

Влияние некоторых технологических факторов на образование нитрозаминов в мясных продуктах

Ф.КАРМЫШОВА, А.Н.ПЕТРАКОВА, Г.А.САФРОНОВА, И.Н.АНДРОПОВА, Л.И.СОЛОВЬЕВА
Гососный научно-исследовательский институт мясной промышленности, г.Москва, СССР
Ф.ЖУКОВА, Я.Л.КОСТЮКОВСКИЙ, Д.Б.МЕЛАМЕД, С.И.СОМИНА
Институт питания АМН СССР, г.Москва

В последние годы во многих природных объектах и, в частности, мясных продуктах, подвергну-
тых посуду в присутствии нитрита, обнаружены N-нитрозамины (НА), которые обладают, как по-
казали исследования на животных, сильным канцерогенным действием.
В данных разных авторов концентрация НА в мясных продуктах колеблется в большинстве случа-
ев от 0 до 20 мг/кг (1,2). Значительное количество летучих НА обнаружено в жареном беконе
особенно в его жировой части (3,4).
Ввиду с накоплением данных по содержанию НА ведется интенсивный поиск способов, предотвра-
щения или тормозящих их образование в пищевых продуктах. При производстве мясoproductов
используют, как правило, различные добавки, блокирующие реакцию нитрозирования, такие как
аскорбиновая кислота и ее соли, некоторые антиокислители, аминокислоты и различные патенто-
ванные средства. Другим путем снижения количества НА может быть изменение условий традици-
онной технологической обработки, например, ликвидация копильного дыма, содержащего окислы
азота, катализирующие нитрозирование (5).
Сказанное выше свидетельствует о необходимости проведения систематического
контроля за содержанием НА в колбасных изделиях и разработки новых технологических приемов,
позволяющих снизить или полностью исключить наличие канцерогенов в мясных продуктах.
Важная работа посвящена исследованию летучих N-НА в мясных продуктах, приготовленных по
традиционной технологии с дымом, и изучению влияния копильных препаратов ВНИИМП и ВНИИМП-I
на образование НА.
В анализе использовали колбасные изделия, выработанные в производственных условиях на мя-
сокombинатах и экспериментальном колбасном заводе ВНИИМПа. Сосиски и копченые продукты из
свинины готовили также с применением копильных препаратов. Согласно технологической инструк-
ции при изготовлении сосисок копильный препарат добавляли непосредственно в фарш, продукты
из свинины (корейки) обрабатывали с поверхности и далее подвергали тепловой обработке без
дыма.
Летучие НА выделяли из измельченных образцов паровой дистилляцией последовательно из нейт-
ральной, кислой и щелочной сред и последующей экстракцией хлористым метилом. Высушенный
экстракт прокаленным сернокислым натрием и сконцентрированный в токе аргона экстракт анализиро-
вали на содержание НА термолуминесцентным (6) и флуоресцентными методами (7,8).
В термолуминесцентном методе анализа разделение НА проводили на газовом хроматографе
Т-560. В качестве детектора использовали анализатор ТЭА-502 фирмы Termo Electron
Corporation. Условия анализа: колонка стеклянная (3000x2 мм), наполненная 15% Carbowax,

Table 1. Таблица I

Содержание летучих N-нитрозаминов в колбасных изделиях		Количество НА, мкг/кг				
Volatile N-nitroso amines in sausages		Количество образцов	Nitroso amines, mcg/kg			
Колбасные изделия		No. of samples	НДМА	НДЭА	НДБА	НПип
Sausage			NDMA	NDEA	NDBA	NPup
Жаренные колбасы	Cooked sausages					
Любительская		10	1,5	1,2 (6) ^x	-	1,0 (4)
Люbitelskaya			0,3 - 3,2	0,4 - 2,2		0,3 - 1,6
Столовая		15	0,4	0,4 (П)	0,3 (2)	0,7 (5)
Stolovaya			0,1 - 1,4	0,2 - 1,1	0,2 - 0,4	0,3 - 1,8
Чайная		9	0,7	0,4 (3)	-	2,2 (6)
Chainaya			0,1 - 1,8	0,1 - 1,0	-	0,6 - 6,0
Сосиски	Frankfurter-type	19	2,6	2,8 (15)	-	4,3 (5)
			0,2 - 6,5	0,1 - 7,8	-	2,0 - 6,5
Жарено-копченая колбаса московская		12	0,3	0,7 (12)	-	0,4 (8)
Moskovskaya, cooked-smoked			0,1 - 0,7	0,1 - 1,5	-	0,1 - 0,7
Жарено-копченая колбаса таллинская		9	0,7	0,7 (8)	0,5 (1)	0,4 (4)
Tallinskaya, semi-smoked			0,1 - 2,4	0,1 - 2,3	-	0,1 - 0,9
Жарено-копченые колбасы	Dry sausages					
Свиная		10	0,6	0,6 (10)	3,0 (4)	2,8 (1)
Pork			0,2 - 1,7	0,2 - 1,5	0,6 - 8,6	1,2 (3)
Брауншвейгская		5	0,4	0,5 (5)	0,7 (3)	1,2 (3)
Braunschweiger			0,3 - 0,7	0,3 - 1,1	0,5 - 1,1	0,3 - 2,2

x) В скобках дано число образцов, в которых обнаружены НА.
In parenthesis, the number of samples containing NA is indicated.
следует отметить довольно значительные пределы колебаний в содержании НА в мясных продуктах.
В сосисках, отобранных от разных партий, количество НДМА колебалось от 0,2 до 6,5 мг/кг.
В технологические факторы могут катализировать или ингибировать происходящие в про-
цессе, представлялось целесообразным изучить влияние копильных препаратов, при-

нанесенном на Chromston N-AW-DMCS (80-100 меш.); газ-носитель азот, скорость газа-носителя 40 мл/мин; температура колонки 90°C, инжектора - 110°C, каталитической печи - 450°C; давление азота 7 psi чувствительность 8. Количество НА оценивали по сравнительной величине аналитического сигнала исследуемых образцов и стандартов. Применение высокочувствительного и селективного детектора позволило определять низкие концентрации НА, нижняя граница составляла 1.10-13 мол/мкл.

Флуоресцентные методы включали следующие стадии: денитрозирование выделенных НА до свободных аминов, получение флуоресцирующих производных и разделение их тонкослойной хроматографией. Производные с 1-диметиламинонафталин-5-сульфохлоридом (ДНС-хлоридом) разделяли в микротонком слое полиамида фирмы Schleicher a. Schull. Идентифицировали выделенные из продуктов НА сравнением их коэффициентов распределения со стандартами. Подтверждение идентификации осуществляли с помощью масс-спектрометрии ДНС-амидов на квадрупольном хромато-масс-спектрометре Finnigan-3200 с автоматической системой обработки данных. Количественное определение НА проводили на хромоскане фирмы Jouse Loebel / возбуждения 340 нм, флуоресценции 480 нм.

При исследовании продуктов из свинины (мышечной и жировой ткани корейки) получали флуоресцирующие производные с 7-хлор-4-нитробензо-2-окса-1,3-диазолом (НБД-хлоридом) и разделяли их тонкослойной хроматографией. Количественное определение проводили флуориметрированием элюатов.

Общий химический состав (влагу, жир, белок) исследуемых мясопродуктов определяли стандартными методами, остаточный нитрит - колориметрическим методом, основанным на реакции с сульфаниламидом и N-(1-нафтил) этилендиамин дигидрохлоридом.

Результаты и обсуждение

Результаты анализа НА в колбасных изделиях представлены в табл.1.

Как видно из приведенных данных, все исследованные колбасы содержали нитрозодиметиламин (НДМА), присутствие нитрозодиэтиламина (НДЭА) установлено в 70 образцах из 89 изученных, а нитрозодибутиламин (НДБА) и нитрозопиперидин (НПип) обнаружены соответственно в 10 и 36 образцах. Общее содержание НА в колбасных изделиях сравнительно невелико. В вареных колбасах количество НДМА колеблется от 0,1 до 3,2 мкг/кг, концентрация НДЭА несколько ниже, а наличие НДБА подтверждено только в единичных случаях. В отдельных образцах колбасы второго сорта чайной наблюдалось довольно высокое (до 6 мкг/кг) содержание НПип, что может быть связано с большим числом добавок, используемых при изготовлении этого вида изделий. Копченые колбасы по содержанию НА существенно не отличались от вареных, однако общий уровень НДЭА, а также частота обнаружения НДБА были более высокими. Наибольшее количество НА обнаружено в сосисках, в некоторых образцах НА в сумме составляли более 10 мкг/кг. Это обстоятельство можно объяснить большой поверхностью продукта, подвергаемой воздействию внешней среды при технологической обработке.

меняемых при производстве мясных продуктов, на образование НА.

Предварительно проведенные эксперименты на модельных системах (синтезирование НДЭА при pH 3,56, молярном соотношении ДЭА и нитрита 1:1, температуре 43°C с добавлением и без добавления копильного препарата) показали, что копильные препараты ВНИИМП и ВНИИМП-1 проявляют не менее выраженный ингибирующий эффект, чем аскорбиновая кислота, являющаяся общепризнанным ингибитором реакции нитрообразования.

В табл.2 представлены данные, характеризующие изменение содержания НДМА в сосисках, изготовленных с добавлением аскорбиновой кислоты и копильного препарата ВНИИМП-1, в сравнении с сосисками, выработанными по традиционной технологии без использования каких-либо добавок (контроль).

Table 2. Таблица 2

Влияние копильного препарата и аскорбиновой кислоты на образование НДМА в сосисках
NDMA formation in sausages as related to the incorporation of liquid smoke and AA

Содержание НДМА, мкг/кг NDMA, mcg/kg		Ингибирование, % Inhibition, %	Содержание НДМА, мкг/кг NDMA, mcg/kg		Ингибирование, % Inhibition, %
Контроль Control	Аскорбиновая кислота Ascorbic acid (AA)		Контроль Control	Копильный препарат Liquid smoke	
1,4	0,3	79	0,7	Следы	> 90
2,7	0,9	68	2,3	0,7	71
1,8	0,8	57	0,8	0,4	50
3,0	0,8	73	-	-	-

Из данных табл.2 видно, что ингибирование образования НДМА аскорбиновой кислотой и копильным препаратом соответственно равно 57-79% и 50-90%. Таким образом, даже при относительно низкой концентрации НА в продукте наблюдалась явная тенденция снижения количества НДМА при использовании копильного препарата и добавлении аскорбиновой кислоты сравнительно с контролем.

По имеющимся сведениям образование НА в различных тканях происходит неодинаково (9), поэтому при исследовании продуктов из свинины НА определяли раздельно в мышечной и жировой тканях. Для установления полноты выделения НА из разных тканей в образцы, не содержащие НА, вводили в виде раствора НДМА, НДЭА и НПип в количестве 10 мкг/кг каждого, тщательно перемешивали и после выдерживания в течение 3-6 ч анализировали. В результате установлено, что степень извлечения летучих НА составляет (в процентах от вве-

ленного количества):
для мышечной ткани (n= 5) - НДМА 81,3 ± 12,1; НДЭА 89,9 ± 8,7; НПип 70,1 ± 6,4
для жировой ткани (n= 5) - НДМА 69,8 ± 10,4; НДЭА 76,5 ± 9,9; НПип 54,7 ± 7,8
Полученные данные свидетельствуют о вполне удовлетворительном выделении летучих НА из ис-
следуемых тканей. Однако более полное извлечение НА достигается из мышечной ткани.
Результаты анализа НА в копчено-запеченной и сырокопченой корейках, приготовленных по тра-
диционной технологии с дымом и с применением коптильного препарата, представлены в табл.3.
Из табл.3 видно, что мышечная и жировая ткани исследуемых продуктов существенно различаются
по наличию НА. Так, во всех образцах мышечной ткани копчено-запеченной корейки, а также
сырокопченой корейки, приготовленной с использованием коптильного препарата, НА не обна-
ружены. Только в мышечной ткани сырокопченой корейки, обработанной дымом, определены НДМА,
НДЭА и НПип. В жировой ткани почти во всех образцах установлено присутствие НА.
Результаты проведенных исследований позволяют выявить достаточно четкую тенденцию снижения
концентрации, так и количества НА при обработке продуктов коптильным препаратом.

Table 3 Таблица 3

Содержание летучих НА в мышечной и жировой тканях продуктов из свинины, мкг/кг
Volatile NA in the lean and fat of pork products, mcg/kg

НА	Мышечная ткань корейки Loin lean meat		Жировая ткань корейки Loin fat	
	копчено-запеченной smoked-&-baked	сырокопченой dry smoked	копчено-запеченной smoked-&-baked	сырокопченой dry smoked
НДМА	Not found	Обработка дымом Smoking		
НДЭА	Не обнаружено	1,5 - 3,0	1,1 - 2,6	4,0 - 4,8
НПип	"	0 - 1,0	Не обнаружено	0 - 1,2
	"	1,2 - 3,7	0,6 - 2,0	1,8 - 3,1
НДМА	Обработка коптильным препаратом Liquid smoke treatment			
НДЭА	Не обнаружено	Не обнаружено	0 - 1,0	1,1 - 1,7
НПип	"	"	Не обнаружено	Не обнаружено
	"	"	0 - 1,3	0 - 1,0

Полученные результаты согласуются с имеющимися данными по содержанию НА в рыбе дымового
копчения и рыбе, обработанной коптильной жидкостью "Вахтоль" (10).
Следует отметить, что в корейке не удалось обнаружить N-нитрозопирролидина, часто встре-
чающегося в ряде копченых продуктов, особенно в беконе.
Для характеристики исследуемых мясных продуктов, а также с целью выявления взаимосвязи
между составными компонентами и содержанием НА было определено количество влаги, жира,
белка и остаточного нитрита (табл.4).
По данным, приведенным в табл.4, общий химический состав исследуемых мясных продуктов
является типичным для каждого вида изделий. Согласно действующим стандартам, при изготовле-
нии вареных и полукопченых колбас добавляется 7,5 мг% нитрита натрия, при изготовлении ва-
рено-копченых и сырокопченых - 10 мг%.

Total chemocsal analysis and residual nitrite in sausages
Общий химический состав и Содержание остаточного нитрита в колбасных изделиях

Колбасные изделия Sausages	Влага, % Water, %	Белки, % Proteins, %	Жиры, % Fats, %	Остаточный нитрит, мг% Residual nit- rite, mg%
	$\bar{x} \pm S$	$\bar{x} \pm S$	$\bar{x} \pm S$	$\bar{x} \pm S$
Вареные колбасы Cooked sausages				
Любительская (n=5) Lyubitelskaya	62,4 ± 3,76	11,2 ± 0,63	23,6 ± 3,82	1,6 ± 0,4
Столовая (n=9) Stolovaya	65,1 ± 0,71	11,0 ± 0,60	20,8 ± 0,26	2,7 ± 1,0
Чайная (n=6) Tchaynaya	62,7 ± 1,13	11,8 ± 0,56	22,2 ± 1,03	2,3 ± 0,9
Полукопченая таллинская (n=8) Tallinn semi-smoked	60,4 ± 4,65	13,8 ± 2,50	23,5 ± 6,60	2,2 ± 0,22
Варено-копченая московская (n=6) Moscow smoked-&-smoked	45,2 ± 3,59	12,2 ± 1,30	38,2 ± 4,36	2,0 ± 0,68
Варено-копченые Dry	48,2 ± 5,08	16,4 ± 2,44	30,7 ± 3,92	3,4 ± 1,30
Брауншвейгская (n=5) Braunschweiger	21,8 ± 2,57	27,1 ± 1,97	44,5 ± 2,81	0,35 ± 0,09
Свинная (n=4) Pork	24,7 ± 3,02	18,7 ± 2,31	51,6 ± 1,99	1,04 ± 0,67

содержание нитрита натрия в готовых колбасных изделиях не превышает установлен-
ную норм. Путем расчета коэффициентов корреляции не удалось установить прямой взаимосвязи
количеством НА и содержанием в продукте влаги, белка, жира и остаточного нитрита.

ВЫВОДЫ

Получены данные по содержанию летучих НА в наиболее распространенных колбасных изделиях и продуктах из свинины. Установлено, что общий уровень НА в колбасных изделиях не высок и колеблется от следовых количеств до 10 мкг/кг продукта. В копченых продуктах из свинины, приготовленных по традиционной технологии с использованием дыма и с применением коптильного препарата, обнаружены и количественно определены НДМА, НДЭА и НПип. Характерно, что в одном и том же продукте содержание НА в жировой ткани значительно выше, чем в мышечной. Применение коптильных препаратов взамен дыма при производстве колбасных изделий и копченостей способствует снижению содержания НА в мясных продуктах. При низких допустимых дозах нитрита в колбасном производстве зависимости между содержанием НА и остаточного нитрита в мясопродуктах не найдено.

Литература

1. Архипова Г.Н., Жукова Г.Ф., Пименова В.В. Канцерогенные нитрозосоединения в пищевых продуктах. Вопросы питания, 1979, № 2, с. 12-21.
2. Покровский А.А., Костюковский Я.Л., Меламед Д.Б., Медведев Ф.А. Определение содержания N-нитрозаминов в мясе и некоторых мясных продуктах. Вопросы питания, 1978, № 2, с. 65-71.
3. Fiddler W., Pensabene J.W., Fagan J.C., Thorne E.J., Piotrowski E.G., Wasserman A.E. The role of lean and adipose tissue on the formation of nitrosopyrrolidine in the fried bacon. J.Food Sci., 1974, v.39, p.1070-1076.
4. Mottram D.S., Patterson R.L.S., Edwards R.A., Goug T.A. The preferential formation of volatile N-nitrosamines in the fat of fried bacon. J.Sci.Food Agt., 1977, v.28, p.1025.
5. Канн Д.М., Таутс О.В., Калве Р.Э., Пинк С.Д. О содержании нитрогенов в технологическом дыме. Труды Таллинского политехнического института, 1975, № 383, с.51-55.
6. Fine D.H., Ruffe F. Description of thermal energy analyser for N-Nitroso compounds. JARC Sci. Publ., 1974, N 9, p. 40-44.
7. Жукова Г.Ф., Пименова В.В., Медведев Ф.А. Применение тонкослойной хроматографии на полиамиде для флуоресцентного определения N-нитрозаминов. Ж. аналит.химии, 1979, т.34, № 8, с.1621-1625.
8. Костюковский Я.Л., Меламед Д.Б. Выделение и определение N-нитрозаминов в объектах окружающей среды. Ж. аналит.химии, 1979, т.34, № 7, с.1358-1363.
9. Cassens R.G., Ito T., Lee M. Morphology of bacon and its possible role in formation of nitrosamines. J.Food Sci., 1979, v.44, N 1, p. 306-307.
10. Канн Д.М. N-нитроамины в рыбных товарах. В сб.Канцерогенные N-нитрозосоединения, Таллин, 1975, с.56-57.