке заносят в специальные журналы.

За качеством сортировки следит бригадир. Отбракованные фрукты направляют в соответствующий цех.

### Производство компотов

Контроль и учет производства фруктовых консервов должен охватить большое количество точек ввиду разнообразия ассортимента; остановимся на важнейших, которые отличаются по технологическому процессу.

**Очистка фруктов и ягод.** Имеются два способа очистки фруктов и ягод: механический и химический.

**Механическая очистка.** При этой очистке фруктов и ягод отходы (кожица, плодоножки, сердцевина, косточки) взвешивают на весах. Контроль за отходами сводится к выборочному определению количества отходов в опытной партии (20—30 кг); контроль производит лабораторией раз в декаду по каждому виду фруктов, с соблюдением нормативов и требований производственной инструкции.

**Химическая очистка.** В щелочном растворе, в котором производят очистку плодов от кожицы, с течением времени концентрация щелочи понижается, вследствие чего снятие кожицы сильно замедляется или становится совсем невозможным; поэтому необходимо контролировать содержание NaOH в растворе титрованием.

Если результат анализа покажет, что концентрация NaOH низка, то по расчету добавляют щелочь в раствор и вновь определяют концентрацию. Необходимо систематически проверять соблюдение режима процесса очистки и качество очищенных плодов.

**Бланшировка.** Процесс бланшировки фруктов и ягод сопровождается большими потерями сахаров и кислот. Ренклюд в процессе бланшировки теряет 31,9% сахаров, груши — 31,1%, персики, подготовляемые для варенья, — 47,2%, груши, бланшированные для варенья, — 59,8% сахаров. Кроме сахаров, ренклюды теряли за время бланшировки 33,8% кислот.

Уточненные режимы и способы бланшировки для отдельных видов плодов несколько снижают потери.

Потери контролируют путем определения процента сухих веществ в бланшировочных водах по рефрактометру. Количественный учет бланшировочных вод производят прямым замером.

Контролируя качество бланшировки, учитывают брак (разварившиеся плоды). Сменный химик проверяет соблюдение установленного режима бланшировки, а также контролирует количество оборотов сеток с плодами в данной воде.

**Приготовление сахарных сиропов.** Сахарные сиропы для производства компотов контролируют на содержание сахара, которое определяют рефрактометром. В вареньеварочном цехе сахарные

сиропа готовят с прибавлением патоки в определенных весовых соотношениях.

Контроль за концентрацией сиропов проводит лаборант цеха. Лаборатория проверяет концентрацию сиропа раз в смену.

**Укладка плодов в банки и заливка сахарным сиропом.** Укладку плодов или половинок их в банку контролирует бригадир. Кроме того, выборочно раз в смену лаборант цеха проверяет качество и количество плодов.

По каждому виду компотов лаборатория раз в смену проверяет соотношение сиропа и плодов после наполнения банки, а также измеряет температуру сиропа в момент заливки банки с уложенными фруктами. Обычно температура сиропа должна составлять 90—95°С; только для отдельных видов плодов, как например для белой черешни, она должна быть ниже 60°С.

**Потери сахара в компотном цехе.** Потери сахара в компотном цехе происходят, главным образом, при заливке банок сиропом и при закатывании. Потери сахара в компотном цехе бывают недопустимо высокими и составляют в ряде случаев до 15—18% сиропа, налитого в банку.

Борьба за резкое снижение высоких потерь сахара должна, в частности, базироваться на систематическом, непрерывном контроле указанных процессов. Контроль производится лабораторией раз в декаду по каждому процессу.

**Анализ готовых компотов.** Все виды готовых фруктовых компотов (по одной банке для отдельного вида) анализируют каждую смену в день выработки. Анализ же консервов на содержание тяжелых металлов и на соотношение элементов компота (количество плодов и сиропа) производится на восьмой день после стерилизации.

При техническом анализе определяют вес брутто, вес тары, вес нетто, внутренний вид банки, наполнение, вес плодов в банке. Органолептически определяют вкус, цвет, запах.

При химических анализах определяют песок (раз в декаду), содержание сухих веществ (раз в смену), общую кислотность (раз в декаду), общий сахар (раз в 2 суток) по каждому из видов фруктовых компотов.

Соли свинца, олова и меди определяют периодически.

### Производство варенья

Большая часть процессов производства, предшествующих собственно варке варенья, является общей как для этого производства, так и для компотного (бланшировка, химическая чистка и т. п.), а потому остановимся только на контроле процессов, не описанных ранее.

**Сульфитация плодов** (окуривание сернистым ангидридом). Контроль этого процесса сводится к ежесменной проверке режима

сульфитации, установленного на заводе для различных фруктов, расхода серы на 1 т фруктов, проверке рабочих растворов (при мокрой сульфитации) и т. п.

Раз в декаду лаборатория производит определение  $\text{SO}_2$  в фруктах после окуривания (отдельно для каждого вида фруктов и для соответствующего режима) и следит за их своевременной десульфитацией.

Поступающую для окуривания серу необходимо анализировать на содержание в ней мышьяка. При обнаружении мышьяка серу бракуют.

При обслуживании бассейнов надо тщательно контролировать соблюдение правил техники безопасности.

**Варка варенья.** Контроль варки заключается в определении концентрации и чистоты сахарных и сахаро-паточных сиропов, изготавливаемых для разных плодов и разных способов варки в соответствии с инструкцией, в соблюдении рецептур и режимов варки разных плодов, а также в систематической проверке содержания инвертного сахара в процессе варки, перед последней варкой и в готовом варенье.

В готовом непастеризованном варенье во избежание засахаривания должно содержаться 30—40% инвертного сахара, в варенье из алычи и кизила — до 45%, а в пастеризованном варенье всех видов допускается до 50% редуцирующлх сахаров.

Поступающая еще иногда на завод глиняная глазурованная посуда (тазы) для выстаивания варенья должна быть проверена на отдачу свинца. Для этого ее выдерживают в течение суток с раствором азотной кислоты (3 мл концентрированной азотной кислоты на 5 л воды), которую заливают в тазы при температуре 90° С.

При положительной реакции на содержание свинца при помощи двуххромовокислого калия тазы в производство не допускаются.

**Анализ готового варенья.** Готовое варенье анализируют на содержание в нем: 1) сухих веществ в плодах и сиропе; 2) общего количества сахаров и инвертного сахара; 3) сернистой кислоты; 4) песка; 5) свинца, меди и олова.

Первым четырем анализам, а также анализу на количество сухих веществ сиропа подвергается продукция каждой смены. Медь и свинец определяют при нормальном ходе технологических процессов производства два раза в месяц.

При расфасовке в жестяную тару содержание олова и свинца в готовых продуктах определяют раз в декаду.

**Хранение варенья.** При хранении на складах систематически проверяют температуру и влажность воздуха. Оптимальная температура хранения варенья 10—15° С. Влажность воздуха при хранении непастеризованного варенья должна составлять 70—75%.

### Производство фруктового пюре

Контроль приемки, хранения, мойки, сортировки и бланшировки сырья аналогичен описанному.

**Протирание плодов.** Отходы, получающиеся при протирании, взвешивают и отбирают от них раз в смену пробы для определения сухих веществ рефрактометром. Получаемое на протирочной машине пюре также анализируют на содержание в нем сухих веществ, для чего через 5—10 мин отбирают пробы по 500 г. После тщательного размешивания отвешивают 4—5 г для рефрактометрирования. Такие определения производят два раза в смену.

**Консервирование и расфасовка.** Фруктовое пюре консервируют антисептиками (сернистой кислотой, бензойнокислым натрием). Сульфитацию пюре лучше производить газообразным сернистым ангидридом.

На заводах нередко к фруктовым пюре сернистую кислоту и бензойнокислый натрий добавляют в рабочих растворах различной концентрации. Концентрацию раствора сернистой кислоты легко можно контролировать при помощи ареометра. В табл. 29 дано соотношение удельных весов, плотности раствора и процентного содержания  $SO_2$  в растворе.

Таблица 29

Соотношение удельных весов, плотности раствора и процентного содержания  $SO_2$  в растворе

Плотность в ° Вэ	Удельный вес	Содержание $SO_2$ в %	Плотность в ° Вэ	Удельный вес	Содержание $SO_2$ в %
0,5	1,0028	0,5	3,5	1,0248	4,5
0,7	1,0056	1,0	3,7	1,0275	5,0
1,0	1,0085	1,5	4,0	1,0303	5,5
1,7	1,0113	2,0	4,5	1,0328	6,0
2,0	1,0141	2,5	4,7	1,0358	6,5
2,3	1,0168	3,0	5,0	1,0377	7,0
2,5	1,0194	3,5	5,5	1,0401	7,5
2,7	1,0221	4,0			

Количество раствора сернистой кислоты, необходимое для того, чтобы данное количество пюре содержало определенный процент сернистой кислоты, можно легко подсчитать.

Предположим, что имеется 6%-ный раствор сернистой кислоты; надо законсервировать 100 кг фруктового пюре так, чтобы в готовом продукте содержалось 0,2%  $SO_2$ .

Требуемое количество  $SO_2$  определяем так:

$$100 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ кг,}$$

а так как наш раствор 6%-ный, то такого раствора потребуется

$$\frac{100 \cdot 0,2}{6} = 3,33 \text{ л.}$$

Лаборатория проверяет концентрацию растворов сернистой кислоты или другого антисептика один-два раза в смену, следит за правильностью подготовки тары, за тщательным размешиванием консерванта, укупоркой тары и т. п.

Если консервирование производят не раствором сернистой кислоты, а сернистым ангидридом из баллона, то содержание сернистой кислоты в продукте определяют описанным ранее йодометрическим методом.

### Производство повидла

Обычно повидло готовят из фруктового пюре, добавляя к нему сахар в следующем соотношении: 1 часть сахара на 1,8 части фруктового пюре при изготовлении ящичного повидла и 1,25 части фруктового пюре при изготовлении бочкового повидла. При расчетах количества пюре исходят из 12%-ного содержания в нем сухих веществ.

Смесь фруктового пюре с сахаром уваривают до содержания сухих веществ не ниже 65%, при содержании общего количества сахаров не ниже 60%. Готовность повидла определяют по рефрактометру.

Повидло варят в вакуум-аппарате при температуре 50—55°С. Сульфитированное пюре предварительно проваривают без сахара 10—15 мин. Температура кипения готового повидла равна 104°С при атмосферном давлении. Готовое повидло переносят в чистые прошпаренные бочки емкостью до 70 кг, наполняя их в два-три приема. Бочки укупоривают после того, как повидло остынет до 45—50°С. Более высокая температура при укупорке может привести к конденсации влаги на поверхности повидла и образованию раствора, который вследствие брожения может привести к порче продукта. Хранить повидло необходимо при температуре не выше +10°С.

### Анализ готовых продуктов

**Фруктовое пюре.** Продукцию каждой смены анализируют на содержание в ней: а) сухих веществ, б) общей кислотности, в) консерванта. Кроме того, продукты подвергают органолептической оценке (наличие веточек, плодоножек и т. п.). Пробы на «пат» для абрикосового пюре и на желирующую способность остальных видов пюре производят раз в смену.

**Фруктовое повидло.** Пробу для ежесменных анализов отбирают из каждого варочного аппарата равными порциями, в общей сложности составляющими 1000 г. Пробу хранят в стеклянной банке с притертой пробкой. Для определения солей меди используют часть пробы, отобранной для сменного анализа в тот день, когда производят эти определения (один раз в 10 дней).

Для анализа готовых продуктов в каждую смену отбирают пробу около 500 г из различных котлов равными порциями.

Пробу анализируют на: 1) содержание сухих веществ (рефрактометром); 2) содержание общего количества сахаров; 3) золу, нерастворимую в 10%-ной соляной кислоте; 4) кислотность общую; 5) содержание  $\text{SO}_2$ .

Кроме того, производят органолептическую оценку продукции смены.

### Производство джема

Дополнительным требованием к свежему и здоровому сырью, кроме оптимальной кислотности (1% и pH 3,2—3,4), является наличие в нем не менее 1% пектина. Содержание пектина можно быстро проверить спиртовым методом.

При варке джема из малины, вишен и других плодов, содержащих недостаточное количество пектина, добавляют хорошо желеобразующие соки из яблок, черной смородины, крыжовника, айвы в количестве до 15%.

Джем лучше всего варить в вакуум-аппаратах с предварительной подваркой при атмосферном давлении для полного перехода протопектина в желеобразующий пектин. При обработке слабокислотных плодов целесообразно для лучшего гидролиза при варке добавлять винной или лимонной кислоты, что заменяет в таких случаях добавление желеобразующего сока.

Сульфитированные плоды и ягоды предварительно кипятят в жидкости, в которой они находились, почти до полного удаления сернистого ангидрида, что устанавливается анализом лаборатории.

Варка джема, как и варенья, обычно производится в 70—75%-ном сахарном сиропе, и готовность его определяется рефрактометром.

Джем расфасовывают главным образом в стеклянную тару. При расфасовке джема в бочки уваривание заканчивают при 73—75%-ном содержании сухих веществ, из которых 30—40% должен составлять инвертный сахар. Меньшее содержание инверта может привести к сахарозному засахариванию, а большее — к глюкозному.

При расфасовке джема в стеклянные банки варку можно закончить при концентрации сухих веществ 70—71% и содержании инвертного сахара не более 50%. Джем в герметической полулитровой таре пастеризуют при 90°С в течение 30 мин и в литровой — в течение 50 мин.

При анализе готового продукта определяют: 1) сухие вещества; 2) общее количество сахаров и инвертного сахара; 3) песок; 4) сернистую кислоту, если джем варился из сульфитированного сырья; 5) медь и свинец — два раза в месяц.

## ПРОИЗВОДСТВО РЫБНЫХ КОНСЕРВОВ

### Приемка рыбы

Самым важным участком контроля на рыбоконсервном заводе является приемка сырья.

Контроль целесообразно начать с места добычи сырья (улова), контролируя санитарно-гигиенические условия хранения рыбы (состояние рыбохранилищ), температуру и влажность помещений, время хранения рыбы до отправки на завод, условия погрузки и транспортировки.

Нельзя допускать перевозки рыбы навалом и смешанной по сортам и дням улова.

Если рыба предназначена для отправки в отдаленные районы, то ее сейчас же после улова следует замораживать, причем необходимо контролировать условия замораживания. Живая рыба, замороженная очень быстро и при возможно низкой температуре, то есть при достаточной скорости промерзания тканей, будет значительно лучшего качества, чем рыба, замороженная медленно. На отправляемое сырье составляется сертификат.

Приемку рыбы (парной, охлажденной, свежемороженой) на заводе производят по тем органолептическим, химическим и бактериологическим показателям, какие указаны в разделе «Определение начальной стадии гниения».

Отбор рыбы и анализ ее осуществляется сменным химиком и заводской лабораторией, причем для исследования рекомендуется отбирать худшие по виду экземпляры. Недоброкачественное сырье заводом не принимается. Партия рыбы, признанная по свежести годной к переработке, но не удовлетворяющая стандартным размерам или какому-нибудь другому, хотя бы одному требованию, предъявляемому условиями к сырью для данного вида консервов, может быть принята только в том случае, если она окажется кондиционной для других сортов консервов, вырабатываемых заводом; в противном случае партию рыбы направляют в утильцех или не принимают.

### Хранение рыбы

Время между уловом переработкой рыбы должно быть возможно более коротким. Рыбу хранят в специальных холодильных камерах или рыбохранилищах, покрытых не проводящим тепло материалом; ящики для льда вделываются в стены. Пол обязательно цементируется, помещение должно быть чистым и хорошо вентилироваться; температура должна не превышать 3—5°С. Максимальный срок хранения в этих условиях 42 ч. Каждая партия рыбы должна храниться отдельно с соответствующим ярлыком; при направлении каждой партии рыбы на переработку необходимо учитывать ее качество, размер, условия хранения и время, какое

должно быть затрачено на выработку консервов данного ассортимента.

Срок хранения рыбы на сырьевой площадке в теплое время года, при условии тщательной пересыпки льдом, не должен превышать 24 ч. Если сырье хранится на заводе больше суток, то пробу отбирают вторично и рыбу направляют в производство только после удовлетворительных результатов анализа этой пробы.

### Сортировка рыбы

Сортировку контролирует бригадир. Необходимо отсортировать рыбу иных видов (так называемый прилов), рыбу, не соответствующую размерам, утвержденным кондициям, рыбу с наружными дефектами, помятую, побитую с кровоподтеками и т. п.

При одновременном изготовлении различных видов консервов или при применении разных видов тары рыбу сортируют также по размерам.

### Мойка сырья

Поступившую в цех рыбу моют либо размораживают в проточной воде при температуре не выше 10°С, если она мороженая. Нужно следить, чтобы рыбу мыли холодной проточной водой, которая должна полностью удалить механические примеси, слизь и другие поверхностные загрязнения; за качеством мойки следит бригадир.

На всем протяжении изготовления рыбных консервов должен быть организован бактериологический контроль, устанавливающий характер бактериальной зараженности рыбы и влияние каждого отдельного процесса на степень этой зараженности.

### Разделка

Операция разделки и очистки рыбы от чешуи и внутренностей часто производится вручную, причем этот процесс при недостаточном соблюдении санитарных условий может стать рассадником заражения доброкачественного сырья.

Поэтому особенно тщательно надо следить за чистотой тары, в которой рыба доставляется на очистку, за своевременным удалением отходов, за личной гигиеной рабочих, занятых на этом процессе, и за чистотой ленты конвейера, по которой подается рыба. Целесообразно провести специальную водяную магистраль для регулярного смывания столов во время работы; при этом необходимо обеспечить индивидуальные краны у каждого рабочего места.

Кроме того, контролируют количество отходов при этом процессе и качество очистки и разделки — на рыбе совершенно не должно оставаться чешуи, остатков внутренностей, желчи, сгустков крови и пр.

Если рыба крупная и разделяется на куски, то проверяют степень равномерности резки, величину кусков и т. п. Далее очищенная и разделанная рыба подвергается вторичной мойке для удаления загрязнений, которые неизбежно появляются в процессе очистки. Все показатели по контролю первой мойки, очистки, разделки и второй мойки, включая и количественные показатели, заносятся в цеховой журнал.

При работе автоматического выборочного станка контролируют правильность укладки рыбы в вырезы колодок конвейера, заточенность ножей, правильность регулировки разделочной машины и пр.

В производстве рыбных консервов особенно важно не допускать перерывности в технологическом процессе.

Если качество рыбы устанавливается при помощи анализа, требующего значительного времени, то вся партия рыбы должна сохраняться в условиях, предохраняющих ее от дальнейших изменений.

### Посола

Следующей за мойкой операцией является посола рыбы. Режим посола и качество соли резко отражаются на качестве просоленной рыбы. Присутствие в соли таких примесей, как хлористый магний, хлористый кальций, сернокислый натрий и т. п., вызывает замедление посола и ухудшение вкуса рыбы, так как придает излишнюю жесткость ее мясу.

Качество прибывающей на завод соли контролируется лабораторией. От режима посола (крепости раствора, времени, температуры и т. п.) зависит большая или меньшая потеря экстрактивных веществ, а также белков, частично переходящая в солевой раствор. Крепость солевого раствора должна быть 18—22% при температуре 15°С; ее проверяют через каждые 30 мин ареометром.

Продолжительность посола устанавливается и контролируется в зависимости от метода посола (сухой, мокрый), концентрации рассола, температуры и, что весьма важно, — от сорта и размера рыбы.

Так, в указанных условиях солевого раствора продолжительность посола для красной рыбы, судака, леща, кутума, сома, кефали и скумбрии — 4—8 мин, для бычков, сельди, шуки, султанки, смариды и воблы — 2—5 мин.

Лаборант цеха проверяет правильность ведения процесса, а также сменяемость солевого раствора, которая должна произво-

даться не менее четырех раз в смену, и заносит все данные в контрольный журнал; после посола рыбы лаборант периодически проверяет содержание в ней соли, которое должно составлять 1,5—2%.

### Подсушка

По окончании посола солевому раствору дают стечь с выгруженной рыбы либо ее подсушивают до тех пор, пока потери в весе не достигнут 1—1,5%. При недостаточном стекании рассола в процессе панировки на поверхности рыбы образуется плотный слой муки, который при обжарке трескается и отваливается; кроме того, на поверхности рыбы будут образовываться комья муки, что, с одной стороны, увеличит ее расход, а с другой — ухудшит качество обжарки. Чрезмерная сушка рыбы также недопустима, так как мука не пристает к сухой, несмоченной поверхности рыбы.

### Панировка

Чтобы слой муки был равномерным и тонким, мука должна быть тонкого помола, с содержанием сырой клейковины не менее 35% и влажностью не выше 15%; кроме того, мука должна иметь нормальный запах и цвет. Качество панировки проверяют органолептически и по количеству расходуемой муки.

Панированную рыбу начинают обжаривать не сразу, а через несколько минут, чтобы клейковина успела соединиться с водой. При встряхивании панированных кусков рыбы мука не должна отделяться.

### Обжарка

Контроль процесса обжарки рыбы аналогичен контролю обжарки овощей.

Температура масла при обжарке в паромасляных печах не должна превышать 140—160°С, а в огневых — 150—170°С. Высота пассного слоя масла, рекомендуемая инструкцией, составляет 15—20 мм. Высота слоя масла над змеевиком не должна превышать 1,5 высоты слоя рыбы.

Процент ужарки и впитываемость масла проверяют в лаборатории. Сменный химик ведет журнал панировки и обжарки, в который он вносит все данные, характеризующие процесс.

Обжаренную рыбу направляют для укладки остывшей, так как горячая рыба очень легко крошится. Продолжительность остывания не должна превышать двух часов.

При производстве консервов в масле контролю подлежит процесс провяливания, сушки и заливки маслом. При провяливании контролируют температуру и правильное регулирование потока воздуха. Нормальная потеря в весе провяленных тушек составляет

19—20% от веса просоленных. При копчении контролируют температуру дыма (60—120°С), качество топлива, вес рыбы после копчения (убыль 28—32%) и одновременно цвет и консистенцию продукта.

### Укладка

Рыбу укладывают вручную, вследствие чего возникает опасность бактериального заражения ее; поэтому особенно тщательно должна соблюдаться личная гигиена рабочих, занятых на этой операции, чистота стеллажей, на которых подается рыба, а также укладочных столов. Тару перед укладкой рыбы проверяет бригадир.

### Заливка

Укладке рыбы предшествует процесс первой заливки соусом. Контроль заливки соуса для рыбных консервов осуществляется так же, как и контроль заливки для овощных консервов.

Содержание сухих веществ в соусе зависит от вида рыбы, для которой предназначается соус, и для судака, сазана, шуки, сома, бычков, сельди, леща, воблы составляет 12—14%; для султанки, смарида, ставриды, мелкого частика — 10—12%; для хамсы — 9%; для кефали, скумбрии — 13%; для красной рыбы — 15%.

Содержание сухих веществ в намеченных пределах может колебаться в зависимости от соотношения рыбы и соуса при укладке.

При заливке консервов маслом контролируется его качество, температура подогрева (70°С) и количество масла (25% к содержанию банки).

Контроль закатки, стерилизации и хранения готовой продукции аналогичен описанным выше. Анализ консервов производится в соответствии с ГОСТом.

## ПРОИЗВОДСТВО МЯСНЫХ И МЯСО-РАСТИТЕЛЬНЫХ КОНСЕРВОВ

### Производство мясных консервов

**Приемка мяса.** Контролю подлежат условия доставки мяса. Мясо должно доставляться на грузовых машинах с закрытыми кузовами, обитыми оцинкованным железом. Грузовики после каждой поездки необходимо тщательно обмывать горячей водой.

Мясо, доставляемое на завод с мясокомбината, принимается по ветеринарному сертификату. В последнем должно быть отмечено время убоя, наименование отправителя, время отправки, количественные и качественные показатели, категория мяса (I, II)

Приемщик мяса производит внешний осмотр прибывших туш и полутуш, руководствуясь при этом техническими условиями, в которых перечислены органолептические признаки свежего,

подозрительного по свежести и несвежего мяса; там же перечислены признаки остывшего, мороженого и охлажденного (один-два раза) мяса. Мясо подозрительной свежести, несвежее, а также мясо, замороженное два раза, в производство не допускается.

В случаях, когда свежесть мяса вызывает сомнение и не может быть определена органолептически, заводская лаборатория производит химический и бактериологический анализы по ГОСТу.

**Хранение мяса.** Контроль хранения заключается в проверке температуры помещения, нагрузки на  $1 \text{ м}^2$  пола и чистоты помещения. Температура не должна превышать  $6^\circ \text{C}$ , нагрузка на  $1 \text{ м}^2$  не должна быть больше  $180\text{--}200 \text{ кг}$  (в подвешенном состоянии); это необходимо для того, чтобы каждая туша свободно омывалась со всех сторон воздухом.

**Оттаивание.** Медленное оттаивание целой туши или полутуши следует проводить при начальной температуре окружающего воздуха  $0^\circ \text{C}$ , относительной влажности  $70\%$ , при медленном повышении температуры до  $10\text{--}12^\circ \text{C}$  и влажности до  $90\%$ .

Норма нагрузки на  $1 \text{ м}^2$  пола — 3 говяжьих полутуши в подвешенном положении, чтобы между ними оставался проход для осмотра мяса.

Температура контролируется термометрами и термографами, помещенными на половине высоты дефростера.

Влажность воздуха проверяется гигрометрами. Температуру и влажность воздуха регулирует бригадир и периодически проверяет сменный химик.

При отсутствии специальных дефростеров оттаивание проводят в обычных помещениях при постоянной температуре  $3\text{--}5^\circ \text{C}$  и относительной влажности  $75\text{--}80\%$ .

Сменный химик следит за правильностью вентиляции помещения (следует избегать сквозняков, при которых получается большая усушка мяса), а также за тем, чтобы процесс размораживания протекал нормально и не затягивался дольше положенного срока ( $3\text{--}4$  дня).

В помещении, в котором производится размораживание, не должна проникать пыль; кроме того, в нем не должны находиться посторонние предметы, в особенности с сильным запахом, во избежание поглощения последнего мясом.

Надо иметь в виду, что смывать грязь с туш водой нельзя, так как увлажненная поверхность туши служит благоприятной средой для развития микроорганизмов; загрязненные места, а также печати ветеринарно-санитарного надзора следует удалять ножом.

В дефростере и в помещении для хранения туш сменными химиками ведутся специальные журналы.

**Обвалка.** Обвалку производят вручную, следовательно, особенно важным является соблюдение личной гигиены рабочих,

Столбы для обвалки должны иметь совершенно гладкую поверхность и содержаться в абсолютной чистоте; по окончании обвалки их нужно смывать горячим содовым раствором, а затем обдавать струей острого пара. Таким же образом необходимо обрабатывать и все инструменты для обвалки. Еще лучше подвергать инструменты автоклавированию.

За качеством обвалки, то есть за тщательностью очистки скелета от мяса, следит бригадир.

Бактериологический контроль определяет характер и количество микрофлоры на этом процессе.

**Жиловка.** Качество консервов во многом зависит от тщательности жиловки. За качеством жиловки и соблюдением санитарно-гигиенических условий следит сменный химик. Он периодически проверяет количество отходов на этом процессе, для чего пропускает через жиловку предварительно взвешенную партию мяса и по окончании жиловки снова взвешивает ее. Разность в весе, пересчитанная в процентах по отношению к весу взятой партии мяса, дает процент отходов при жиловке.

В процессе жиловки мясо сортируют на I и II сорта и передают каждый сорт отдельно на порционирование.

Количество отходов (костей, сухожилий), а также количество мяса по сортам учитывается учетчиком и данные заносятся им в специальный журнал.

**Порционирование и укладка.** Отжилованное мясо нарезают на куски вручную или на специальной машине; и в том и в другом случае нужно следить за тем, чтобы мясо не мялось при резке, не смешивались разные сорта и процесс проводился в должных санитарных условиях. Нарезанные куски мяса порционируют.

Кроме контроля подготовки мяса для укладки, контролируют все дополнительные материалы, входящие в консервы (жир, соль и пряности). Качество соли, пряностей и жира определяет лаборатория при приемке их на завод; в цехе же контролируют только порционирование жира, соли и пряностей, уложенных в банку, а в наполненных банках проверяют соотношение компонентов и качество обработки мяса.

**Закатка и стерилизация.** Задержка банок, наполненных мясом, не допускается. Также не допускается разрыв более чем в 30 мин между закаткой банок и их стерилизацией.

Весь процесс обработки мяса, начиная с обвалки и кончая стерилизацией, должен продолжаться не более 3,5 ч.

**Термостатная выдержка.** Согласно инструкции, все вырабатываемые мясные и мясо-растительные консервы должны быть подвергнуты термостатной выдержке при температуре 37°С в течение 10 суток с целью выявления банок, непригодных к хранению.

В термостатной камере контролируются температура и влажность воздуха, правильность укладки консервов в штабеля по пар-

тлям и автоклавоваркам и исправность контрольно-измерительных приборов.

Анализ брака при термостатной выдержке, выявление видов и причин брака дает возможность заключить о качестве отдельных партий консервов.

Организация контроля на остальных процессах аналогична ранее указанной для других видов консервов.

### **Производство мясо-растительных консервов**

При изготовлении мясо-растительных консервов дополнительными точками контроля являются приемка и хранение гороха, очистка его на веялке, мойка, бланшировка, инспекция и, наконец, изготовление бульона из костей.

При приемке гороха отбирают среднюю пробу, в которой определяют в процентах содержание зерновой примеси, минеральных примесей (земли, камешков и т. п.), органической примеси (соломы, листьев, частей стеблей), сорных и поврежденных зерен, а также степень зараженности жучком, влажность и набухание.

Если горох не удовлетворяет требованиям стандарта, то его бракуют и в переработку не допускают.

Принятый горох взвешивают и отправляют на склад; нельзя допускать хранение гороха навалом и в сыром помещении. Мешки надо складывать так, чтобы между ними была циркуляция воздуха. Условия хранения контролируются и отмечаются в журнале хранения.

Очистку и мойку необходимо проводить для освобождения гороха от посторонних примесей, легковеса и грязи.

Качество мойки контролируют органолептически, процент отходов на веялке учитывают отдельно.

В результате бланшировки горох, в зависимости от условий, иногда набухает очень интенсивно. На степень набухания при одном и том же сорте гороха, влажности и зрелости влияют температура, время бланшировки и качество воды; эти факторы контролируют и данные контроля заносят в специальный журнал.

Сменный химик, наблюдающий за процессом бланшировки, должен следить, чтобы в бланширователь периодического действия загружалось строго рассчитанное количество гороха с учетом степени набухания, иначе разбухание может привести к деформации бланширователя.

После бланшировки следят за тем, чтобы горох охлаждался проточной водой. После охлаждения проводят инспектирование, при котором горох окончательно очищают от брака и примесей, оставшихся от предыдущих процессов и выявившихся в процессе бланшировки.

При этом учитывают отходы и отмечают органолептическую оценку качества инспектирования.

**Приготовление бульона.** Этот процесс начинают с проверки подготовки костей (мойки и распиловки их). Затем при загрузке постоянно контролируют соотношение составных частей (воды, костей, корнеплодов и специй) и проверяют температуру и время варки, санитарное состояние котлов и тщательность фильтрования бульона по окончании варки.

Качество полуды котлов контролируют систематически, но все же изредка готовый бульон нужно исследовать на наличие тяжелых металлов. При выгрузке каждого котла в бульоне определяют содержание соли, сухих веществ и кислотность. Данные заносят в цеховой журнал.

Процесс заливки бульона производят механически через наполнитель, причем температура бульона при этом должна быть не меньше 70°C. Процессы закатки, стерилизации контролируют, как обычно. В готовых консервах определяют: сухие вещества, кислотность, жир, золу и соль, а при наличии желе температуру его плавления на специальном приборе фузиометре (см. ГОСТ).

### **ХОЛОДИЛЬНОЕ ХРАНЕНИЕ МЯСА, РЫБЫ, ПЛОДОВ И ОВОЩЕЙ**

При холодильной обработке и хранении пищевых продуктов контролируются установленные для этих процессов режимы в камерах хранения, охлаждения и морозилках, а также качество продуктов.

Контроль санитарно-гигиенического режима в холодильных камерах обеспечивает уничтожение источников бактериальной загрязненности продукции. Проверяется, в частности, правильность проведения дезинфекции камер, инвентаря, тары.

Важной задачей контроля является установление качества принимаемого продукта (при участии госинспектора по качеству) и правильность отнесения его к соответствующей группе по режиму хранения. Переборка и сортировка продуктов производятся в специальном помещении.

При холодильной обработке мяса, в зависимости от вида получаемого продукта, контролируют температуру в толще охлажденного мяса, которая должна быть не ниже 0° и не выше 4°С, и температуру в толще мышц у костей замороженного мяса, которая не должна превышать минус 6°С.

Необходимо следить, чтобы мороженое мясо хранилось при постоянной температуре (минус 12—18°С) и влажности. Относительная влажность воздуха внутри штабеля мяса должна быть близкой к 100%, а в остальном пространстве камеры, в зависимости от времени года, — от 88 до 98%.

Предельные сроки хранения замороженного мяса: говядины 12 месяцев, баранины и свинины 7 месяцев.

В процессе охлаждения, замораживания и хранения рекомендуется определять некоторые химические показатели. Содержание мо-

лочной кислоты в мороженом мясе при хранении несколько увеличивается: после 81-го дня хранения прирост составляет 3,7 мг% в сутки. Активная кислотность мяса после 6 месяцев хранения доходит до рН 5,6. Количество азота аминогрупп увеличивается с 0,112% на 22-е сутки до 0,144% на 81-е сутки, что указывает на происходящий распад белков. Содержание экстрагируемых белков увеличивается с 7 до 9% общего азота. Количество микрофлоры на поверхности мяса в процессе хранения при низкой температуре резко уменьшается.

Быстрое охлаждение рыбы (в частности, пересыпкой со льдом, лучше всего антисептическим) дает возможность в течении короткого времени сохранить рыбу в свежем виде. Долго хранить охлажденную таким образом рыбу нельзя; через некоторый период ее следует подвергать апализу для установления степени свежести.

При контроле замораживания рыбы следят, чтобы температура внутри наиболее толстой части, у позвоночника, была ориентировочно в пределах минус 8—10° С, а ценная жирная рыба должна покрываться тонкой ледяной корочкой.

Мороженую рыбу и филе следует хранить при температуре воздуха минус 18° С и относительной влажности 100%.

Важной задачей контроля является выпуск рыбы для потребления в сроки, установленные утвержденными инструкциями для разных видов рыб и режимов хранения.

Необходимо следить также за тем, чтобы выдерживались нормы загрузки камер, указанные в соответствующих инструкциях.

При обработке и хранении охлажденных плодов и некоторых овощей нужно проверить, чтобы сырье после упаковки было возможно быстрее загружено в холодильные камеры при установленных нормах загрузки (0,34 т на 1 м<sup>2</sup> грузовой емкости камеры) и режимах. Сроки хранения не должны превышать утвержденных инструкций. Так, например, при температуре минус 0,5° С яблоки можно хранить до 10 месяцев, сливы 1 месяц, черешни 10 дней.

При замораживании плодов и овощей контролируется предварительная обработка сырья (мойка, очистка, бланшировка и пр.) аналогично рассмотренным ранее, а затем установленные режимы в морозильной камере (температура минус 18° С, относительная влажность 100%).

При выпуске различных продуктов из холодильника проверяют сроки хранения и качество фабриката, контролируется соответствующая подготовка продуктов к выпуску, проверяется убыль и ее соответствие нормам.

Характеристика важнейших контрольно-измерительных приборов, применяемых для контроля режимов хранения, охлаждения и замораживания, описана в книге Головкина и Чижова «Холодильная технология пищевых продуктов», стр. 268, 1951.

## ПРОИЗВОДСТВО СУШЕНЫХ ОВОЩЕЙ

### Контроль качества сырья

При оценке качества овощей и картофеля устанавливают их внешний вид, зрелость, размер, примеси, прорастание, повреждение. Так, например, химический и технический анализы картофеля, в частности форма клубня, количество и глубина залегания глазков, характеризуют пригодность отдельных сортов картофеля к сушке.

Форма клубня характеризуется его индексом, т. е. отношением наибольшего измерения клубня к его наименьшему измерению (в мм). Наилучшей формой клубня является округлая с индексом 1—1,25, наихудшая — цилиндрическая с индексом 1,5.

Среднее количество глазков определяют делением на 100 общего количества глазков в 100 клубнях. Лучший сорт Лорх содержит в среднем 5 глазков в одном клубне.

Средняя глубина залегания глазков в этом же сорте Лорх, измеряемая штангенциркулем, равна 1,2 мм.

Технический анализ овощей (свеклы, моркови, лука, капусты и др.) и свежей зелени (петрушки, укропа, сельдерея) производится по показателям, предусмотренным соответствующими ГОСТами.

При определении качества картофеля, как и при определении качества плодов, овощей и пищевых продуктов, перспективное значение имеет применение люминесцентного анализа [25].

### Контроль технологических процессов

Количество принятого в цех сырья и его качество регистрируются в специальном журнале. Кроме того, сменный химик записывает в лабораторный журнал, также ведущийся посменно, результаты технического и химического анализов и отмеченные дефекты сырья. Содержание сухих веществ в сменной партии сырья и готовой продукции дает возможность установить потери по ходу производства.

Качество мойки определяется сменным химиком не менее двух раз в смену осмотром нескольких экземпляров овощей или картофеля; особенно внимательно следует исследовать углубления глазков картофеля и ребристые части овощей. Количество загрязнений и потери при мойке определяют один раз в смену взвешиванием до и после мойки 8—10 кг тщательно вымытого сырья.

Качество работы корнечисток и определение количества отходов при механической очистке и ручной доочистке устанавливается сменным химиком в начале каждой смены контрольной очисткой средней пробы весом 50 кг.

Качество резки овощей и картофеля определяют путем измерения поперечного сечения столбиков нарезанного сырья или толщи-

ны кружков и установления количества мелочи. Правильность резки капусты устанавливают равномерностью нашинкованной стружки.

Работу резальной машины считают хорошей, если при резке средних размеров клубней картофеля общая длина приготовленных на 100 г сырья столбиков (длина более 1,5 см, поперечное сечение 7×5 мм) равняется 2,2—2,4 м и мелочь (длина столбиков менее 1,5 см) составляет не более 3%.

Потери при резке определяются в начале смены взвешиванием 100 кг овощей свежих и измельченных.

При определении потерь и отходов при резке и промывке применяют лабораторную легкую сетчатую металлическую корзинку, вмещающую 5 кг резаной стружки.

Контроль бланшировки производят органолептически: стружка картофеля, свеклы, моркови не должна при сжатии расплзаться между пальцами и быть эластичной при сгибании в меньшей мере, чем до бланшировки.

Качество бланшировки определяют также реакцией на пероксидазу, которая должна быть инактивирована. Для проверки к 5—6 г свежобланшированного сырья приливают 1 мл 1,5%-ного раствора перекиси водорода и 1 мл 1%-ного спиртового раствора гваякола. Недостаточно бланшированное сырье приобретает синий или голубой цвет.

Два раза за смену проверяют соблюдение нормы нагрузки сырья на сита путем взвешивания сита с разостланным сырьем. На 1 м<sup>2</sup> площади сита разрешается настилать картофеля 7—8 кг, свеклы 8—9 кг, капусты 6—7,5 кг, лука 5—6 кг и зелени слоем 1—1,5 см.

В процессе сушки контролируют температуру и относительную влажность воздуха в сушилке и в помещениях, где производится сушка.

Сменный химик обязательно проверяет качество выпущенной за смену продукции, в первую очередь ее влажность.

Контролю подлежат также сортировка сухоовощей, пропуск через магнит (данные о металлопримесях заносятся в журнал), качество брикетирования и упаковки.

По данным контроля составляется химико-технический отчет; выход готовой продукции рассчитывается на 1 т сырья в % по следующей формуле:

$$P = \frac{(1000 - A)B_1}{B_2},$$

где:  $A$  — количество отходов и потерь на подготовительных процессах в кг;

$B_1$  — содержание сухих веществ в подготовительном сырье в %;

$B_2$  — содержание сухих веществ в готовой продукции в %.

Лаборатория систематически контролирует также хранение сушеных овощей, в частности соблюдение правил укладки и размещения продукции на складах, температуру и влажность воздуха, санитарное состояние складов и изменения качества продукции; проверяет зараженность продуктов вредителями при помощи электрического теплового аппарата Чернышева.

При установлении пищевой ценности сушеных овощей, кроме проведения технического и химического анализов и органолептической оценки, требующихся для качественного удостоверения, определяют также коэффициент набухания, развариваемость и общее количество водорастворимых веществ.

**Определение коэффициента набухаемости.** Во взвешенный химический стакан емкостью 750 мл отмеривают 50 г сухоовощей или картофеля, приливают 500 мл водопроводной воды (1:10), накрывают стакан часовым стеклом и оставляют на 24 ч при температуре 20°C. После 24 ч стояния стакан обвязывают кисеей, сливают воду и в течение 5 мин дают стечь свободной воде, после чего стакан с содержанием взвешивают.

Отношение веса набухших сушеных овощей к весу первоначальной навески и является коэффициентом набухания.

Наиболее сильно набухают свекла, капуста, морковь.

**Развариваемость.** Определяют время в минутах от начала кипения до полной готовности продукта при том же соотношении 1:10. Убывающий при варке объем воды пополняют кипятком.

**Определение общего количества водорастворимых веществ.** Для получения правильных результатов отношение сухих веществ навески к воде должно быть в пределах 1:20 или 1:25. Для этого на 250 мл дистиллированной воды навеску при влажности 5—10% берут в количестве 10 г, а при влажности 20—25% — 15 г и т. д.

Навеску в 10 г измельченного и пропущенного через сито (с ячейками 1 мм) сушеного картофеля переносят в мерную колбу емкостью 250 мл при помощи 180 мл дистиллированной воды. Содержимое взбалтывают 2 ч в «болтушке», доливают до метки, взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр.

50 мл фильтрата выпаривают на водяной бане и осадок высушивают до постоянного веса в шкафу при 100—105°C в фарфоровой чашке с прокаленным кварцевым песком; чашка предварительно была высушена и взвешена. По разности весов чашки, учитывая разведение, рассчитывают процентное содержание водорастворимых веществ.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

## Атомный вес некоторых элементов

Порядковый номер	Элементы	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Элементы	Символ	Атомный вес
7	Азот	N	14,008	42	Молибден	Mo	95,95
13	Алюминий	Al	26,97	33	Мышьяк	As	74,91
56	Барий	Ba	137,36	11	Натрий	Na	22,997
4	Бериллий	Be	9,02	28	Никель	Ni	58,69
5	Бор	B	10,82	50	Олово	Sn	118,70
35	Бром	Br	79,916	46	Палладий	Pd	106,70
83	Висмут	Bi	209,00	78	Платина	Pt	195,23
1	Водород	H	1,008	88	Радий	Ra	226,05
74	Вольфрам	W	183,92	86	Радон	Rn	222,00
2	Гелий	He	4,003	80	Ртуть	Hg	200,61
26	Железо	Fe	55,85	37	Рубидий	Rb	85,48
79	Золото	Au	197,2	82	Свинец	Pb	207,21
53	Йод	J	126,92	34	Селен	Se	78,95
48	Кадмий	Cd	112,41	16	Сера	S	32,06
19	Калий	K	39,096	47	Серебро	Ag	107,88
20	Кальций	Ca	40,08	38	Стронций	Sr	87,63
8	Кислород	O	16,00	51	Сурьма	Sb	121,76
27	Кобальт	Co	58,94	6	Углерод	C	12,01
14	Кремний	Si	28,06	92	Уран	U	238,07
3	Литий	Li	6,94	15	Фосфор	P	30,98
12	Магний	Mg	24,32	9	Фтор	F	19,00
25	Марганец	Mn	54,93	30	Цинк	Zn	65,38
17	Хлор	Cl	35,457	24	Хром	Cr	52,01
55	Цезий	Cs	132,91	52	Теллур	Te	127,61
29	Медь	Cu	63,57				

Таблица 2

## Удельный вес сильных кислот

Удельный вес при 15° (в безвоздушном пространстве)	Весовые проценты			Удельный вес при 15° (в безвоздушном пространстве)	Весовые проценты		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,000	0,16	0,10	0,09	1,050	10,17	8,99	7,37
1,005	1,15	1,00	0,95	1,055	11,18	9,84	8,07
1,010	2,15	1,90	1,57	1,060	12,19	10,68	8,77
1,015	3,12	2,80	2,30	1,065	13,19	11,51	9,47
1,020	4,13	3,70	3,03	1,070	14,17	12,33	10,19
1,025	5,15	4,60	3,76	1,075	15,16	13,15	10,90
1,030	6,15	5,50	4,49	1,080	16,15	13,95	11,60
1,035	7,15	6,38	5,23	1,085	17,13	14,74	12,30
1,040	8,16	7,26	5,96	1,090	18,11	15,53	12,99
1,046	9,16	8,13	6,67	1,095	19,06	16,32	13,67

Продолжение табл. 2

Удельный вес при $15^{\circ}$ $4^{\circ}$ (в безвоз- душном простра- нстве)	Весовые проценты			Удельный вес при $15^{\circ}$ $4^{\circ}$ (в безвоз- душном простра- нстве)	Весовые проценты		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1, 100	20,01	17,11	14,35	1, 310	—	49,07	40,35
1, 105	20,97	17,89	15,03	1, 315	—	49,89	40,93
1, 110	21,92	18,67	15,71	1, 320	—	50,71	41,50
1, 115	22,86	19,45	16,36	1, 325	—	51,53	42,08
1, 120	23,82	20,23	17,01	1, 330	—	52,37	42,66
1, 125	24,78	21,00	17,66	1, 335	—	53,22	43,20
1, 130	25,75	21,77	18,31	1, 340	—	54,07	43,74
1, 135	26,70	22,54	18,96	1, 345	—	54,93	44,28
1, 140	27,66	23,31	19,61	1, 350	—	55,79	44,82
1, 145	28,61	24,08	20,26	1, 355	—	56,66	45,35
1, 150	29,57	24,84	20,91	1, 360	—	57,57	45,88
1, 155	30,55	25,60	21,55	1, 365	—	58,48	46,41
1, 160	31,52	26,36	22,19	1, 370	—	59,39	46,94
1, 165	32,49	27,12	22,83	1, 375	—	60,30	47,47
1, 170	33,46	27,88	23,47	1, 380	—	61,27	48,00
1, 175	34,42	28,63	24,12	1, 385	—	62,24	48,53
1, 180	35,39	29,38	24,76	1, 390	—	63,23	49,06
1, 185	36,31	30,13	25,40	1, 395	—	64,25	49,59
1, 190	37,23	30,88	26,04	1, 400	—	65,30	50,11
1, 195	38,16	31,62	26,68	1, 405	—	66,40	50,63
1, 200	39,11	32,36	27,32	1, 410	—	67,50	51,15
1, 205	—	33,09	27,95	1, 415	—	68,63	51,66
1, 210	—	33,82	28,58	1, 420	—	69,80	52,15
1, 215	—	34,55	29,21	1, 425	—	70,98	52,63
1, 220	—	35,28	29,84	1, 430	—	72,17	53,11
1, 225	—	36,03	30,48	1, 435	—	73,39	53,59
1, 230	—	36,78	31,11	1, 440	—	74,68	54,07
1, 235	—	37,53	31,70	1, 445	—	75,98	54,55
1, 240	—	38,29	32,28	1, 450	—	77,28	55,03
1, 245	—	39,05	32,86	1, 455	—	78,60	55,50
1, 250	—	39,82	33,43	1, 460	—	79,98	55,97
1, 255	—	40,58	34,00	1, 465	—	81,42	56,43
1, 260	—	41,34	34,57	1, 470	—	82,90	56,90
1, 265	—	42,10	35,14	1, 475	—	84,45	57,37
1, 270	—	42,87	35,71	1, 480	—	86,05	57,83
1, 275	—	43,64	36,29	1, 485	—	87,70	58,28
1, 280	—	44,41	36,87	1, 490	—	89,60	58,74
1, 285	—	45,18	37,45	1, 495	—	91,60	59,22
1, 290	—	45,95	38,03	1, 500	—	94,09	59,70
1, 295	—	46,72	38,61	1, 505	—	96,39	60,18
1, 300	—	47,49	39,19	1, 510	—	98,10	60,65
1, 305	—	28,26	39,77	1, 515	—	99,07	61,12
				1, 520	—	99,67	61,59

Продолжение табл. 2

Удельный вес при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (в безвоздушном про- странстве)	Весовые проценты	Удельный вес при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (в безвоздушном про- странстве)	Весовые проце:
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,525	62,06	1,710	78,04
1,530	62,53	1,715	78,48
1,535	63,00	1,720	78,92
1,540	63,43	1,725	79,36
1,545	63,85	1,730	79,80
1,550	64,26	1,735	80,24
1,555	64,67	1,740	80,68
1,560	65,20	1,745	81,12
1,565	65,65	1,750	81,56
1,570	66,09	1,755	82,00
1,575	66,53	1,760	82,44
1,580	66,95	1,765	83,01
1,585	67,40	1,770	83,51
1,590	67,83	1,775	84,02
1,595	68,26	1,780	84,50
1,600	68,70	1,785	85,10
1,605	68,13	1,790	85,70
1,610	69,56	1,795	86,30
1,615	70,00	1,800	86,92
1,620	70,42	1,805	87,60
1,625	70,85	1,810	88,30
1,630	71,27	1,815	89,16
1,635	71,70	1,820	90,05
1,640	72,12	1,825	91,00
1,645	72,55	1,830	92,10
1,650	72,96	1,835	93,56
1,655	73,40	1,840	95,60
1,660	73,81	1,8405	95,95
1,665	74,24	1,8410	96,38
1,670	74,66	1,8415	97,35
1,675	75,08	1,8410	98,20
1,680	75,50	1,8405	98,52
1,685	75,94	1,8400	93,72
1,690	76,38	1,8395	98,77
1,695	76,76	1,8390	99,12
1,700	77,17	1,8385	99,31
1,705	77,60		

Таблица 3

## Удельный вес растворов едкого кали и едкого натра при 15° С

Удельный вес	Процент		Удельный вес	Процент		Удельный вес	Процент	
	KOH	NaOH		KOH	NaOH		KOH	NaOH
1,007	0,9	0,59	1,162	18,6	14,35	1,370	36,9	33,73
1,014	1,7	1,20	1,171	19,5	15,15	1,383	37,8	35,00
1,022	2,6	1,85	1,180	20,5	16,00	1,397	38,9	36,36
1,029	3,5	2,50	1,190	21,4	16,91	1,410	39,9	37,65
1,037	4,5	3,15	1,200	22,4	17,81	1,424	40,9	39,06
1,045	5,6	3,79	1,210	23,3	18,71	1,438	42,1	40,47
1,052	6,4	4,50	1,220	24,2	19,65	1,453	43,4	42,02
1,060	7,4	5,20	1,231	25,1	20,60	1,468	44,6	43,58
1,067	8,2	5,86	1,241	26,1	21,55	1,483	45,8	45,16
1,075	9,2	6,58	1,252	27,0	22,50	1,498	47,1	46,73
1,083	10,1	7,30	1,263	28,0	23,50	1,514	48,3	48,41
1,091	10,9	8,07	1,274	28,9	24,48	1,530	49,4	50,10
1,100	12,0	8,78	1,285	29,8	25,50	1,546	50,6	—
1,108	12,9	9,50	1,297	30,7	26,58	1,563	51,9	—
1,116	13,8	10,30	1,308	32,8	27,55	1,580	53,2	—
1,125	14,8	11,06	1,320	32,7	28,83	1,597	54,5	—
1,134	15,7	11,90	1,332	33,7	30,00	1,615	55,9	—
1,142	16,5	12,69	1,345	34,9	31,20	1,634	57,5	—
1,152	17,6	13,50	1,357	35,9	32,50	1,634	57,5	—

Таблица 4

## Удельный вес раствора аммиака при 15° С

Удельный вес	Процент NH <sub>3</sub>	Удельный вес	Процент NH <sub>3</sub>	Удельный вес	Процент NH <sub>3</sub>
1,000	0,00	0,958	10,47	0,916	23,03
0,998	0,45	0,956	11,03	0,914	23,68
0,996	0,91	0,954	11,60	0,912	24,33
0,994	1,37	0,952	12,17	0,910	24,99
0,992	1,84	0,950	12,74	0,908	25,65
0,990	2,31	0,948	13,31	0,906	26,31
0,988	2,80	0,946	13,88	0,904	26,98
0,986	3,30	0,944	14,46	0,902	27,65
0,984	3,80	0,942	15,04	0,900	28,33
0,982	4,30	0,940	15,63	0,898	29,01
0,980	4,80	0,938	16,22	0,896	29,69
0,978	5,30	0,936	16,82	0,894	30,37
0,976	5,80	0,934	17,42	0,892	31,05
0,974	6,30	0,932	18,03	0,890	31,75
0,972	6,80	0,930	18,64	0,888	32,50
0,970	7,31	0,928	19,25	0,886	33,25
0,968	7,82	0,926	19,87	0,884	34,10
0,966	8,33	0,924	20,49	0,882	34,95
0,964	8,84	0,922	21,12		
0,962	9,37	0,920	21,75		
0,960	9,91	0,918	22,39		

Таблица 5

Вес 1 л газа при 0° С и давлении 760 мм рт. ст.

Газ	Вес 1 л газа в г	Газ	Вес 1 л газа в г
Воздух	1,2930	Углекислый газ	1,9767
Водород .	0,08998	Аммиак	0,7708
Азот . . .	1,2505	Хлор . . . . .	3,2164
Окись азота	1,3402	Хлористый водород .	1,6392
Кислород	1,4298	Ацетилен	1,1791

Таблица 6

Плотность воды при разной температуре

Температура воды в °С	Плотность	Температура воды в °С	Плотность	Температура воды в °С	Плотность
0	0,999868	11	0,999632	22	0,997797
1	0,999927	12	0,999525	23	0,997565
2	0,999968	13	0,999404	24	0,997323
3	0,999992	14	0,999271	25	0,997071
4	1,000000	15	0,999126	26	0,996810
5	0,999992	16	0,998970	27	0,996539
6	0,999968	17	0,998801	28	0,996259
7	0,999929	18	0,998622	29	0,995971
8	0,999876	19	0,998432	30	0,995673
9	0,999808	20	0,998230	31	0,995367
10	0,999727	21	0,998019	32	0,995052

Таблица 7

Растворимость органических растворителей в 100 мл  
воды при 20° С

Растворитель	Растворимость в г	Растворитель	Растворимость в г
Эфир . . . . .	7,49	Сероуглерод . . . . .	0,101
Ацетон . . . . .	00	Бензол . . . . .	0,072
Хлороформ . . . . .	0,822	Петролейный эфир (0,6646)	0,227
Четыреххло- ристый угле- род . . . . .	0,080		

Таблица 8

## Определение температуры по показаниям манометра

Давление в атм	Показания манометра	Температура в °С, около	Давление в атм	Показания манометра	Температура в °С, около
1,00	0	100	2,00	1,00	121
1,50	0,5	112	3,00	2,00	134
1,67	0,67	115	4,00	3,00	144
1,84	0,84	118	5,00	4,00	152
1,94	0,94	120			

Примечание. Манометр показывает лишь манометрические атмосферы, то есть давление сверх 1 атм. При сбывшем давлении (1 атм) манометр показывает 0. Соотношения справедливы для водяного пара без примесей воздуха.

Таблица 9

## Охлаждающие эвтектические смеси в аккумуляторах холода (водные растворы) по профессору Йольсону

Химический состав	Весовой процент соли в смеси	Температура замерзания в °С	Химический состав	Весовой процент соли в смеси	Температура замерзания в °С
MgSO <sub>4</sub>	19,0	-3,9	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	36,9	-18,5
ZnSO <sub>4</sub>	27,2	-6,5	NaCl	22,4	-21,2
KCl	19,7	-11,1	MgCl <sub>2</sub>	20,6	-33,6
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	—	-11,1	CaCl <sub>2</sub>	29,9	-55,0
H <sub>2</sub> Cl	18,7	-15,8	KOH	31,5	-65,0

Таблица 10

## Зависимость температуры кипения сахарных растворов от концентрации сахара

Содержание сахара в растворе в %	Температура кипения в °С водных сахарных растворов при атмосферном давлении	Содержание сахара в растворе в %	Температура кипения в °С водных сахарных растворов при атмосферном давлении
10	100,12	70	105,05
20	100,30	75	107,00
30	100,60	80	109,40
40	101,105	85	113,00
50	101,80	90	119,00
60	103,05		

Таблица 11

## Удельный вес сахарных растворов

Процент сахара	Удельный вес при 20°C	Показатель преломления при 20°C	Процент сахара	Удельный вес при 20°C	Показатель преломления при 20°C
0	0,99823	1,3330	50	1,22957	1,4200
5	1,01785	1,3403	55	1,25754	1,4307
10	1,03814	1,3479	60	1,28646	1,4418
15	1,05917	1,3557	65	1,31633	1,4532
20	1,08096	1,3639	70	1,34717	1,4652
25	1,10356	1,3723	75	1,37897	1,4774
30	1,12698	1,3811	80	1,41172	1,4901
35	1,15128	1,3902	85	1,44539	1,5033
40	1,17645	1,3997	90	1,47998	—
45	1,20254	1,4096			

## ЛИТЕРАТУРА

1. Агабальянц Г. Химико-технический контроль производства Советского шампанского. Пищепромиздат, 1954.
2. «Биохимия и физиология витаминов». Методы определения витаминов. Сборник 4. 1951, с. 126. Материалы IV Всесоюзного совещания по витаминам 1957 г., с. 224.
3. Белозерский А., Проскуряков Н. Практическое руководство по биохимии растений. Изд-во «Советская наука», 1951.
4. Богданов А., Подберезин С. Контрольно-измерительные приборы, выпускаемые заводами Главпищемаша. Пищепромиздат, 1951.
5. Букин В. Витамины, Пищепромиздат, 1941.
6. Будагян Ф. Гигиена пищи и питания. Медгиз, 1945.
7. Булгаков Н., Зубенко А. Технохимический контроль производства безалкогольных и слабоалкогольных напитков. Пищепромиздат, 1956.
8. Бегунова В., Захарина О. Технохимический контроль плодоягодного виноделия. Пищепромиздат, 1958.
9. Блок Р. и Боллинг Д. Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов. ЦИН, 1949.
10. Биохимические методы анализа растений. ЦИН, 1960.
11. «Биохимия», Изд-во АН СССР. Т. II. Вып. 2, 3 и 6, 1937; Т. XVI. Вып. 4, 1951; Т. XVIII. Вып. 2 и 4, 1953; Т. VI. Вып. 3, 1941; Т. XI. Вып. 6, 1954.
12. «Бюллетень технической информации Министерства пищевой промышленности СССР», 1949, № 4; 1953, № 2.
13. Веселовский В., Шмаюнков И., Нагревательные приборы в лабораторной практике. Гостехиздат, 1947.
14. Вольферц В. Курс ветеринарно-санитарной экспертизы. Сельхозгиз, 1950.
15. Виноградов А. Организация заводских лабораторий в химической промышленности. Госхимиздат, 1948.
16. Витамины. Сб. 1, Изд-во АН УССР, 1953; Сб. 3, 1958.
17. «Виноделие и виноградарство СССР», 1960, № 2.
18. «Вопросы питания», 1936, № 5; 1937, Т. VI, № 2; 1938, Т. VII, № 3; 1938, Т. VIII, № 3.
19. Витаминные ресурсы и их использование. Вып. 3, 1955.
20. Вышкин А. Производство электролитической луженой жести. Металлургия, 1959.
21. Векслер Б. и др. Технохимический контроль и учет картофелекрахмало-паточного производства. Пищепромиздат, 1960.
22. Головкин Н., Чижов Г., Школьникова Е. Холодильная технология пищевых продуктов. Пищепромиздат, 1951 и 1955.
23. Гейровский Я. Техника полярографического исследования. ИЛ, 1951.
24. Гиллебрандт, Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу. ГОНТИ, 1937.
25. Гиренко В., Голланд М. Люминесцентный анализ картофеля, овощей, плодов и других товаров. Госторгиздат, 1954.
26. Грживо В., В помощь лаборатории консервного завода, Пищепромиздат, 1943.
27. Грживо В. Пищевая ценность и химический состав консервов. Пищепромиздат, 1957.
28. Грживо В. С., Берх М. С., Полярографический метод в химико-техническом контроле пищевого производства. ГОСИНТИ, 1959.

- ✓ 29. Демьянов Н., Прянишников Н. Общие приемы анализа растительных веществ. Госхимтехиздат, 1934.
30. Дроздов Н. Практическое руководство по биохимии мяса. Пищепромиздат, 1950.
31. Дональд, Тресслер, Мейлард, Джослин. Химия и технология плодоягодных и овощных соков. Пищепромиздат, 1957.
32. Джон Г. Дэвис. Лабораторный контроль в молочном производстве. Пищепромиздат, 1960.
- ✓ 33. Ермаков А., Арасимович В., Смирнова К., Иконникова И., Мурри И., Методы биохимического исследования растений. Сельхозгиз, 1952.
34. «Журнал аналитической химии». Т. 15. Вып. 6. 1960, с. 734.
35. «Заводская лаборатория». Т. 22. № 9, 1957, с. 1125.
36. Зиповьев А. Химия жиров. Пищепромиздат, 1952.
37. Зайченко П. Основные методы химического контроля маслопрессового производства, 1938.
- ✓ 38. Иванов Н. Методы биохимии и физиологии растений. Сельхозгиз, 1946.
39. Инихов Г. и Брио Н. Химический анализ молочных продуктов. Пищепромиздат, 1949.
40. Ильченко С., Марх А. и Фан-Юнг А. Технология консервного производства и химико-технический контроль. Пищепромиздат, 1957.
41. «Известия Всеукраинского научно-исследовательского института консервной промышленности». 1932, № 3—4.
42. Исследования в области ионообменной хроматографии. Труды совещания ИАН СССР, 1957.
43. Ионный обмен и его применение. ИАН СССР, 1959.
44. Иоффе Б. Руководство по рефрактометрии для химиков. Химиздат, 1960.
45. Иольсон Л. Заводские лаборатории, 1937.
46. Карякин Ю. Чистые химические реактивы. Химиздат, 1936.
47. Кардашев. Нормирование количества олова в пищевых продуктах. Пищепромиздат, 1935.
48. Козин Н. Химия и товароведение пищевых жиров. Пищепромиздат, 1957.
- ✓ 49. Козин Н., Смирнов В., Колебин М., Колесник А., Бессонов С. Исследование пищевых продуктов. Пищепромиздат, 1949.
50. Колчев В. Химическое исследование рыбы и рыбных продуктов. Пищепромиздат, 1938.
51. Колчев В. Технохимический контроль рыбообрабатывающего производства. Пищепромиздат, 1952.
52. Кочкина Т. Химико-технический контроль овощесушильного производства. «Орловская правда», 1953.
53. «Консервная промышленность», 1934, № 2; 1935, № 1, 2, 3, 4; 1936, № 11; 1937, № 2.
54. «Консервная и овощесушильная промышленность», 1957, № 5; 1958, № 3; 1958, № 4; 1958, № 9; 1959, № 3; 1959, № 5; 1959, № 12; 1960, № 2, 9; 1961, № 3.
55. Кафка Б. Технохимический контроль кондитерского производства. Пищепромиздат, 1960.
56. Лазаревский А. Технологический контроль в рыбообрабатывающей промышленности. Пищепромиздат, 1955.
57. Литвак В. Фотозлектрические контрольно-измерительные приборы, применяемые в пищевой промышленности. ГОСИНТИ, 1959.
58. Ляскова Ю. и Пиульская В. Методы исследования окислительной порчи жиров. ГОСИНТИ, 1960.
59. Ляликов Ю. Физико-химические методы анализа. Госхимиздат, 1960.
60. Локшин Я., Бершадский Г., Жебровский В., Муравин Я. Лакирование и печатание в жестяно-баночном производстве. Пищепромиздат, 1954.

61. Митчелл Д., Смит Д. Акваметрия. Иногиз, 1952.
62. Методика изучения состава отечественных пищевых продуктов, под редакцией Будагяна. Изд-во АН СССР, 1949.
63. Методическое руководство по определению витаминов, 3-е издание, под редакцией Лаврова. Медгиз, 1960.
64. Методы определения витаминов. ВНИВИ. Пищепромиздат, 1954.
65. Методы определения микроэлементов. Изд-во АН СССР, 1950.
66. Методы оценки рыбных консервов и других продуктов из рыбы. ВНИРО. Пищепромиздат, 1937.
67. Научные чтения Министерства легкой и пищевой промышленности. Пищепромиздат, 1951. 1952.
68. Научные записки Института народного хозяйства им. Плеханова. Вып. 1. 1938.
69. Островский А. Технохимический контроль хлебопекарного производства. Пищепромиздат, 1949.
70. Обмен опытом в области консервного производства СССР и стран народной демократии. Сборник 2. ГОСИНТИ, 1959, с. 26, 48, 189.
71. Применение методов спектроскопии в промышленности продовольственных товаров в сельском хозяйстве. 1957.
72. Проектирование заводских лабораторий и служб отдела технического контроля. Машгиз, 1960.
73. Рудзицкий А. Автоматизация производственных процессов на консервных и овощесушильных заводах. ГОСИНТИ, 1959.
74. Рачинский В., Гапон Т. Хроматография в биологии, 1953.
75. «Рыбное хозяйство», 1959, № 10.
76. Рушковский С. Методы исследования при селекции масличных растений на содержание масла и его качество. Пищепромиздат, 1957.
77. Рефераты научных работ ВНИИКПа. Вып. 1, 1953.
78. Скробанский Г. Товароведение продовольственных товаров. Госторгиздат, 1959.
79. Скробанский Н., Мельман М., Выщепан А. Технохимический контроль в плодоовощных предприятиях. Пищепромиздат, 1935.
80. Соколов А. Технохимический контроль в мясной промышленности. Пищепромиздат, 1953.
81. Сендель Е. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949.
82. Селиванов М. Безопасность работ в химических лабораториях. Медгиз, 1954.
83. Силин П., Силлина П. Химический контроль свеклосахарного производства. Пищепромиздат, 1960.
84. Сборник «Пищевая промышленность СССР». Пищепромиздат, 1947, № 6; 1948, № 10.
85. «Спирто-водочная промышленность», 1938, № 10.
86. Сборник работ по контролю кондитерского производства Украинского научно-исследовательского института пищевой промышленности, издание Наркомснаба УССР, 1939.
87. Сборник важнейших официальных материалов по санитарным и противоэпидемическим вопросам, в двух томах, 1953.
88. «Санитария и гигиена», 1936, № 6.
89. Технохимический контроль в кондитерском производстве, Пищепромиздат, 1949.
90. Труды Всесоюзного механико-технологического института консервной промышленности. Т. I. Вып. 1 и 2. Одесское областное издательство, 1937.
91. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института консервной промышленности. Т. II. Вып. 2, 1932; Т. IV. Вып. 7. Изд. ВНИИКПа, 1934.
92. Труды Одесского филиала Всесоюзного научно-исследовательского холодильного института. Т. II. Изд. Холодильного института Наркомпищепрома, 1938.

93. Труды научно-исследовательского института плодоовощной промышленности. Вып. 41. Снабтехиздат, 1933.
94. Труды института пищевой и вкусовой промышленности. Т. I. Вып. Снабтехиздат, 1930.
95. Труды научно-исследовательского института химии пищевых средств. Т. IV. Вып. 2. Снабтехиздат, 1933.
96. Труды Одесского технологического института пищевой и холодильной промышленности. Т. IV 1951; Т. V. Вып. 2. 1953; Вып. 6. 1955; Т. VII. 1956; Т. IX. Вып. 2. 1959. Одесское областное издательство.
97. Труды Украинского научно-исследовательского института консервной промышленности. Вып. 2 (ч. 1). 1959; Вып. 2 (ч. 2). 1959.
98. Труды Украинского научно-исследовательского института спиртовой и ликеро-водочной промышленности. Вып. 5. 1959.
99. «Успехи химии». Т. XXIV Вып. 2. 1955.
100. «Украинский биохимический журнал, 1951. Т. XXIII, № 2.
101. Фролов-Багреев, Агабальянц. Химия вина. Пищепромиздат, 1951.
102. «Химическая промышленность», 1931, № 13.
103. Хесс Эрнест Стандарты на рыбные продукты. Пищепромиздат, 1957.
104. Церевитинов Ф. Химия свежих плодов и овощей. Пищепромиздат, 1949.
105. Чупахин В. Производство жестяной консервной тары. Пищепромиздат, 1956.
106. Юинг Г Инструментальные методы химического анализа, Госхимиздат, 1960.
107. Шеколдина Е., Прокофьева А. и Андреева Е. Организация лаборатории и проведение химико-технического контроля на плодоовощных предприятиях. Центральная научно-исследовательская лаборатория Глазгоуправления плодоовощной промышленности, 1947.
108. Щепкин С. Контрольно-измерительные регулирующие приборы в химических производствах, 1945.
109. Туркин В. А. и Ширков Е. П. Хранение и переработка плодов и овощей. Практические занятия. Сельхозгиз, 1960.
-

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

## А

- Адгезия 167  
 Адсорбент 250  
   — заполнение колонки 256  
 Азот  
   — аммиачный 214  
   — — — определение по Иванову 217  
   — — — определение количественное 215  
   — — — реактивом Несслера 215  
   — — — по Эберу 214  
   — аминокислотный 194  
   — формольнотитруемый 198  
   — — определение по Ван-Слайку 200  
   — — — методом бумажной хроматографии 210  
   — белковый, определение 192  
   — общий 184  
   — — определение по Кьельдалю 184  
   — — — микрометодом 190  
   — — — комбинированным методом 192  
 Азотистые соединения (см. азот)  
 Альдегиды 179, 181  
 Альдосахара 131  
 Альдозы 109  
 Аммиак (см. азот аммиачный)  
 Амфотерность 194  
 Ангидрид сернистый  
   — — — определение 304  
   — — — йодометрическое 305  
   — — — по стандарту 307  
   — — — арбитражным методом 309  
 Аневрин (см. витамин В<sub>1</sub>)  
 Аппарат Ван-Слайка (см. азот аминокислотный, определение по Ван-Слайку)  
 Аппарат для экстрагирования жира  
   Зайченко 161  
   — — — — Присса 162  
   — — — — Реутова 163  
   — — — — Сокслета 158, 159, 161  
 Аскорбиновая кислота (см. витамин С)  
 Ацетатная смесь 75

## Б

- Баланс сухих веществ 385  
 Банка учетная 383, 385

- Банки жестяные 325  
   — — — исследование герметичности 325  
 Белки (см. азот белковый)  
 Бензидин 222, 279  
 Бензидиновая проба на свинец 279  
 Бензойная кислота  
   — — — допускаемое содержание 311  
   — — — качественное открытие 311  
   — — — количественное определение 312  
 Бланшировка 393  
 Борная кислота  
   — — — определение 315  
 Бромфеноловый синий 103  
   — — — приготовление 105, 309  
 Бура (см. борная кислота)  
 Буферная емкость 76  
 Буферные растворы  
   — — — приготовление 307  
   — — — смеси, приготовление 76

## В

- Ванилин  
   — — — определение 343  
 Ваниль 342  
 Вентиляция  
   — — — в лабораториях 369  
 Вискозиметр Оствальда 149, 150  
 Витамины  
   — — — нормы суточной потребности 227  
   — — — определение А 247  
   — — — В<sub>1</sub> 254  
   — — — С 235  
   — — — биологическими методами 234  
   — — — содержание А и С в плодах и овощах 228  
   — — — А и В в мясных, рыбных и молочных продуктах 229  
 Влага  
   — — — определение высушиванием 17  
   — — — инфракрасными лучами 25  
   — — — по методу Фишера 33  
   — — — — Чижовой 28  
   — — — прямое определение отгонкой 30  
   — — — определение рефрактометром 40  
   — — — — стандартным методом 21  
   — — — — по плотности растворов 35  
   — — — — методами ускоренными 22  
   — — — — физическими 34  
   — — — — химическими 32

Влажность воздуха абсолютная 379  
 — — относительная 380  
 Вода  
 — анализ 345  
 — предъявляемые требования 345  
 Вязкость 330  
 — относительная фруктового пюре 149

## Г

Газы  
 — допустимые концентрации в воздухе 370  
 Галактуроновая кислота 142, 143  
 Гвоздика  
 — определение эфирного масла 344  
 Гексаметилентетрамин 197  
 Гексозы (см. глюкоза)  
 Гемиллюлозы 138  
 Гигрограф Ришара 380  
 Гигрометр Соссюра 380  
 Гидрохинон 65  
 Гипохлорит 262  
 Глюкоза  
 — определение 131  
 Гниение  
 — определение начальной стадии 220  
 Гомогенизация 13, 186  
 Горчица 341  
 — определение горчичного масла 342  
 Градус кислотности жира 173

## Д

Дегидроаскорбиновая кислота 231  
 Дегустация 357  
 Десульфитация 304  
 Дефростер 409  
 Джем 403  
 Диссоциация 75  
 Дитизон 279, 280  
 Дифференциальное число  
 — — определение 224  
 Дихлорфенолиндофенол 235, 240

## Ж

Железо  
 — определение в воде 349  
 — — в сушеных овощах 300, 415  
 Желейная проба 147  
 Жесткость воды 350, 351  
 Жель  
 — технические требования 317  
 — испытание механическое 317  
 — — техническое 316  
 — определение пористости 323  
 Жилровка 410

## Жиры

— определение общего количества 156  
 — сырой 156, 157  
 — методическое извлечение 158  
 — ковенные методы определения 162  
 — методы исследования 171  
 — определение йодного числа 175  
 — — кислотного числа 172  
 — — числа омыления 173  
 — — удельного веса 172  
 — — прогорклости 179  
 — — рефрактометром 169  
 — — экстракционно-весовым методом 164  
 — — ускоренным методом 166  
 — — центрифугированием 167  
 Жирные кислоты 157, 172, 173  
 Жиромер 167, 168  
 Жироуловитель 395

## З

Закатка 379, 410  
 Заливка 408, 412  
 Зола  
 — состав 90  
 — определение 90  
 — сырая 91  
 — ускоренные методы определения 90  
 — нерастворимая в 10%-ной соляной кислоте 96

## И

Инверсия 132  
 Индекс сахаристости 389  
 Индикаторы 56, 57  
 — Михаэлиса 77  
 — универсальный 80  
 — приготовление 200  
 Интерполирование 116

## К

Калорийность  
 — физиологическая 359  
 Камера асептическая 364  
 — термостатная 362, 365, 410  
 — холодильная 404, 412  
 Каротин  
 — определение в растительных продуктах 247  
 — — химическим методом 248  
 — — колориметрическим методом 249  
 Каротиноиды 229  
 — определение общего количества 253  
 Кислотное число жира (см. жир)

- Кислотность активная 62  
 — — определение безбуферным методом по Михаэлису 76  
 — — — колориметрическое 69, 74  
 — — — электрометрическое 63  
 — общая 55, 56  
 — — — определение 55, 57, 59  
 — — — кондуктометрическое 59  
 — — — потенциометрическое 61
- Кислоты летучие, определение 81  
 — — — методом отгонки 82  
 — — — ускоренным методом 85  
 — — — в томатных заливках 86
- Кислоты (удельный вес, см. таблицу) 417
- Клетчатка }  
 — сырая 138  
 — определение по Генненбергу и Штоману 138  
 — видоизмененные определения по Голубу 140  
 — определению по Кизелю и Семигановскому 140  
 — — по Кюршнеру и Ганаку 141
- Кокарбоксилаза 254  
 Коли-титр 345  
 Колориметр Дюбоска 70  
 — фотоэлектрический 73
- Консерванты 303
- Концентрация водородных ионов (см. также кислотность активная)  
 — — — свежего и испорченного мяса 223
- Корица  
 — определение коричневого альдегида 344
- Коррозия 264, 287
- Коэффициент преломления (рефракции) 40
- Красная кровяная соль 127
- Крахмал  
 — определение 133  
 — диастатическое расщепление 134  
 — колориметрическое определение 137
- Крышки СКО  
 — — методы оценки 331
- Л**
- Лаборатория  
 — организация 361
- Лавровый лист 344
- Левулоза (см. фруктоза) 344
- Лейкосоединение 235
- Лимонная кислота 121
- М**
- Медь, влияние на витамин С 288  
 — в консервах 287  
 — — — определение колориметрическое 295  
 — — — дитизином 296  
 — — — объемное 289, 290  
 — — — полярографическое 298  
 — — — электролитическое 297  
 — ускоренный метод определения 293
- Меланоидины 381
- Металлы тяжелые  
 — — в консервах 260
- Метиленовый синий 125, 127, 130
- Мети.фурфурол 154
- Минерализация 266, 267
- Мочечные воды 376, 385
- Мойка 375, 376, 387, 392, 405
- Монобромнафталин 48
- Мышьяк  
 — определение в сере 299
- Н**
- Набухаемость  
 — определение коэффициента 416
- Нефелометрия 277, 278
- Несслера реакция 215
- Нитрозил — серная кислота 267, 282
- О**
- Обвалка 409
- Обжарка 393, 407
- Озоление сухое 260, 269
- Окисляемость воды 348
- Оксидазы (см. пероксидаза)
- Олеат калия 350
- Олово  
 — содержание в консервах 263  
 — определение в консервах 266  
 — — — полярографическое 270
- Определение водорастворимых веществ 416
- Осветление вытяжек 113
- Отбор пробы (см. средняя проба)
- Оценка балльная готовой продукции 358, 359
- П**
- Пальмитат калия 350
- Панировка 407
- Папрнка (см. перец стручковый)
- Паста резиновая 329  
 — — — методы испытания 330  
 — — — для смазки кранов 202
- Пектин  
 — определение 142  
 — — — осаждение спиртом 146  
 — — — по пектату кальция 144
- Пектиновая кислота 142, 143, 145, 146
- Мебель лабораторная 365

Пентозаны  
 — определение 151  
 Песок (см. примеси механические)  
 Перекисное число жира 180  
 Перец стручковый 341  
 Пероксидаза  
 — определение 349  
 Персульфат аммония  
 Пиперин 340  
 Подготовка пробы к анализу 11  
 — продуктов к определению рН 81  
 Показатель концентрации водородных ионов (см. кислотность активная)  
 Показатель преломления (см. коэффициент преломления)  
 Полипептиды 195  
 Полула  
 — определение количества 319  
 Полула, содержание свинца 320  
 Полярограмма 272  
 Полярограф 272  
 Пористость жести 323  
 Посол 406  
 Потенциометр 66  
 Прессование 390  
 Прибор Чижовой 28  
 Примеси механические 94  
 — — методы определения 98  
 — — определение по Сабурову  
 — — — по стандартному методу 97  
 Припой  
 — содержание свинца 320  
 Проба на нож 220  
 — на пат 149  
 Прогоркание (см. жир)  
 Продукты готовые (см. оценка балльная готовой продукции)  
 Протопектин 145  
 Пряности 340  
 Психрометр Августа 379  
 — Ассмана 379, 380

## Р

Реактив Нesslera 215  
 Резиновые кольца  
 — — предъявляемые требования 328  
 — — исследование качества 328  
 Рефрактометр РЛ 46  
 — конструкция 46  
 — принцип устройства 47  
 — применение в контроле производства 45, 48  
 — погружной 50  
 — полевой 51  
 — прецизионный 50  
 — универсальный 49

Рефрактометрия 40  
 Рефракция света (см. рефрактометрия)

## С

Салициловая кислота  
 — — качественное определение 313  
 — — количественное определение 313  
 Сахар  
 — исследование качества 339  
 Сахара  
 — нередуцирующие 132  
 — определение редуцирующих по Бертрану 115  
 — — йодометрическим методом 120  
 — — при помощи красной кровяной соли 127  
     определение по Сабурову и Копернику 129  
 — — стандартным методом 124  
 Сахароза  
 — определение 132, 339  
 Свежесть мяса 221, 223  
 — рыбы 224  
 Свинец  
 — определение качественное в консервах 281  
 — — — в глазурированной посуде 400  
 — — количественное по стандартному методу 283  
 — — реактивом Арнольда 283  
 — — в полуле 320, 321, 322  
 — — полярографическое 287  
 — попадание в консервы 275, 276  
 Сегнетова соль 108, 118  
 Серная кислота  
 — — проверка на содержание азота 189  
 Сернистая кислота (см. ангидрид сернистый)  
 — — применение для консервирования 304, 401  
 Сернистый газ (см. ангидрид сернистый)  
 Сероводород  
 — определение 218  
 — — по Будагану 219  
 Сироп  
 — контроль качества 398, 400  
 Сжигание мокрое 262  
 Соки фруктово-ягодные 388  
 Солодовая вытяжка 136  
 Соль поваренная 335  
 — определение в консервах 100  
 — — — концентрации раствора 336  
 — — — предъявляемые требования 335

Сортировка сырья 375, 387, 392, 397, 405  
 Спирт (см. этиловый спирт)  
 Средняя проба 8, 237  
 Стеклотара  
 — оценка качества 332  
 Стерилизация 379, 410  
 Стерильность готовой продукции 355  
 Сульфитация 399  
 Сухие вещества (см. влага)  
 Сушильные шкафы (см. шкафы сушильные)

## Т

Тиамин (см. витамин В<sub>1</sub>)  
 Тioxром 254  
 Титрование окрашенных жидкостей 57, 58  
 Трипельнитритная реакция на свинец 279

## У

Углеводы (см. сахара)  
 Уксус  
 — определение общей кислотности 337  
 — открытие минеральных кислот 338  
 — муравьиной кислоты и формальдегида 338  
 — посторонних веществ 338  
 — тяжелых металлов 339  
 — щавелевой кислоты 338  
 — свинцовый, приготовление 114  
 Уксусная кислота ледяная 201

## Ф

Феллингова жидкость 108  
 — окисляющее действие на сахара 109  
 Ферропримеси (см. железо)  
 Ферроцианид (см. красная кровяная соль)  
 Фильтр асбестовый Аллина  
 — приготовление 120  
 Флороглюцид 152, 153, 154  
 Флороглюцин 152, 153, 154, 180  
 Флуорометр 257, 258  
 Флуороскоп 258  
 Формальдегид  
 — действие на аминокислоты 195

Формольная смесь, приготовление 199  
 Формольное титрование 198  
 Формальный метод определения аммонийной соли 185  
 Фруктоза 109, 110, 131, 132  
 Фуксинсернистая кислота  
 — приготовление 181

## Х

Хлористый патрий  
 — определение 99  
 — определение меркурометрическим методом 103  
 — по Мору 100  
 — по Фольгарду 102  
 Хроматограмма 210, 211, 212, 213  
 Хроматография 210, 211, 213

## Ц

Цвет томатного пюре и томатной пасты 381  
 Цветомер УЗА (см. колориметр фотоэлектрический)  
 Целлюлоза (см. клетчатка)

## Ш

Шкафы вытяжные 368, 369  
 — сушильные 17, 18, 19, 20

## Щ

Щавелевая кислота 55, 93, 119  
 Щелочи едкие (таблица удельных весов растворов) 420  
 Щуп 9

## Э

Эвтектические смеси (таблица водных растворов) 422  
 Экстрактивные вещества  
 — в отходах 317  
 Эпигидринальдегид  
 — открытие 180  
 Этиловый спирт, определение 87  
 — в томатопродуктах 88  
 Эфир  
 — очистка 157  
 Эфирное число жира 175

## Ю

Юстировка рефрактометра 48

## О Г Л А В Л Е Н И Е

<i>Глава первая. Цели и задачи химико-технического контроля производства</i>	3
<i>Глава вторая. Отбор средней пробы и подготовка ее к анализу</i>	8
<i>Глава третья. Методы определения сухих веществ или влаги</i>	16
Определение сухих веществ или влаги высушиванием	17
Прямые методы определения влаги отгонкой	30
Химические методы определения влаги	32
Физические методы определения влаги и сухого остатка	34
Рефрактометрия	40
<i>Глава четвертая. Методы определения кислотности и спирта</i>	55
Определение общей (титруемой) кислотности	55
Определение общей кислотности физико-химическими методами	59
Определение активной кислотности	62
Определение летучих кислот	81
Определение этилового спирта	87
<i>Глава пятая. Методы определения золы, песка и хлоридов</i>	90
Определение золы	90
Определение механических примесей	94
Определение хлористого натрия	99
<i>Глава шестая. Методы определения углеводов</i>	107
Определение редуцирующих сахаров	115
Определение нередуцирующих сахаров	132
Определение крахмала	133
Определение клетчатки	137
Определение пектина	142
Определение пентозанов	151
<i>Глава седьмая. Методы определения общего количества жира и исследования жиров</i>	156
Определение общего количества жира	156
Экстракционные способы извлечения жира	158
Методы исследования жиров	171
<i>Глава восьмая. Методы определения азотистых соединений и сероводорода</i>	183
Определение общего азота	184
Определение белкового азота	192
Определение аминокислотного азота	194
Определение аминокислотного азота по Ван-Слайку	200

Определение аминокислотного азота по методу Цуверкалова	209
Определение аминокислот методом бумажной хроматографии	210
Определение аммиачного азота	214
Определение сероводорода	218
Определение начальной стадии гниения	220
<b>Глава девятая. Методы определения витаминов</b>	<b>227</b>
Определение витамина С	235
Определение провитамина А (каротина) в растительных продуктах	247
Определение витамина В <sub>1</sub> (тиамина, аневрина)	254
<b>Глава десятая. Методы определения тяжелых металлов</b>	<b>260</b>
Определение олова	263
Определение свинца	275
Определение меди	287
Определение мышьяка	298
Определение ферропримесей	300
<b>Глава одиннадцатая. Исследование консервов на присутствие консервантов</b>	<b>303</b>
Определение сернистого ангидрида	304
Открытие и определение бензойной кислоты и ее солей	311
Открытие и определение салициловой кислоты	313
Определение борной кислоты и буры	315
<b>Глава двенадцатая. Методы исследования жести, тары, резиновых колец и пасты</b>	<b>316</b>
Механическое испытание жести	317
Определение количества полуды	319
Определение свинца в полуде	320
Определение пористости жести	323
Исследование консервных жестяных банок	325
Исследование резиновых колец	328
Исследование резиновой пасты	329
Методы оценки крышек СКО	331
Оценка качества стеклотары	332
<b>Глава тринадцатая. Анализ вспомогательных материалов</b>	<b>335</b>
Поваренная соль	335
Уксус	336
Сахар	339
Пряности (специи)	340
<b>Глава четырнадцатая. Исследование воды</b>	<b>345</b>
Окисляемость воды	348
Определение железа	349
Жесткость воды	350
Определение титра спирто-глицеринового раствора пальмитата или олеата калия	350
Определение общей жесткости воды	351
<b>Глава пятнадцатая. Оценка качества готовых продуктов</b>	<b>354</b>
<b>Глава шестнадцатая. Организация лаборатории</b>	<b>361</b>
Основное оборудование заводской лаборатории	371

---

<b>Глава семнадцатая. Организация химико-технического контроля производства</b>	373
Производство томатных продуктов	373
Производство томатного и фруктово-ягодных соков	387
Производство овощных консервов	391
Производство фруктовых консервов	397
Производство рыбных консервов	404
Производство мясных и мясо-растительных консервов	408
Холодильное хранение мяса, рыбы, плодов и овощей	412
Производство сушеных овощей	414
Приложения	417
Литература	424
Предметный указатель	428

---

АЛЕКСАНДР ТЕВЕВИЧ МАРХ  
РИТТА ВЛАДИМИРОВНА КРЖЕВОВА

**Химико-технический контроль  
консервного производства**

Редактор *Л. С. Беликова*

Техн. редактор *И. А. Соколова*

---

Т-06699 Сдано в набор 21/II 1962 г.

Подписано к печати 3/VII 1962 г.

Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub> Издат. № 3770 Объем 27,25 п. л.

Уч.-изд. 28,64 Тираж 11 000 экз. Цена 1 р. 15 к.

Заказ 107

Пищепромиздат

---

Московская типография Госгортехздата.  
Москва. Ж-88. Южно-портовый 1-й пр., 17.