



И. И. ТАТАРЧЕНКО
И. Г. МОХНАЧЁВ
Г. И. КАСЬЯНОВ

ХИМИЯ СУБТРОПИЧЕСКИХ И ПИЩЕВКУСОВЫХ ПРОДУКТОВ



И. И. ТАТАРЧЕНКО, И. Г. МОХНАЧЁВ, Г. И. КАСЬЯНОВ

ХИМИЯ СУБТРОПИЧЕСКИХ И ПИЩЕВКУСОВЫХ ПРОДУКТОВ

Допущено

*Учебно-методическим объединением по образованию в области технологии
продуктов питания и пищевой инженерии в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 270600
«Технология субтропических и пищевкусковых продуктов» направления подготовки
дипломированных специалистов 655700 «Технология продовольственных
продуктов специального назначения и общественного питания»*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сырье для производства пищевкусовых продуктов, как правило, произрастает в странах субтропического и тропического поясов. Химический состав этого сырья мало известен специалистам нашей страны, и методики качественной его оценки требуют тщательного анализа, изучения и обновления.

Из большого перечня субтропических и пищевкусовых продуктов наиболее глубоко изучается химический состав табака, чая и кофе. Среди пищевкусовых продуктов табак занимает особое место, поскольку имеет специфическую форму потребления — через дым, образующийся при сжигании табака. Поэтому необходимо установить полный химический состав как ферментированного табака и его смесей, так и образующегося в процессе их медленного сгорания (тления) в сигарете дыма. Это осуществимо с помощью объективных (инструментальных) способов оценки состава различных видов табачного сырья и тонкого химического анализа дыма.

Современный инструментальный анализ химического состава субтропических и пищевкусовых продуктов включает этапы выделения и концентрирования летучих соединений, разделения на классы химических веществ, идентификации и количественного определения компонентов.

Табачный дым представляет собой аэрозоль с высокой концентрацией продуктов сгорания табака, содержащих более 3 тыс. компонентов. Среди них могут находиться химические соединения, представляющие опасность для человеческого организма, — высокомолекулярные полициклические углеводороды, смоляной конденсат, оксиды азота и углерода, бензпирен, радиоактивный полоний и др. Значительный вклад в изучение химии табака внесли П. Г. Асмаев, М. Г. Загоруйко, Г. С. Ильин, М. Ф. Машковцев, И. Г. Мохначёв, В. П. Писклов, М. П. Пятницкий, А. П. Смирнов, В. В. Чеников, Е. Н. Шаповалов, А. А. Шмук и другие известные ученые.

Исследованием химических свойств чая и чаепродуктов занимались М. А. Бокучава, М. М. Баримидзе, В. Т. Гогия, Р. Р. Джинджолия, Г. И. Касьянов, З. Т. Конднория, В. А. Ломачинский, Э. М. Макацария, И. Г. Мохначёв, Д. Г. Нарсия, В. В. Похлебкин, Г. Н. Пруидзе, Г. И. Чхаидзе и др.

Вопросам химии кофе и кофепродуктов посвящены работы Б. В. Артемьева, Н. Е. Архипцева, С. А. Быкова, Ф. Г. Нахмедова, В. В. Похлебкина и др.

Федеральный закон «О качестве и безопасности пищевых продуктов» от 02.01.2000 № 29-ФЗ регулирует отношения в области обеспечения качества пищевых, а также пищевкусовых продуктов и их безопасности для здоровья человека. Выполнение перерабатывающими предприятиями положений этого закона предполагает знание химического состава сырья и готовой продукции, а также биохимических превращений при термической обработке продуктов и ферментации.

Курс «Химия субтропических и пищевкусовых продуктов» изучается студентами высших учебных заведений пищевого профиля, получающих специальность 270600 и смежные специальности.

Он предшествует курсу «Технология субтропических и пищевкусовых продуктов», который базируется на понимании химических и биохимических процессов, происходящих в сырье в период хранения и переработки. Усвоению данного курса в значительной мере способствует знание аналитической и органической химии, биохимии и др.

Учебник состоит из трех разделов. В первом разделе дана характеристика состава химических компонентов курительного табака, сигарного табака, махорки, семян и стебля табачного растения, табачного дыма, а также приведены методики оценки качества табака и показатели безопасности табачных изделий. Второй раздел учебника посвящен химии чая. В нем даны сведения об экстрактивных веществах чая, алкалоидах, фенольных и других соединениях, входящих в состав чайного листа. В третьем разделе рассмотрены вопросы формирования вкуса и аромата кофейных напитков за счет присутствия в кофе и кофезаменителях важнейших химических соединений. Наиболее хорошо изучены пуриновые алкалоиды, к которым относятся кофеин, теобромин и теofilлин.

Это первый учебник для вузов, целиком посвященный химии субтропических и пищевкусовых продуктов. Он соответствует требованиям Государственного образовательного стандарта II поколения.

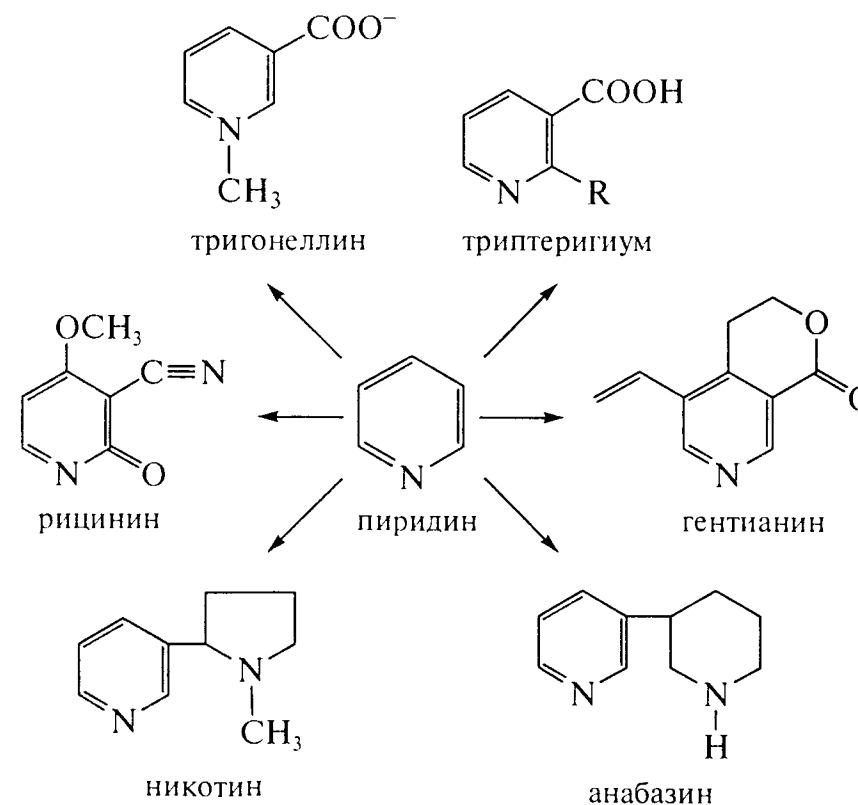
Авторы с благодарностью примут все замечания и пожелания по улучшению материала учебника для последующего переиздания.

Раздел I. ХИМИЯ ТАБАКА

Глава 1. АЛКАЛОИДЫ

Алкалоиды — это азотсодержащие органические соединения растительного происхождения, обладающие свойствами оснований. Они относятся к биологически активным веществам и способны оказывать на живой организм сильное действие. Алкалоиды чрезвычайно разнообразны по химическому строению, что затрудняет их классификацию. В настоящее время общепринято считать основным признаком при классификации алкалоидов строение азотсодержащей части их молекул. По этому признаку растительные алкалоиды делят на производные пиридина, пирролидина и пиперидина.

Алкалоиды табака в основном являются производными пиридина:

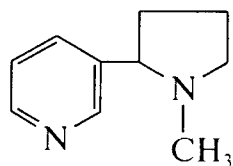


В табачном сырье обнаружены алкалоиды типа никотина и анабазина. При рассмотрении этой группы веществ необходимо еще раз отметить, что именно никотин (а в известной мере и другие

алкалоиды) определяет физиологическую необходимость курения. На долю никотина приходится 95—97 % содержащихся в табаке алкалоидов.

Никотин

В чистом виде никотин выделили из табака еще в 1828 г. Посельт и Рейман, однако строение его долгое время оставалось неизвестным. И лишь в 1893 г. Пиннер с помощью многочисленных химических экспериментов окончательно установил структуру этого алкалоида. Никотин $C_{10}H_{14}N_2$ [1-метил-2-(3-пиридил)-пирролидин] имеет следующую структурную формулу:



Физические свойства никотина. В свободном виде никотин представляет собой бесцветную маслообразную жидкость, хорошо растворимую в большинстве органических растворителей (этиловом спирте, серном эфире, бензоле и др.). При температуре ниже 60 и выше 210 °С никотин растворяется также в воде в любых соотношениях. В интервале между этими значениями температуры растворимость в воде ограничена, а также резко падает при насыщении воды какой-либо солью.

При атмосферном давлении никотин обладает достаточно высокой температурой кипения (247,5 °С), поэтому перегонку его обычно осуществляют в вакууме. Например, при давлении 1,3 кПа (10 мм рт. ст.) температура его кипения равна 113 °С, при 2,4 кПа (18 мм рт. ст.) 124,5 °С.

Природный никотин обладает левым вращением, удельная величина которого $[\alpha]_D^{20} = -168,2^\circ$. Однако его соли являются правовращающими. Например, для сульфата $[\alpha]_D^{20} = +84,8^\circ$, для хлоргидрата $[\alpha]_D^{20} = +102,2^\circ$. Показатель преломления никотина $n_D^{20} = 1,5282$, плотность $1,0092 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Важной особенностью водных растворов никотина является интенсивное поглощение в ультрафиолетовой части спектра при $\lambda_{\max} = 259$ нм. Это свойство положено в основу широко применяемого спектрофотометрического метода определения никотина.

Поскольку при нормальных условиях никотин является жидкостью, он создает над своей поверхностью определенную упругость паров, величина которой невелика и зависит от температуры: при 20 °С она равна 4,25 кПа, при 100 °С — 4,65 кПа (34,85 мм рт. ст.). Поэтому при выпаривании растворов никотина в органических растворителях его потерь практически не происходит. Заметного

улетучивания не наблюдается также при открытом испарении никотина или барботировании через него струи воздуха.

Характерной особенностью никотина является его способность улетучиваться с водяным паром. Это свойство нашло практическое применение при количественном определении данного алкалоида в табаке, а также при разработке технологии извлечения никотина из табачных отходов. Абсолютное количество отгоняемого никотина падает по мере уменьшения его содержания в табаке, однако относительная величина количества отгоняемого никотина (% содержания в табаке) остается более или менее постоянной.

Рассматривая процесс перегонки никотина с паром, необходимо подчеркнуть, что речь идет о свободном никотине, и перед тем, как отгонять его с паром, табак предварительно подщелачивают для освобождения никотина из солей. Добавление в отгонную колбу поваренной соли резко увеличивает скорость отгонки никотина.

Если никотин обладает свойством перегоняться с паром, то аналогичной способности нельзя было бы ожидать у его солей. Однако при паровой обработке табака без подщелачивания определенная часть никотина все-таки обнаруживается в дистилляте. Величина рН папиросных табаков всегда ниже 7, поэтому весь никотин находится в форме солей. Перегонка же никотина с паром при этих условиях, вероятно, объясняется частичным гидролизом некоторых солей никотина. Этот никотин называют «свободным», что, по справедливому замечанию А. А. Шмука, не вполне удачно.

Количество «свободного» никотина в определенной степени зависит от рН табака: чем выше эта величина, тем больше никотина обнаруживается в дистилляте. К сожалению, сама динамика отгонки «свободного» никотина никем не изучалась. Можно предполагать, что гидролиз солей никотина будет проходить с большей или меньшей интенсивностью в течение всего процесса дистилляции, а длительность последнего, по существу, ничем не ограничена. Таким образом, характеристика табаков по величине «свободного» никотина является весьма условной и может производиться только при строго заданных и ограниченных режимах отгонки с паром.

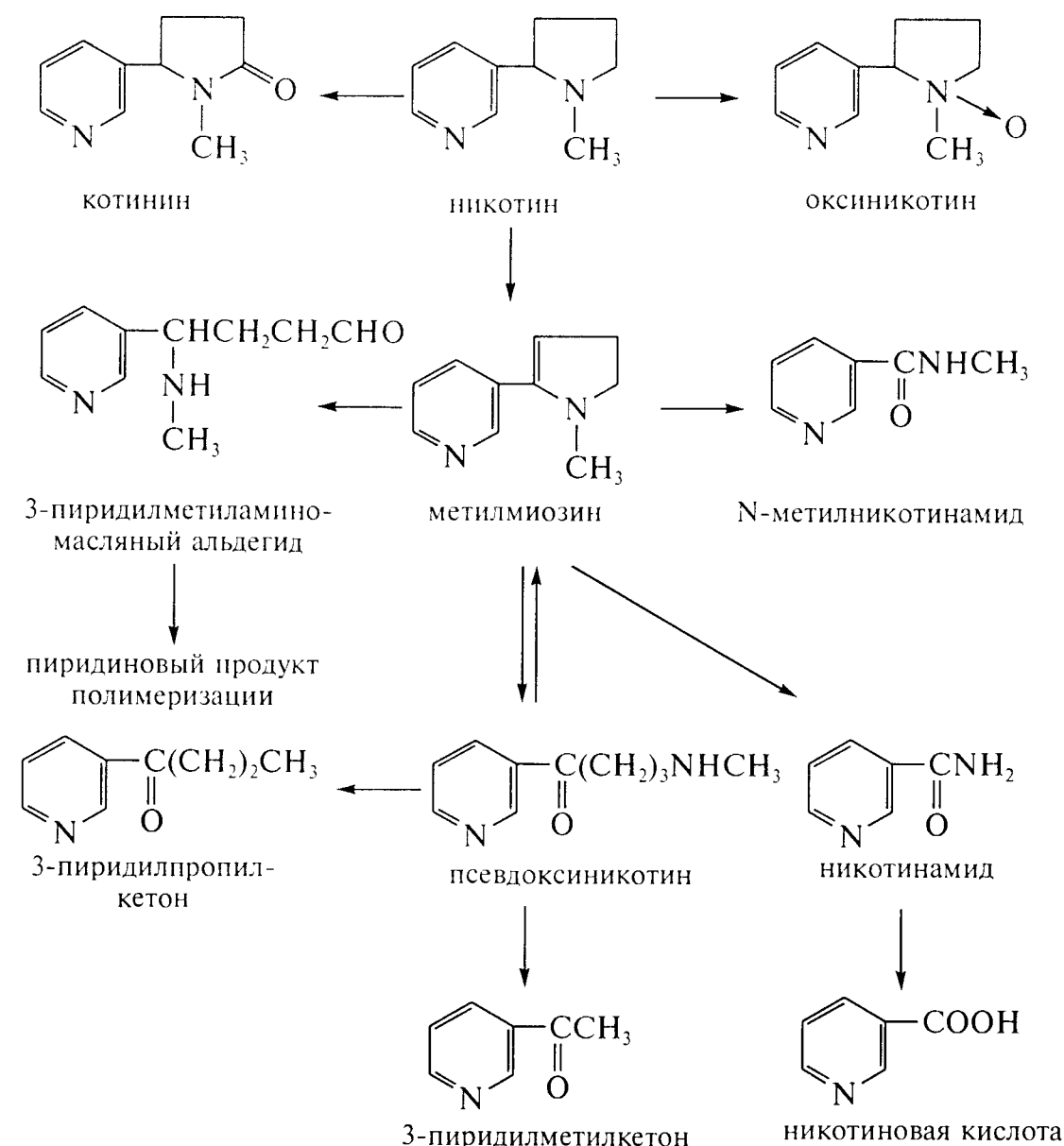
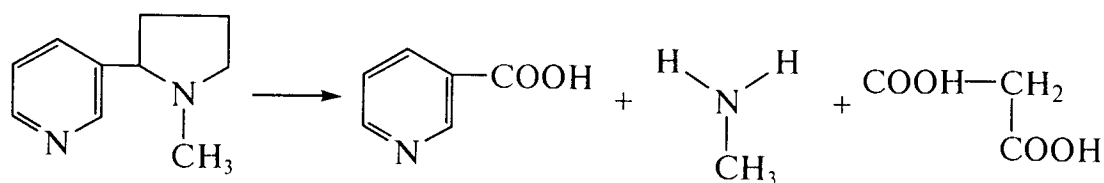
Химические свойства никотина. Водные растворы никотина характеризуются резко щелочной реакцией, поскольку данный алкалоид является достаточно сильным органическим основанием. Эти свойства обусловлены наличием атомов азота у пиридинового и пирролидинового колец его молекулы. Как основание никотин образует с кислотами соли, большинство из которых хорошо растворимо в воде. Если исходить из формулы никотина, то это вещество должно быть двукислотным основанием. Однако при вза-

имодействии с кислотами никотин ведет себя как однокислотное основание. Это можно объяснить следующим. В водном растворе никотин имеет две константы диссоциации, из которых одна, равная $7 \cdot 10^{-7}$, принадлежит более сильному основанию — пирролидиновому кольцу; другая, равная $1,4 \cdot 10^{-11}$, — весьма слабому основанию — пиридиновому кольцу. Из значений обеих констант следует, что никотин может быть оттитрован как однокислотное основание. По существу, титруется только пирролидиновое кольцо, а пиридиновое не может быть оттитровано. Поэтому при титровании на каждую молекулу никотина приходится, например, одна молекула HCl и половина молекулы H_2SO_4 .

Сказанное хорошо подтверждается экспериментами в случаях взаимодействия никотина с сильными неорганическими кислотами. Но если попытаться оттитровать никотин слабыми (особенно многоосновными) органическими кислотами, то оказывается значительно труднее определить конец титрования и состав получаемой соли. Например, с винной кислотой можно получить кислую ($C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_4H_6O_6 \cdot 2H_2O$) и нейтральную ($C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_4H_6O_6 \cdot 2H_2O$) соли. Требуется дальнейшие исследования характера взаимодействия никотина с органическими кислотами. Это позволило бы решить ряд практических вопросов, связанных с переходом никотина в дым и получением солей никотина заданного состава.

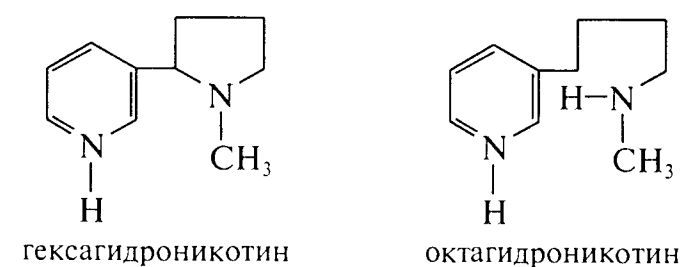
Свежеперегнанный никотин при хранении на воздухе очень быстро подвергается окислению, цвет его становится желтым, а через некоторое время темным. В результате образуется смолообразная масса с характерным приятным запахом. В продуктах окисления никотина обнаружены различные его производные, а также первичные амины и никотиновая кислота. Следует указать, что легко окисляется только «свободный» никотин, соли же его практически не окисляются даже при самом длительном взаимодействии с кислородом воздуха. Механизм окисления никотина иллюстрирует схема, предложенная Франкенбургом (см. на с. 9 вверху).

Никотин широко используется для проведения различного рода синтезов. Разработаны способы получения из никотина амида никотиновой кислоты (витамина РР). Промежуточным этапом является окисление алкалоида до никотиновой кислоты. Под действием сильных окислителей типа HNO_3 , KMnO_4 и др. в никотине расщепляется пирролидиновое кольцо и образуется никотиновая кислота:

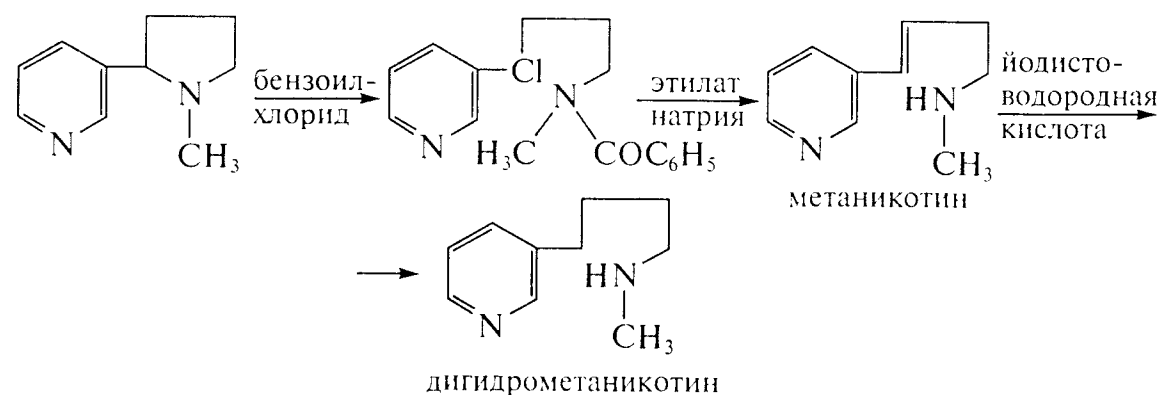


При действии на никотин слабого окислителя типа оксида серебра пирролидиновое кольцо теряет четыре атома водорода, в результате чего образуется никотинин. Возможно также синтезировать оксиникотин путем добавления к водному раствору никотина H_2O_2 . Окисление происходит при комнатной температуре.

При восстановлении никотина этилатом натрия образуются гексагидроникотин и октагидроникотин:

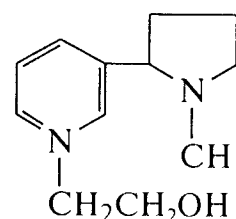


Из никотина возможно получение следующих продуктов:



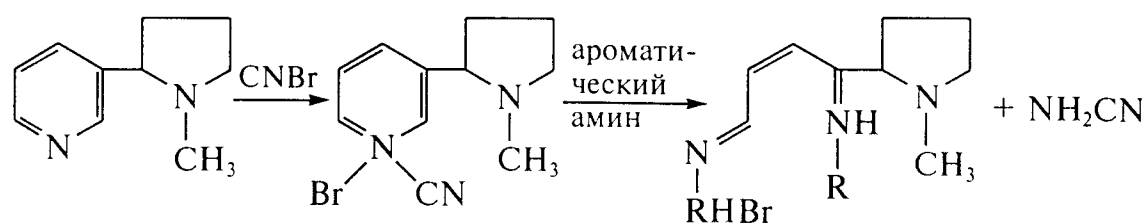
Характерным свойством никотина и его солей является способность реагировать с оксидом этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$.

При этом образуется этилолникотин



По своим свойствам это вещество резко отличается от никотина: при сгорании молекула этилолникотина разрушается на элементарные фрагменты и происходит процесс деникотинизации табака, так как концентрация никотина в дыме резко снижается. Способ обработки табака оксидом этилена нашел практическое применение в промышленности для смягчения курительных свойств грубого табачного сырья. Достаточно быстро процесс деникотинизации происходит при концентрации оксида этилена в воздухе 150 г/м^3 и температуре 50°C .

Для алкалоидов, в том числе никотина, характерны некоторые специфические реакции окрашивания. С *n*-диметиламинобензальдегидом никотин окрашивается в розовый цвет, переходящий затем в фиолетовый. Реакцию осуществляют в присутствии концентрированной HCl . Красное окрашивание наблюдается при нагревании никотина с эпихлоргидрином. Очень важное значение имеет реакция с бромцианом:



В качестве ароматических аминов можно использовать анилин, сульфоновую кислоту и другие вещества. В результате реакции об-

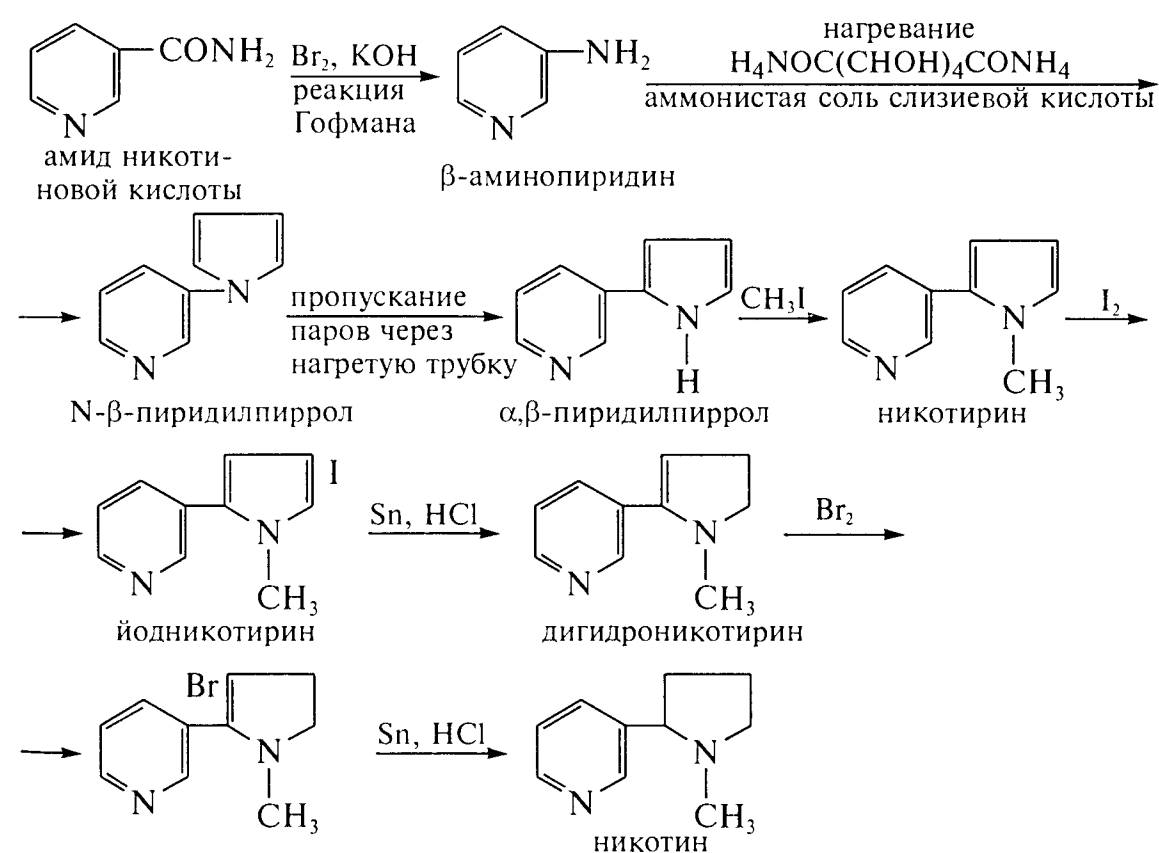
разуется сильно окрашенное соединение с желтым или другим оттенком. По интенсивности окраски можно определить содержание никотина. Такая реакция применяется, например, в лабораторных автоматах для количественного определения никотина в табаке.

Для никотина и других алкалоидов характерны реакции осаждения, при которых образуются осадки определенного состава, что также может быть использовано в методах количественного анализа алкалоидов табака:

Реагент	Состав осадка
Хлорная платина	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot (\text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$
Сулема	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot (\text{HgCl}_2)_3$
Кремневольфрамовая кислота	$(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2)_2 \cdot (\text{WO}_3\text{SiO}_2)_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Пикриновая кислота	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2$

Довольно часто в методах количественного и качественного анализов табачных алкалоидов используют реактив Драгендорфа — раствор йодистого висмута в йодистом калии. При взаимодействии с никотином образуется красный кристаллический осадок. Реактив обладает высокой чувствительностью.

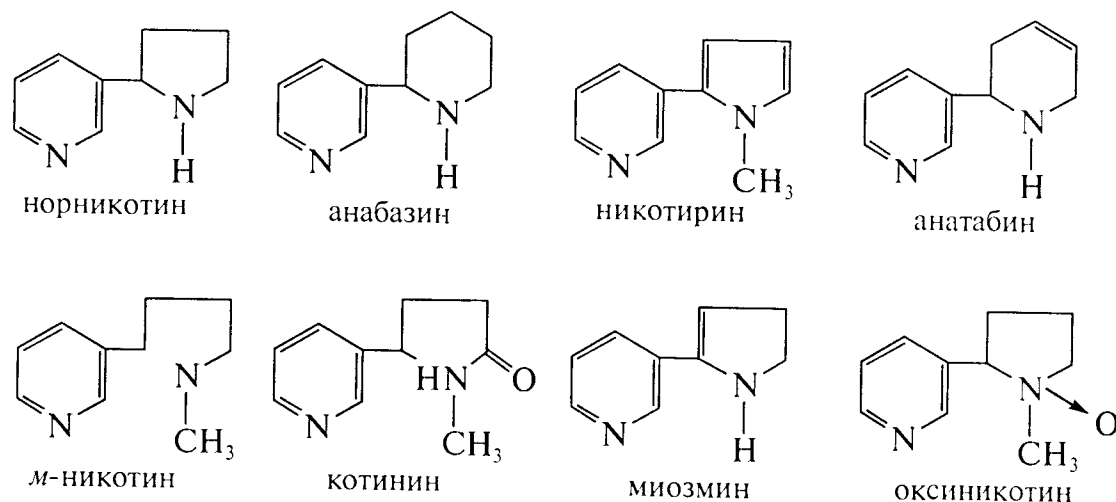
Источники получения никотина. В принципе возможно осуществить синтез никотина в лабораторных условиях. Впервые это сделал Пиктэ (1895), подтвердив тем самым структурную формулу молекулы никотина. Схема синтеза никотина по Пиктэ приведена ниже.



В дальнейшем были предложены более совершенные способы синтеза никотина, но ни один из них не может конкурировать по экономичности с получением никотина из отходов табака и махорки, разработанным еще в 1930-х годах А. А. Шмуком. Сущность процесса заключается в следующем. Отходы табака и махорки подщелачивают аммиаком и экстрагируют бензином. Затем из мисцеллы удаляют бензин и получают сульфат никотина путем добавления серной кислоты. От сульфата отделяют смолообразные вещества, после чего выделяют никотин путем обработки соли аммиаком. Никотин отделяют после расслаивания реакционной смеси и перегоняют в вакууме. Более чистый продукт получается, если выделение никотина из отходов производить путем отгонки с паром при предварительном подщелачивании табака известью. Промышленное производство никотина осуществлялось в Советском Союзе по этим технологическим схемам в течение длительного периода. В настоящее время разрабатываются новые, более совершенные способы извлечения никотина.

Алкалоиды, сопутствующие никотину

С помощью современных методов анализа в табачном сырье удалось обнаружить более 30 алкалоидов. Ниже приводятся структурные формулы некоторых из них:

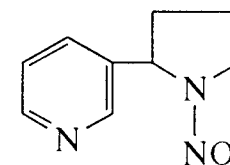


По происхождению эти вещества можно условно разделить на две группы: образующиеся только в живых тканях (норникотин, анабазин); образующиеся в период послепроцессной обработки табака (продукты превращения веществ, относящихся к первой группе, в частности никотина). Поскольку среди сопутствующих алкалоидов норникотин и анабазин преобладают в количественном отношении, рассмотрим их более подробно.

Норникотин. Изучение норникотина было облегчено тем, что в одном из диких видов табака (*Nicotiana glutinosa*) этот алкалоид явля-

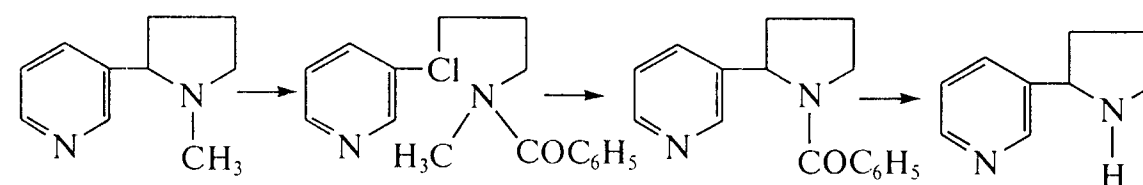
ется главным. По физическим свойствам норникотин напоминает никотин. Свежеперегнанный норникотин представляет собой бесцветное масло с температурой кипения при нормальном атмосферном давлении 267°C , а при давлении 66,6 Па (0,5 мм рт. ст.) 120°C . Плотность $1,0737 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, показатель преломления $n_D^{18,5} = 1,5378$. Природный норникотин обладает левым вращением, удельная величина которого $[\alpha]_D^{23} = -88,8^{\circ}$. По способности растворяться в воде и органических растворителях норникотин близок к никотину. То же самое можно сказать о его летучести при отгонке с водяным паром и способности осаждаться различными реагентами, которые были рассмотрены ранее применительно к никотину. В ультрафиолетовой области спектра норникотин имеет максимум поглощения при 259,5 нм.

Поскольку норникотин является вторичным основанием, он может давать в растворе соляной кислоты с нитратом натрия нитрозорникотин:



Это весьма важная реакция, которая используется при разработке методов количественного определения данного алкалоида.

А. А. Шмук указывает на несколько химических способов синтеза норникотина, когда в качестве исходного продукта служит никотин. Например, при взаимодействии никотина с хлористым бензоилом происходит распад пирролидинового кольца с образованием N-ацетилметаникотина, который в дальнейшем превращается в ацетилнорникотин, а после отщепления ацетильной группы — в норникотин:



Токсичность норникотина по сравнению с никотином в 10 раз меньше. В связи с этим предпринимались попытки замены в курительных изделиях никотина норникотином. Селекционерами были выведены новые формы табаков, в которых преобладающим алкалоидом был норникотин. Однако такие табаки не нашли применения, так как при сгорании из норникотина образуется значительное количество миозмина с неприятным запахом, ухудшающим курительные достоинства экспериментальных табаков.

Анабазин. Анабазин является главным алкалоидом одного из диких видов табака — *Nicotiana glauca*. Этот алкалоид в чистом

виде представляет собой бесцветную маслообразную жидкость. Он хорошо растворим в воде и органических растворителях, но слаболетучий при отгонке с водяным паром. При атмосферном давлении анабазин имеет температуру кипения 276 °С, а при давлении 0,3 кПа (2 мм рт. ст.) — 105 °С и характеризуется следующими физическими показателями: плотность $1,0455 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, $n_D^{20} = 1,5430$, $[\alpha]_D^{20} = -82,2^\circ$, $\lambda_{\max} = 259$ нм. Из анабазина можно получить нитрозоанабазин.

Синтез анабазина впервые был осуществлен путем конденсации N-бензоилпиперидина с этиловым эфиром никотиновой кислоты.

Анабазин более токсичен, чем никотин, поэтому сорта табака с повышенным содержанием этого алкалоида вряд ли могут быть использованы в качестве курительного продукта.

Методы определения алкалоидов в табаке

Для суммарного определения алкалоидов в табаке разработано множество методов, которые можно разделить на 6 групп.

Титриметрические методы. К ним следует прежде всего отнести метод Келлера, заключающийся в том, что табак подщелачивают для освобождения алкалоидов из солей, после чего алкалоиды извлекают смесью серного и петролейного эфиров и оттитровывают H₂SO₄.

Кундифф и Маркунас предложили после подщелачивания извлекать алкалоиды смесью хлороформа и бензола и определять их общее количество путем титрования хлорной кислотой.

Широкое распространение получил метод Пфиля. В соответствии с ним табак подщелачивают, алкалоиды отгоняют с паром, осаждают их в дистилляте пикриновой кислотой, осадок отделяют, растворяют в кипящей воде и количество пикриновой кислоты, связавшейся с алкалоидами, определяют после титрования NaOH.

Гравиметрические методы. Основаны на осаждении алкалоидов соответствующим реагентом с последующим взвешиванием осадка. Наибольшее распространение получил метод Бертрана: табак подщелачивают, алкалоиды отгоняют с паром и осаждают кремневольфрамовой кислотой. Образовавшийся осадок после длительного стояния отфильтровывают, высушивают и взвешивают. По массе осадка рассчитывают количество алкалоидов.

Колориметрические методы. В основу этих методов положена цветная реакция с алкалоидами бромцианового реактива. О количестве алкалоидов судят по интенсивности окраски. Для определения компонентов используют автоматические устройства. Колориметрические методы высокочувствительны, но применяемый реагент токсичен.

Спектрофотометрические методы. Для определения алкалоидов в качестве стандартного спектрофотометрического метода Международной табачной организацией КОРЕСТА рекомендован метод Виллитса. Он заключается в следующем: алкалоиды из предварительно подщелаченного табака отгоняют с паром, собирают дистиллят и в ультрафиолетовой области спектра на спектрофотометре определяют экстинкцию при длинах волн 236, 259 и 282 нм. Максимум поглощения никотина равен 259 нм. Однако непосредственное измерение экстинкции только при этой длине волны невозможно, так как вместе с алкалоидами в дистилляте присутствует ряд примесей, которые дают дополнительную адсорбцию. Было установлено, что значения этой адсорбции изменяются линейно в области 230—260 нм. Ее величину учитывают при 236 и 282 нм и полученные результаты используют в формуле для расчета истинного значения экстинкции E , обусловленной присутствием никотина и других алкалоидов:

$$E = 1,059 [E_{259} - (E_{236} + E_{282})/2].$$

Метод прост, точен и получил широкое распространение. К его недостаткам следует отнести необходимость в спектрофотометре, а также в проведении длительной и малопродуктивной операции — отгонки с паром. В целях исключения этой операции предложены способы обработки табака активным углем в кислой среде. После кипячения водный экстракт обесцвечивается, его фильтруют и на спектрофотометре определяют концентрацию алкалоидов так, как это описано выше. Такой метод находит все большее распространение.

Хроматографические методы. Их применяют в случаях, когда необходимо определить содержание каждого компонента алкалоидного комплекса табака. С этой точки зрения данная группа методов незаменима, хотя при количественных определениях достичь высокой точности трудно. Алкалоиды можно разделить любым способом хроматографии, но наиболее достоверные результаты получаются при использовании газовой хроматографии. По площади пиков можно судить о количественном содержании каждого алкалоида.

Методы типа «определение уровня». Эти методы используют в тех случаях, когда требуется определить не общее содержание алкалоидов, а соответствие этого содержания стандарту. Например, если в стандарте содержание никотина ограничено величиной N , то новый метод позволяет сразу же рассортировать табачные изделия в зависимости от содержания в них никотина: больше или меньше по сравнению с регламентируемой величиной N .

На рис. 1 показана схема прибора для определения содержания никотина в табаке. В колбу 6 помещают определенную навеску

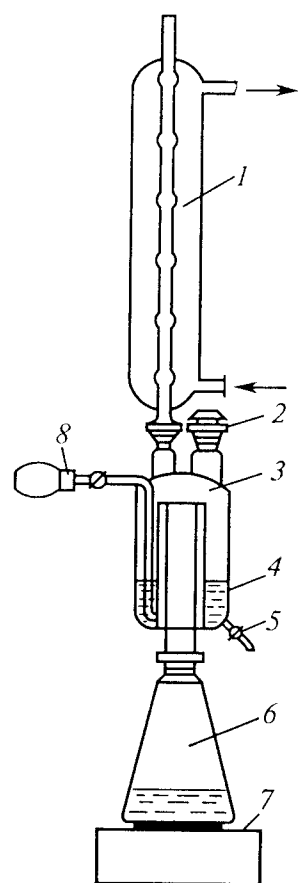


Рис. 1. Схема прибора для определения содержания никотина в табаке:

1 — обратный холодильник; 2 — пробка; 3 — реакционный сосуд; 4 — раствор реагента; 5 — кран для слива; 6 — колба для табака и других компонентов; 7 — нагревательный элемент; 8 — груша для перемешивания реакционной смеси

табака, добавляют поваренную соль, щелочь и определенный объем воды. Затем содержимое колбы интенсивно нагревают и дистиллят собирают в сосуд 3. Туда же предварительно вносят заданное количество водного раствора кремневольфрамовой кислоты, которая связывает заданное количество никотина. Для определения наличия несвязавшегося никотина дистиллят выпускают через кран 5 на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором Драгендорфа. Покраснение бумаги свидетельствует о присутствии «свободного» никотина. В этом случае содержание никотина в табаке превышает заданный уровень *H*. Метод позволяет определить количество никотина в табаке за 20 мин.

Содержание никотина в табачном сырье

Содержание никотина зависит от множества факторов и колеблется в значительных пределах. Прежде всего сама пластинка табачного листа характеризуется исключительно неравномерным распределением никотина (рис. 2). В пределах одного листа содержание никотина увеличивается от середины к краям и от основания к вершукке. Средняя жилка имеет самый низкий процент никотина. В производственных условиях табак убирают отдельными ломками (их 5 или 6) по мере созревания листьев, что также оказывает существенное влияние на накопление никотина. Содержание никотина увеличивается от нижних ломок к верхним. В табачном сырье одного и того же ботанического сорта, одинаковой ломки, высушенного одним и тем же способом, меньше никотина в листьях с более светлой окраской.

Заметное влияние на содержание никотина оказывает ботанический сорт табака: в табаках разных сортов, выращенных в одинаковых условиях, содержание никотина может различаться в 3 и более раз.

Значительно большие количества никотина накапливаются в условиях сухого климата и, наоборот, путем полива можно снизить содержание никотина в табаке в 3—5 раз. Большую роль играют вносимые под табак удобрения, причем решающее значение имеет

степень обеспеченности растения усвояемыми формами азота: наблюдается прямо пропорциональная зависимость между содержанием азота и никотина в табаке.

Факторами, существенно повышающими содержание никотина в табачном растении, являются вершкование и пасынкование — удаление генеративных органов и пасынков (побегов, развивающихся из пазушных почек).

В ферментированном табаке, например в образцах отечественных табачков, среднее содержание никотина составило 2—2,3 %. В то же время встречались образцы с низким (менее 1 %) и высоким (более 4 %) содержанием никотина.

Образование алкалоидов и их роль в развитии табачного растения

Опытным путем установлено, что никотин синтезируется в корневой системе: в листьях табака, привитого к томату, практически не содержалось никотина и, наоборот, в листьях томата, привитого на табак, содержание никотина было значительным.

С помощью современных методов, прежде всего основанных на применении изотопов, удалось довольно подробно проследить путь образования составных частей алкалоидов табака. Решающую роль в их формировании играют аминокислоты. Например, предшественником пирролидинового кольца никотина служит аминокислота орнитин, пиридинового — аспарагиновая кислота, а пиперидиновое кольцо может образоваться из лизина.

Существенным моментом является то, что биосинтез никотиновых алкалоидов протекает главным образом в корневой системе, где происходят первичная ассимиляция аммиака и превращение неорганических форм азота в органические. В связи с этим алкалоиды можно рассматривать как одну из форм обезвреживания аммиака и резервирования азота. Синтезируясь в корнях, алкалоиды в них не накапливаются, а перемещаются в надземные части растения. С этой точки зрения алкалоиды являются одной из транспортных форм азота.

В процессе жизнедеятельности табачного растения никотиновые алкалоиды легко взаимопревращаются. Например, из пирролидинового кольца никотина образуется пиперидиновое кольцо анабазина, при этом в расширении пятичленного гетероцикла до шестичленного участвует метильная группа никотина. Анабазин, в свою очередь, может превратиться в анатабин. Наблюдается также окислительное расщепление как менее стойкого пирролидинового кольца, так и

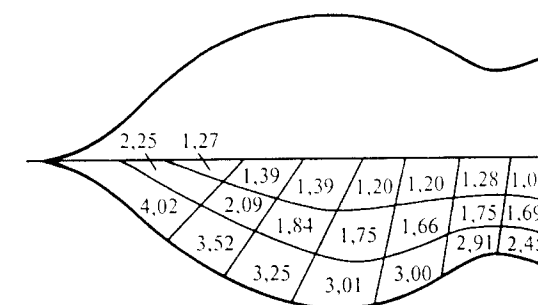


Рис. 2. Содержание никотина (% сухого вещества) в отдельных частях пластинки табачного листа (по Анд-реадису)

относительно стабильного пиридинового гетероцикла никотина с образованием алифатических соединений простого строения.

Таким образом, алкалоиды табака вовлекаются в общий азотистый обмен. Полное разрушение алкалоидов происходит в семенах табака во время их созревания. При этом происходит мобилизация всех азотистых веществ клетки на биосинтез запасных белков. Опыты с применением изотопов подтвердили возможность образования аминокислот и белков в результате деградации алкалоидов.

Глава 2. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ВЕЩЕСТВА
НЕАЛКАЛОИДНОЙ ПРИРОДЫ

В табачном сырье, как показал А. А. Шмук (табл. 1), кроме алкалоидов присутствуют в значительных количествах другие азотсодержащие вещества, играющие немаловажную роль в формировании его качества.

Таким образом, азот никотина составляет лишь около 10 % общего азота. Большинство азотсодержащих веществ относится к

Таблица 1

Содержание азота в табачном сырье, %

Общий азот	В том числе			
	в белках и аминокислотах	в никотине	в азотной кислоте	в аммиаке
3,7	2,77	0,40	0,07	0,46
4,6	2,92	0,31	0,80	0,57
3,0	1,97	0,37	0,16	0,50
3,9	2,85	0,34	0,24	0,47

Таблица 2

Содержание азота в различных сортах табака, %

Компонент	Ароматичный	Огневой сушки	Берлей	Мериланд
Азот:				
аминный	0,096	0,545	0,166	0,062
белковый	0,976	0,746	1,451	1,320
нитратный	Следы	Следы	0,383	0,019
общий	2,173	1,615	3,247	2,296
Аммиак	0,086	0,098	0,130	0,107
Аспарагин	0,048	0,021	0,091	0,013
Глутамин	0,016	0,027	0,029	0,034
Летучие основания	0,237	0,231	0,509	0,300
Никотин	0,161	0,297	0,448	0,196

различным классам соединений и качественный состав их довольно сложен, а количество варьирует в очень широком диапазоне. Достаточно сказать, что общее количество азота колеблется в различных образцах табака от 1,5 до 5 % и более.

Рассматриваемая группа азотсодержащих веществ характеризуется приведенными в табл. 2 данными по содержанию азота в отдельных сортах табака.

Следует обратить внимание на следующие азотсодержащие вещества неалкалоидной природы: аммиак, амины, аминокислоты, нитраты, белковоподобные вещества.

Аммиак

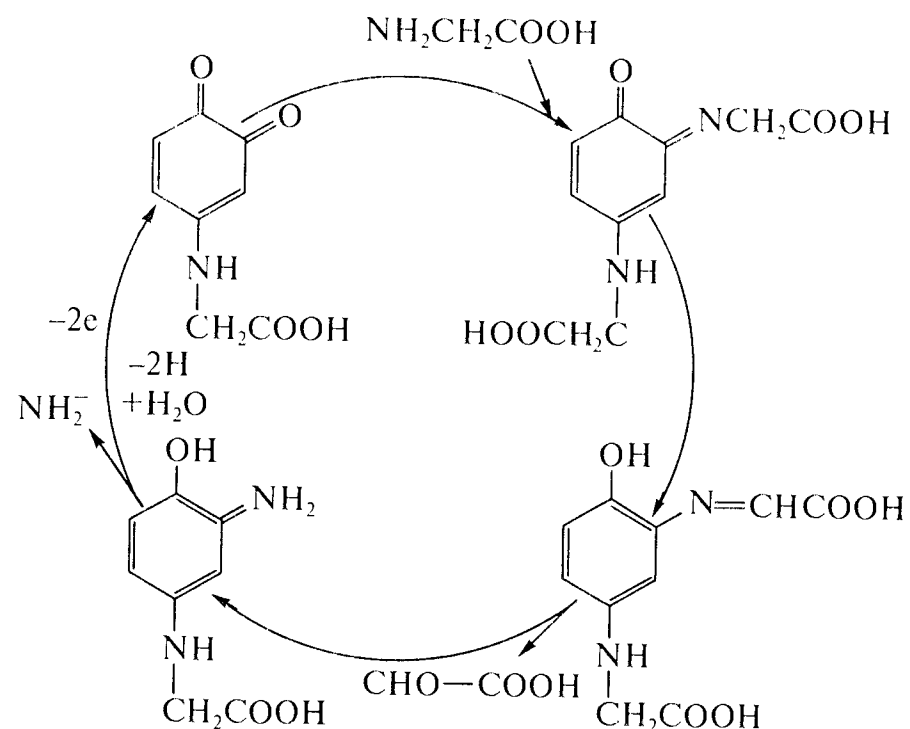
Табачное сырье в некоторых случаях способно накапливать значительное количество аммиака в виде аммонийных солей. Содержание аммиака колеблется в широких пределах (от 0,02 до 0,5 % и более) в зависимости от типа табака и особенно агроэкологических условий выращивания. Значение этого компонента в формировании качества сырья велико, поэтому в настоящее время разработаны и используются различные методы определения его в табаке.

Хорошие результаты дает метод, основанный на взаимодействии NH₃ с хлорамином Б и тимолом. Образующийся при этом индофенол количественно определяют на спектрофотометре при длине волн 670 нм. С помощью этого метода необходимая информация была получена в лаборатории химии Всероссийского института табака и махорки (ВИТИМ) при анализе образцов табака сорта Самсун 155, выращенного в различных зонах Абхазии. Среднее содержание аммиака в этих табаках составило 0,3 %.

В живом табачном листе аммиака накапливается значительно меньше, чем в товарных образцах. Образование аммиака в период послеуборочной обработки сырья является результатом сложных вторичных изменений азотсодержащих веществ табака. Особенно заметно увеличивается содержание аммиака в процессе ферментации. Не исключено, что это происходит благодаря образованию хинониминного комплекса в результате ферментативных и химических реакций по Франкенбургу:



и последующего расщепления свободных аминокислот с участием хинониминного комплекса по схеме, предложенной Мессоном:



Амины

За последние годы в табачном сырье удалось обнаружить большую группу аминов. Вследствие кислой реакции среды табака и высокой летучести аминов эти вещества присутствуют в табаке, по-видимому, только в виде солей. С помощью хроматографических методов анализа были идентифицированы метиламин, этиламин, изопропиламин, изобутиламин, β -фенетиламин, метилэтиламин, метилпропиламин, пирролидин, Δ -пиперидин и др.

В результате анализа 140 различных образцов табака установлено, что на долю азота аминов приходится 0,15—1,36 % общего азота табака. В некоторых табаках отмечено следующее содержание вторичных аминов (мкг/г): диметиламин — 31—43, метилэтиламин — 1—3, диэтиламин и метилпропиламин — в сумме 8—10.

Анализ отечественных табаков показал, что общее содержание в них аминов составляет около 0,1 % общей массы табака. Первичные, вторичные и третичные амины присутствуют примерно в одинаковом количестве. Для дифференцированного определения этих групп веществ были использованы оригинальные методы анализа, основанные на реакции аминов с метиловым оранжевым при pH 3—4. В ходе этой реакции образуется желтый комплекс, извлекаемый органическим растворителем.

Аминокислоты

С помощью хроматографических методов в табаке обнаружены свободные аминокислоты, содержание которых сильно варьирует. В отдельных образцах табака были найдены следующие аминокислоты (мкг/г): лизин — 22—48, гистидин — 157—207, аргинин — 10, гидроксипролин — 268—629, метионин — 1120—1430, аспарагиновая кислота — 261—296, глутаминовая кислота — 196—335, пролин — 3140—3210, глицин — 53—56, аланин — 443—508, валин — 59—77, изолейцин — 34—41, лейцин — 10—11, тирозин — 405—513, фенилаланин — 154—223.

Общее содержание аминного азота (см. табл. 2) колеблется в больших пределах. Это нашло подтверждение в работе В. К. Юношева, который с помощью метода Ван-Сляйка в образцах табачного сырья различными способами сушки определил от 0,169 до 0,586 мг азота свободных аминокислот в 1 г табака.

Нитраты

Особый интерес представляет присутствие в табаке нитратов. В связи с тем что при пиролизе они могут участвовать в образовании канцерогенных веществ типа нитрозоаминов, их содержание в настоящее время систематически контролируется.

Для определения нитратного азота (в пересчете на NO_3) разработан быстрый и точный фотометрический метод с 3,4-диметилфенолом. Метод позволяет проводить анализы даже при уровне NO_3 , равном 0,1 %. Обнаружено, что содержание нитратов колеблется в очень широких пределах: от следовых количеств до 6 %. Очень много нитратов найдено в темных табаках (сортотипа Берлей).

Белковоподобные вещества

Рассмотрим теперь группу белковоподобных веществ, отдельные фракции которой отличаются по растворимости в воде и щелочи. Вопрос о названии белковоподобных веществ носит принципиальный характер. Обычно их относят к белкам, поскольку они определяются как белки известными аналитическими методами — по Мору или Барнштейну. В обоих случаях учитывают водонерастворимый азот табака, но метод Мора предусматривает дополнительное определение азота фракции водорастворимых веществ, осаждаемых уксусной кислотой, а метод Барнштейна — азота фракции водорастворимых веществ, осаждаемых гидроксидом меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

При исследовании зеленого табачного листа, в котором содержатся истинные белки, оба метода дают практически идентичные результаты. Однако при исследовании табака, прошедшего весь цикл послеуборочной обработки, наблюдаются существенные расхождения: с помощью метода Мора определяется на 30—16 %

меньше азота, чем по Барнштейну. Иными словами, в водной вытяжке из табака появляется значительное количество азотсодержащих веществ, способных осаждаться $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а не уксусной кислотой.

По химическому составу водонерастворимый белок живого табачного листа резко отличается от белков сферментированного табака. Поэтому последние правильнее называть белковоподобными веществами с учетом возможности определения их теми же методами, какими определяют белки.

Подробное изучение этих веществ началось с 1950-х годов на кафедре технологии табака Краснодарского политехнического института (КПИ) под руководством П. Г. Асмаева. В ходе исследований механизма их образования было обращено внимание на то, что в табачном листе во время сушки и ферментации наблюдается окисление полифенольных веществ с переходом их в хиноны, достаточно активно взаимодействующие с аминокислотами. Образовавшийся хинониминный комплекс может принимать участие в самых разнообразных реакциях, например по схеме Мессона (см. схему на с. 20). Хиноны в состоянии взаимодействовать не только с аминокислотами, но и с протеинами или осколками белковой молекулы. В ходе этих реакций образуются соединения различной степени растворимости в воде и щелочах, а также нерастворимые. Наличие в этих соединениях азота и способность осаждаться $\text{Cu}(\text{OH})_2$ позволяют отнести их к белковоподобным веществам.

В результате экспериментов удалось получить ряд данных, которые подтверждают возможность хинониминного взаимодействия. Для этого использовался метод избирательного осаждения хинониминнов кремневольфрамовой кислотой. Наряду с этим учитывалось количество обратимо окисленных полифенолов (хинонов) в системе индигокармин — гидросульфит — табачная вытяжка. Для табака сорта Трапезонд 1867 различных видов сушки были получены результаты, приведенные в табл. 3.

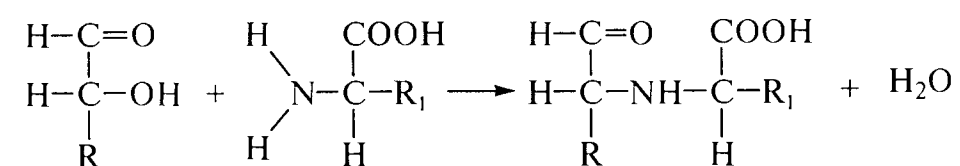
Анализ данных табл. 3 показывает, что возрастание длительности сушки сопровождается не только накоплением обратимо окисленных полифенолов, но и увеличением количества азота соединений хинонов с аминокислотами. При этом относительный рост

кислотного числа значительно отстает от соответствующего увеличения содержания азота хинониминных продуктов, что объясняется активным участием хинонов в образовании хинониминных комплексов и последующей их конденсацией. Соединения этого типа обладают значительной молекулярной массой, более темной окраской и полностью утрачивают способность акцептировать водород окисляемого вещества. Иными словами, они теряют свойства обратимо окисленных полифенолов и становятся необратимо окисленными.

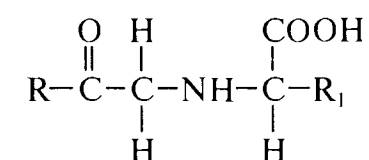
В процессе ферментации увеличивается содержание «белкового» азота, определяемого по Барнштейну. В зависимости от режимов ферментации и способа сушки сырья дальнейшее окисление полифенолов и образование продуктов конденсации хинонов с аминокислотами и осколками белковых молекул идут с различной интенсивностью и сопровождаются увеличением содержания щелочерастворимой фракции.

Белковоподобные вещества образуются в результате реакции аминокислот с редуцирующими сахарами и карбонильными соединениями неуглеводного характера. Такую реакцию называют сахаро- или карбонильноаминной. Она имеет многоступенчатый характер и связана с образованием значительного количества азотсодержащих продуктов различной степени конденсации и растворимости. В конечном итоге возможно получение меланоидинов — темноокрашенных пигментов с чрезвычайно высокой молекулярной массой.

Возможен следующий механизм меланоидинообразования. Реакция начинается с конденсации сахара и аминокислоты:



Затем происходит перегруппировка по Амадори и образуется 1-амино-1-дезоксигидрокси-2-кетоза:



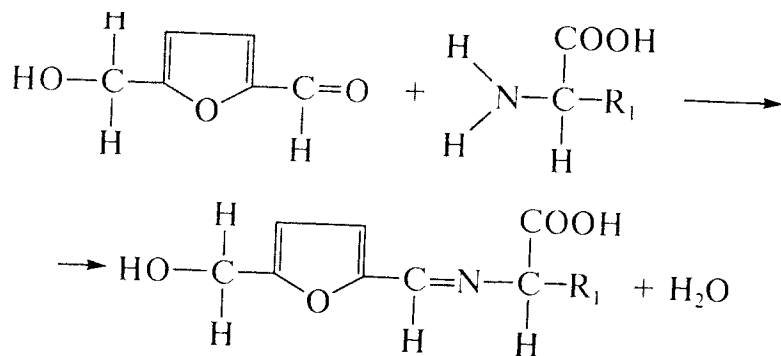
Это соединение может служить для создания темноокрашенных N-содержащих полимеров.

Возможен и такой путь: из легкогидролизуемого продукта перегруппировки по Амадори после выделения трех молекул воды образуется оксиметилфурфурол или фурфурол (в зависимости от природы сахара), которые энергично взаимодействуют с аминокислотами, давая Шиффовы основания, являющиеся, в свою очередь, источником образования меланоидинов:

Таблица 3

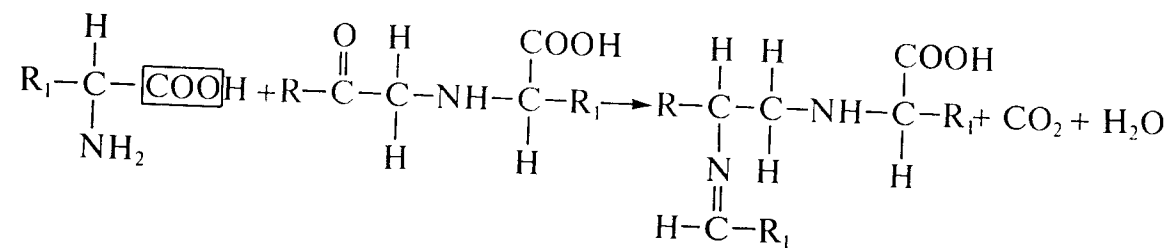
Зависимость кислотного числа и содержания азота от вида сушки

Сушка	Кислотное число	Азот хинониминных соединений, мг
Огневая	0,68	0,034
Солнцевая	1,38	0,435
Теневая	1,39	0,537
Подвальная	2,32	0,833



Еще один путь образования белковоподобных веществ связан с окислительно-восстановительными реакциями. Например, 1-амино-1-дезоксиглюкоза теряет две молекулы воды и превращается в редуктон, который, отдавая водород, в свою очередь превращается в дегидроредуктон. Последний легко полимеризуется как с участием, так и без участия аминсоединений, образуя меланоидины.

Все эти реакции сопровождаются выделением CO_2 за счет того, что получившиеся после перегруппировки Амадори соединения взаимодействуют с аминокислотами:



Реакция между аминокислотами и карбонильными соединениями имеет большое значение в технологии пищевых производств. Применительно к табаку были получены данные о том, что в период послеуборочной обработки углеводы и особенно карбонильные соединения неуглеводного характера взаимодействуют с аминокислотами, образуя продукты различной степени растворимости в воде и щелочах. Часть из них вообще теряет способность растворяться. Все эти вещества определяются по методу Барнштейна как белки. Проследить за динамикой накопления сахаро- и карбо- нильноаминных продуктов удалось с помощью новых методов, позволивших избирательно осаждать и анализировать эти вещества. В результате в различных образцах табака был проанализирован аминный азот, входящий в состав фракции водорастворимых сахароаминных продуктов (I), осаждаемых гидроксидом меди, а также в состав щелочерастворимых продуктов (II) и свободных аминокислот (III). Определялись также углеводы в составе сахаро- аминных продуктов (IV), осаждаемых гидроксидом меди, и свободные углеводы (V). Данные для табака сорта Трапезонд 93 (мг на 10 мг общего фосфора) приведены в табл. 4.

Зависимость фракционного состава от вида сушки и температуры ферментации табака

Сушка	Табак	Аминный азот			Глюкоза	
		I	II	III	IV	V
Огневая	Неферментированный	4,85	5,71	8,45	16	495
	Ферментированный при температуре 50 °С	3,74	9,74	4,52	65	375
Солнцевая	Неферментированный	6,24	33,70	21,52	65	309
	Ферментированный при температуре 50 °С	5,54	44,00	18,34	271	212

По мере удлинения сроков сушки увеличивается степень накопления различных фракций белковоподобных веществ. Последующие процессы ферментации связаны с существенным уменьшением содержания свободных аминокислот и углеводов в табаке при одновременном повышении количества белковоподобных веществ. Поведение как водо-, так и щелочерастворимых сахароаминных продуктов отражает два процесса. С одной стороны, идет образование водорастворимых соединений, с другой — дальнейшая их конденсация и переход в щелочерастворимое и нерастворимое состояния.

Продолжая работы по изучению этой группы веществ, А. Д. Васюнина исследовала состав водонерастворимой части в зависимости от ее способности растворяться в 0,1- и 5%-ном растворе NaOH . На одном и том же сорте табака, но разных способов сушки (огневая, солнцевая и подвальная) было показано, что до 30 % азотистых соединений экстрагируются слабой щелочью. Однако в табаке длительной (подвальной) сушки, в результате которой произошли глубокие химические изменения, отмечено повышение содержания веществ, извлекаемых сильной щелочью. Во время ферментации наблюдалось заметное накопление щелочерастворимых фракций. Количественная сторона этого процесса зависела от режимов ферментации. Исследования качественного состава гидролизатов белковоподобных веществ с помощью хроматографических методов позволили сделать вывод о том, что они состоят из продуктов как сахароаминной, так и хинонаминной реакции.

Пигменты

В последние годы появилось много сообщений о содержании и составе так называемых пигментов, которые являются, по существу, щелочерастворимой фракцией белковоподобных веществ. С помощью экстракции водой и слабой щелочью удалось выде-

лить из табака коричневые пигменты. Последние методом диализа делили на две фракции. Пигменты диализа имели молекулярную массу около 4000, пигменты же, неспособные к диализу, — около 20 000 — 30 000. После гидролиза в составе пигментов были обнаружены протеины, рутин, хлорогеновая кислота и железо.

Дальнейшим развитием этих исследований явились работы американских ученых Седмана, Будрика и др., разработавших более точные методы выделения из табака пигментов. Для этой цели табак экстрагировали буферным раствором pH 10. Полученный экстракт очищали от смолообразных веществ путем многократной обработки гексаном, после чего пигменты осаждали кислотой. Для окончательной очистки пигменты несколько раз растворяли в водном растворе NaOH и осаждали кислотой. Показано, что очищенные и высушенные пигменты табака обладают высокой молекулярной массой: от 3000 до 100 000 и выше. С помощью гидролиза в их составе удалось установить присутствие более 20 различных аминокислот, около 10 сахаров (в том числе глюкозы, рамнозы), различные полифенолы (хинная, хлорогеновая кислоты), органические кислоты (лимонная, яблочная), алкалоиды (никотин), металлы (железо) и другие вещества. Из сказанного видно, что по составу пигменты резко отличаются от истинных белков.

В различных табаках общее содержание пигментов варьировало в пределах 2 — 3,4 %, углерода — 47,3 — 51, водорода — 5,6 — 6,1, азота — 5,4 — 7,4, золы — 6,2 — 9,8, железа — 0,09 — 0,13, хлорогеновой кислоты — 2,5 — 5,9 %. Обнаружено 15 — 33 % фракций с молекулярной массой менее 3000 и 7 — 14 % с молекулярной массой более 100 000. Однако существенной разницы в составе пигментов, выделенных из различных табаков, установить не удалось. Это было подтверждено также в лаборатории химии НИИ табака и махорки при изучении табака сорта Остролист 450, высушенного в различных условиях. В большинстве случаев способ сушки не оказывал заметного влияния на накопление пигментов.

Интересные сведения о содержании и составе водонерастворимых азотсодержащих веществ получены в лаборатории химии ВИТИМа в результате использования довольно простой методики. Табак экстрагируют водным раствором NaOH. Экстрагированные вещества осаждают раствором H_2SO_4 . Осадок после отделения на бумажном фильтре хорошо отмывают водой, после чего растворяют в 0,5 н. растворе NaOH и по интенсивности окраски, измеренной на ФЭК-56 при зеленом светофильтре, определяют содержание азотсодержащих веществ. Калибровочную кривую строят, используя растворы известной концентрации этих веществ.

Для табака сорта Самсун 155 были получены данные, показывающие, что содержание белковоподобных веществ колеблется в большом диапазоне: от 2,1 до 9,6 %. Характерно, что в свежесобранном зеленом табаке эта группа веществ практически отсутствовала.

Наблюдалась явная тенденция повышения содержания белковоподобных веществ по мере ухудшения товарного сорта табака.

В продуктах гидролиза методом бумажной хроматографии обнаружено около 2,2 % углеводов (галактоза, глюкоза, манноза, фруктоза, арабиноза, ксилоза, рибоза, рамноза). Более 66 % приходится на аминокислоты.

С помощью аминокислотного анализатора были проанализированы аспарагиновая и глутаминовая кислоты, аланин, валин, глицин, лизин, изолейцин, фенилаланин, пролин, треонин, аргинин, серин, тирозин, гистидин, цистин. Найдено также 0,27 % золы и повышенное содержание серы (2,81 %). Характерно, что в белковоподобных веществах было определено всего 6,93 % азота, что по сравнению с пищевыми белками меньше в два с лишним раза.

Что касается общего содержания белковоподобных веществ в отечественных табаках, то средние значения находились в пределах 11 — 12 %. В то же время в некоторых табаках содержание этих веществ было низким, что представляет определенный интерес с точки зрения познания процессов формирования качества табака, поскольку белковоподобные вещества ухудшают курительные свойства.

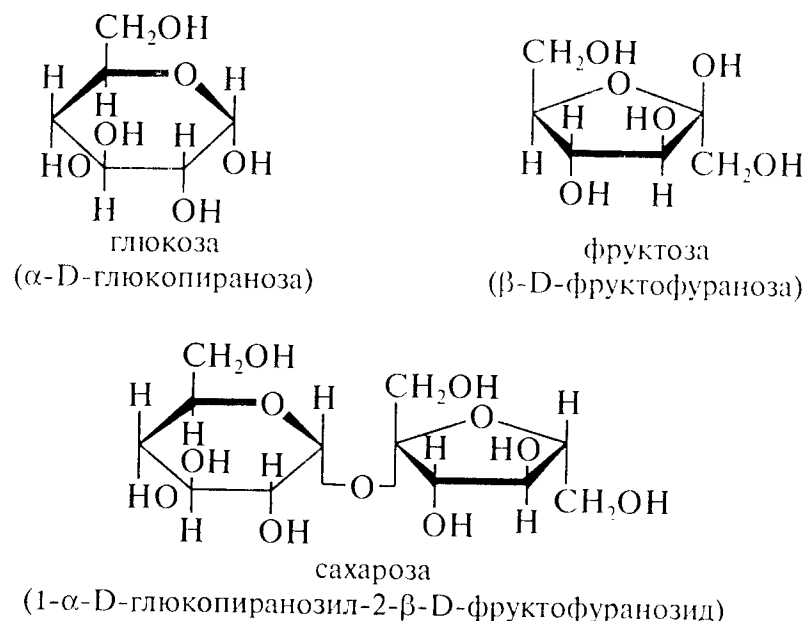
Глава 3. УГЛЕВОДЫ

Как и в любом растительном материале, углеводы табака довольно разнообразны по своему составу. Исследования А. А. Шмука убедительно показали, что значительная часть этих веществ тесно связана с качественными особенностями табака. Рассматривая состав углеводного комплекса табачного сырья, разделим его условно на три группы: водорастворимые углеводы — моно- и дисахариды; полисахариды — крахмал, клетчатка, гемицеллюлоза; пектиновые вещества.

Водорастворимые углеводы

Первые работы по изучению водорастворимых углеводов были выполнены А. А. Шмуком. В водной вытяжке из табака удалось обнаружить только фруктозу. Сложность состава табака, наличие веществ, мешающих идентификации углеводов при использовании химических методов, в значительной степени затрудняли выполнение этой аналитической задачи. И только с появлением хроматографических методов были получены новые данные по этому вопросу.

С помощью бумажной хроматографии окончательно доказано присутствие в табаке следующих водорастворимых углеводов:



Исследования различных типов табаков показали, что качественный состав этой части углеводов представлен только тремя компонентами. Причем в табаках, которые прошли длительную сушку (солнцевая, теневая и подвальная), сахароза обнаруживалась в следовых количествах. Интересно, что во время длительной ферментации таких табаков при температуре 30 °С резко снижался уровень фруктозы.

По содержанию водорастворимых моно- и дисахаридов табаки могут существенно различаться. Обычно в восточных табаках, используемых для изготовления папирос и сигарет, количество углеводов варьирует от 1 до 20 %. Для отечественных табаков характерно низкое содержание углеводов — 2—3 %. Американские табаки сортотипа Вирджиния характеризуются высоким содержанием углеводов — более 20 %, а в табаках сортотипов Берлей и Мериланд этих веществ не выше 1 %.

Количество углеводов в табаке, хотя и зависит от особенностей ботанического сорта, но в еще большей степени определяется условиями его выращивания и характером технологической обработки. При одних и тех же климатических условиях на легких, хорошо аэрируемых почвах, содержащих умеренное количество усвояемого азота, но полностью обеспеченных всеми остальными элементами минерального питания, можно получить табачное сырье с большим содержанием растворимых углеводов. При повышении в почве азотных удобрений выше некоторой нормы количество растворимых углеводов в табачном сырье снижается. Большое влияние оказывает также и степень обеспечения растений табака водой; в годы с повышенным количеством осадков во время вегетационного периода в сырье содержится больше углеводов, чем в годы с нормальным или пониженным количеством осадков.

Таблица 5

Зависимость содержания водорастворимых углеводов в табачном сырье от вида сушки и температуры ферментации

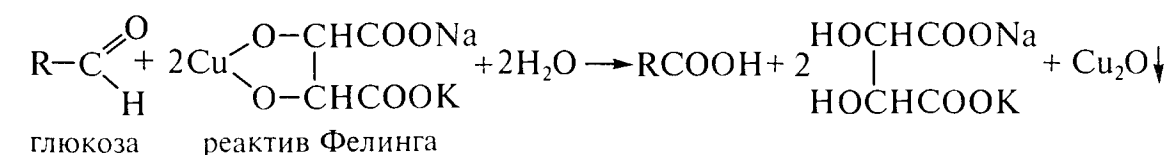
Сушка	Табак	Углеводы, мг	Карбонильный кислород, мкг
Огневая	Неферментированный	495	2600
	Ферментированный при температуре, °С		
	30	384	3150
	50	375	2014
Солнцевая	Неферментированный	309	3010
	Ферментированный при температуре, °С		
	30	184	2770
	50	212	2205
	70	282	2625

Примечание. Абсолютное содержание фосфора в табаке не изменяется во время сушки и ферментации.

Содержание углеводов в большой степени зависит от ярусного положения табачного листа на стебле. Обычно до 4-й ломки содержание углеводов увеличивается, затем уменьшается. Существенно влияют на содержание водорастворимых углеводов в табачном сырье способ сушки и режим ферментации. Данные для табака сорта Трапезонд 93 (в расчете на 10 мг общего фосфора) приведены в табл. 5.

Анализ приведенных данных показывает, что в табаке длительной сушки (солнцевая) гораздо меньше углеводов. Особенно резко их содержание уменьшается во время ферментации при длительном применении мягкого режима (30 °С).

Количественное определение общего содержания водорастворимых углеводов можно проводить разными методами, главным образом основанными на способности редуцирующих углеводов типа глюкозы и фруктозы восстанавливать реактив Фелинга:



Поскольку сахароза не обладает редуцирующими свойствами, т.е. не имеет свободных карбонильных групп, ее перед анализом подвергают гидролизу, в результате чего образуются два сахара: глюкоза и фруктоза.

О содержании сахара судят по количеству оксида меди. Наиболее часто для этих целей используют титрометрические методы Бертрана или Шорля. Однако они недостаточно точны и трудоемки. Более достоверные результаты дает арсеномолибдатный метод, позволяющий определять Cu_2O фотометрически и нашедший широкое применение в лабораторной практике.

При проведении массовых анализов водорастворимых углеводов для оценки качества табака в целях упрощения методики обычно исключают гидролиз, определяя только сумму моносахаридов.

В водной вытяжке из табака невозможно непосредственно анализировать углеводы, так как она содержит вещества неуглеродной природы, но способные восстанавливать реактив Фелинга. По рекомендации А. А. Шмука эти вещества предварительно осаждают из водного экстракта с помощью раствора основного уксуснокислого свинца. Какова же природа этих веществ? А. А. Шмук полагал, что они относятся к веществам полифенольного характера, и количественно определял их как «полифенолы» в пересчете на глюкозу. Однако комплексного изучения состава этой группы веществ с помощью современных методов не проводилось.

В водном экстракте табака обнаружены кетоны и альдегиды, способные восстанавливать реактив Фелинга. Эти вещества легко выделяются из водного раствора в виде характерных производных — 2,4-динитрофенилгидразонов. В результате хроматографического анализа гидразонов обнаружено по меньшей мере восемь веществ. Дальнейшие эксперименты показали, что более половины из них обладают способностью осаждаться свинцом. Среди карбонильных соединений удалось установить присутствие глиоксиловой (ОНС—COOH), α -кетоглутаровой ($\text{НООС—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—COOH}$) и пировиноградной ($\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$) кислот, а также глиоксала (СНО—СНО) и гликолевого альдегида ($\text{НОСН}_2\text{—СНО}$).

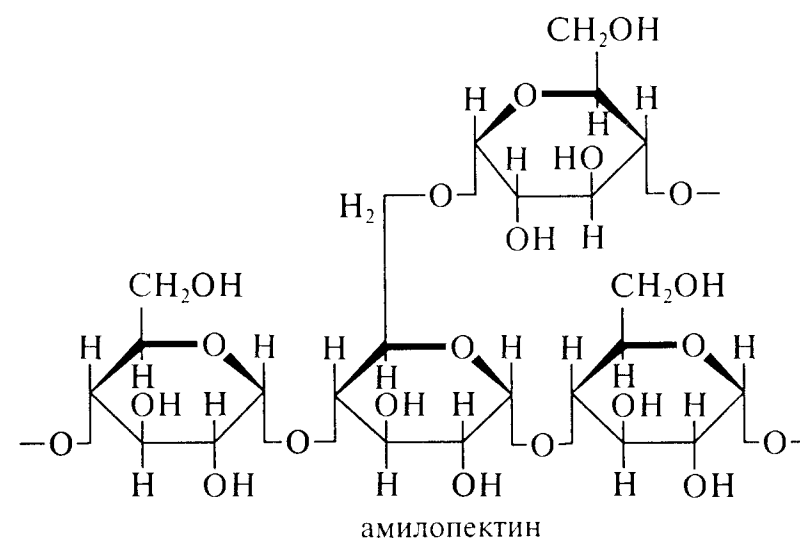
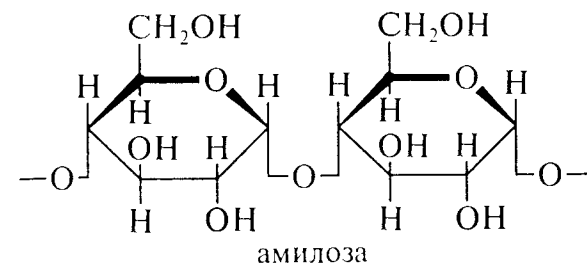
Для характеристики общего содержания карбонильных соединений в полученных гидразонах определяют азот (после минерализации) и затем рассчитывают количество карбонильного кислорода (четыре атома азота связываются с одним атомом кислорода). Поскольку карбонильный кислород составляет лишь часть молекулы самого соединения, в табаке накапливаются заметные количества веществ неуглеводного характера, имеющих в своем составе кетонную или альдегидную группу.

Полисахариды

Среди полисахаридов в табаке обнаружены крахмал и декстрины. Следует отметить, что присутствие их характерно для свежеубранного табачного листа. В табаке, который без каких-либо нарушений прошел все стадии послеуборочной обработки, крахмал и декстрины, как правило, содержатся в очень небольшом коли-

честве. В противном случае можно определенно говорить о нарушении технологии обработки табака.

Крахмал. По химической природе он не является индивидуальным веществом. В основном крахмал состоит из двух полисахаридов, различающихся по своим физическим и химическим свойствам, — амилозы и амилопектина:



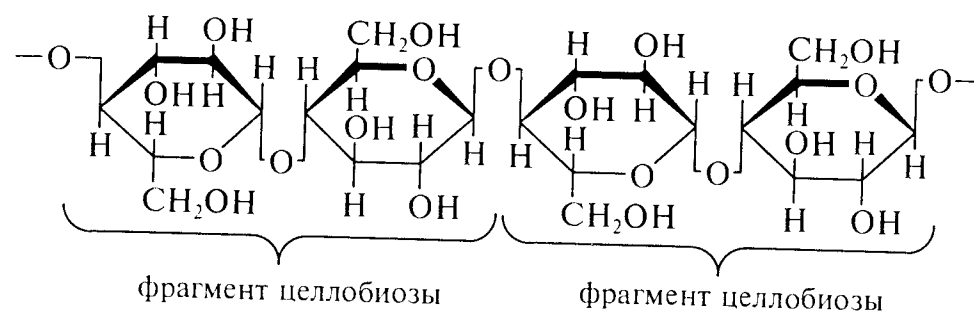
В молекуле амилозы остатки глюкозы связаны гликозидными связями между 1-м и 4-м углеродными атомами, а в молекуле амилопектина дополнительно существует связь между 1-м и 6-м углеродными атомами. В последнем случае образуется разветвленная система. Амилоза (молекулярная масса 50 000 — 160 000) легко растворяется в теплой воде и окрашивается раствором йода в синий цвет, в то время как амилопектин (молекулярная масса свыше 400 000) растворяется лишь при нагревании под давлением и с йодом дает красно-фиолетовое окрашивание. Обычно в крахмале содержится до 20 % амилозы, остальное приходится на амилопектин.

В качестве промежуточных продуктов при расщеплении крахмала образуются полисахариды различной массы — *декстрины*. В зависимости от физико-химических свойств последние делятся на амило-, эритро-, хро- и мальтодекстрины.

В работах А. А. Шмука имеются указания о содержании крахмала и декстринов в табаке на различных этапах его технологической обработки. В период достижения технической зрелости табак может накапливать до 40 % крахмала. Количество же декстринов в табачном сырье обычно не превышает 1 — 2 %.

Для определения крахмала табак предварительно экстрагируют спиртом, а остаток подвергают обработке горячей водой для клейстеризации крахмала. Затем крахмал гидролизуют с помощью обычных методов и определяют общую редуцирующую способность. Декстрины выделяют путем добавления спирта к водной вытяжке табака после предварительного упаривания ее под вакуумом.

Клетчатка. В табачном сырье присутствуют довольно значительные количества клетчатки, которая является типичным представителем полисахаридов. В молекуле клетчатки фрагменты целлобиозы (β -глюкозидоглюкоза) связаны в длинные цепочки:



Клетчатка имеет молекулярную массу от 400 000 до 1 800 000, нерастворима в воде и почти во всех растворителях. Исключение составляют, например, реактив Швейцера (аммиачный раствор меди) и концентрированная соляная кислота. Содержание клетчатки в различных табаках колеблется в пределах 8—11 %; в табаке Мериланд оно достигает 22 %. Следует отметить, что табаки различаются между собой не только по абсолютному содержанию клетчатки, но и по степени полимеризации, которую можно выразить числом молекул глюкозы, входящих в состав молекулы клетчатки. По некоторым данным, степень полимеризации клетчатки в восточном табаке составляла 1070, в табаке сортотипов Мериланд — 1540, Вирджиния — 1350, Берлей — 1660.

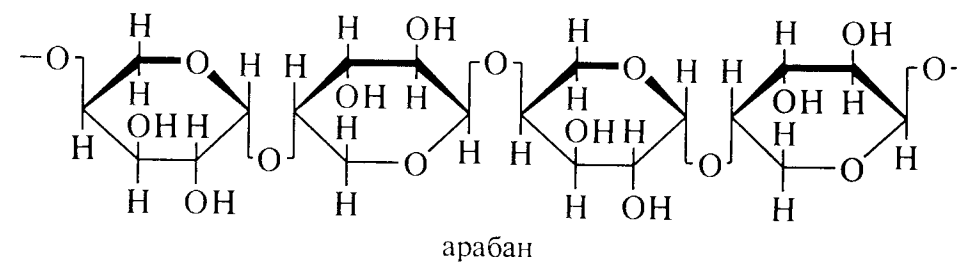
Клетчатка является индифферентным веществом и не влияет заметным образом на курительные свойства табачного дыма. На сам же процесс горения она может оказать благоприятное воздействие. По-видимому, исходя из этих соображений, в мешки американских сигарет добавляют до 5 % табака сортотипа Мериланд, который отличается хорошей горючестью из-за высокого содержания клетчатки, хотя и продуцирует дым низкого курительного качества. Но основная роль клетчатки заключается в формировании технологических свойств ткани табачного листа, во многом определяя ее прочность. Последняя повышается в результате того, что нитевидные молекулы клетчатки с помощью водородных связей соединяются в пучки.

Наиболее распространенным методом определения содержания клетчатки в табаке является метод Кюршнера, основанный

на том, что табак несколько раз экстрагируют при нагревании смесью этилового спирта и азотной кислоты. Остаток белого цвета, представляющий собой относительно чистую целлюлозу, подсушивают до постоянной массы и взвешивают.

Гемицеллюлоза. Наряду с клетчаткой в табаке присутствует гемицеллюлоза (полуклетчатка), в состав которой входит большая группа полисахаридов, не растворимых в воде, но растворимых в щелочных растворах. По своей химической природе полисахариды, составляющие гемицеллюлозу, делятся на маннаны, галактаны, глюканы, пентозаны (арабаны и ксиланы) и некоторые другие вещества. При гидролизе каждый из этих полисахаридов дает соответственно следующие моносахариды: маннозу, галактозу, глюкозу, арабинозу, ксилозу. В табаке накапливаются преимущественно глюканы, арабаны и ксиланы.

Глюканы — это, по существу, клетчатка, но с очень короткой цепочкой (молекулярная масса 5000—11 000). В гемицеллюлозе ее содержится 9—23 %, в то время как ксиланов 74—86 %, причем молекулярная масса ксиланов достигает 75 000—110 000. В небольших количествах в гемицеллюлозе табака присутствуют арабаны — около 2 %.

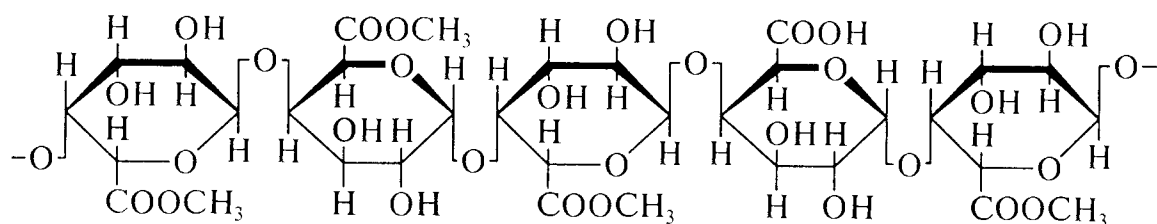


Данные о содержании гемицеллюлозы в различных образцах табака практически отсутствуют. Имеются лишь указания, что содержание пентозанов составляет примерно 3 %. Однако вызывает сомнения метод, с помощью которого определяли эту группу веществ, поскольку при проведении анализа пентозанов обычным путем (по количеству образовавшегося фурфурола при кипячении табака с HCl) результаты могут быть значительно завышены из-за дополнительного образования фурфурола из веществ, не относящихся к пентозанам.

Более точные данные могут быть получены путем предварительного выделения гемицеллюлозы из табака и проведения соответствующих реакций. Метод заключается в следующем. Из табака с помощью воды или шавелевокислого аммония удаляют все водорастворимые и пектиновые вещества. Из остатка извлекают лигнин с помощью хлората натрия (NaClO_2) и уксусной кислоты. Затем оставшийся табачный материал подвергают ступенчатой щелочной экстракции (например, 5-, 10- и 20 %-ным раствором KOH), извлекая различные фракции гемицеллюлозы. Полученные щелоч-

ные растворы нейтрализуют уксусной кислотой, после чего гемицеллюлозу осаждают спиртом. Таким образом можно определить суммарное содержание отдельных фракций гемицеллюлозы, а после гидролиза (например, 3%-ной HNO_3) изучить качественный состав этих фракций.

Пектиновые вещества. Это полисахариды, основу которых составляет продукт окисления галактана — полигалактуроновая кислота. До 80 % карбоксильных групп этой кислоты этерифицированы метиловым спиртом:



Большая часть пектиновых веществ находится в табаке в водонерастворимом состоянии в форме *протопектина*. По структуре последний представляет собой соль, образованную поливалентными ионами металлов, как правило, кальция или магния, и свободными (неэтерифицированными) карбоксильными группами полигалактуроновой кислоты. Ионы металлов являются мостиками, связывающими между собой различные цепочки полигалактуроновой кислоты, в результате чего образуется сеть пектиновых цепей. Такая же сеть может быть образована посредством эфирных мостиков через H_3PO_4 (возникает сложный эфир между гидроксильными группами пектина и H_3PO_4). С другой стороны, пектиновые цепочки связываются ван-дер-ваальсовыми силами с соединениями типа арабанов. В результате такого физико-химического взаимодействия образуется смешанная макромолекулярная решетка. Кроме того, некоторая часть свободных гидроксильных групп полигалактуроновой кислоты образует сложные эфиры не только с фосфорной, но и с уксусной кислотой. Протопектин называют цементом, скрепляющим клетки в единую ткань.

Из протопектина различными способами можно выделить *пектин*, который представляет собой частично метоксилированную полигалактуроновую кислоту. Это достигается, например, путем обработки протопектина соляной кислотой, когда размыкаются кальциевые мостики и создаются условия для перехода пектина в водный раствор. Однако растворимость пектина в воде зависит от многих факторов. При одной и той же степени полимеризации пектины тем лучше растворимы в воде, чем выше степень этерификации метиловым спиртом.

Неэтерифицированные метиловым спиртом пектины называют *пектиновыми кислотами*. Они даже при относительно небольшой молекулярной массе нерастворимы в воде.

Поскольку в табаке присутствуют пектины разной степени этерификации, полностью извлечь эти вещества из табака водой не удастся. Значительно лучшие результаты достигаются при экстракции пектинов раствором $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. При этом кальциевые мостики разрушаются и в осадок выпадает $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Из пектина образуется аммонийная соль — хорошо растворимый в воде пектат аммония. Следует отметить, что эта реакция используется в процессе получения восстановленного табака, когда связующим веществом является пектин самого же табака.

Под действием ферментов пектиновые вещества претерпевают существенные изменения, что, в частности, наблюдается при сушке и ферментации табака. Пектаза (пектинэстераза), например, отщепляет метиловый спирт, а пектиназа (пектинполигалактуроноза) расщепляет 1,4-гликозидные связи, высвобождая из цепи галактуроновые кислоты.

Пектиновые вещества табака представляют интерес по двум причинам. Во-первых, по своей природе они являются коллоидами и могут оказывать существенное влияние на водные и физические свойства табака: набухаемость, способность удерживать и отдавать воду, эластичность, прочность строения ткани, сопротивляемость излому и др. Следует отметить, что этот эффект зависит не только от общего содержания в табаке пектиновых веществ, но и от их свойств: молекулярной массы (может достигать 50 000), насыщенности метоксильными группами и др. Во-вторых, пектиновые вещества содержат в связанном виде значительное количество метилового спирта — до 0,8 % в пересчете на сухое вещество табака. Метиловый спирт является высокотоксичным соединением, значительная часть которого попадает в табачный дым.

В табачном сырье пектиновые вещества присутствуют в довольно значительных количествах (более 12 %). Абсолютное содержание и состав этих веществ во многом зависят от характера послеуборочной обработки табака. Установлено, что в высококачественных табаках содержание пектиновых веществ значительно меньше, чем в низкосортных. В подвергавшихся длительной сушке темных табаках содержание метилового спирта в составе пектинов резко снижается в результате длительного действия пектазы.

Для количественного определения пектиновых веществ в табаке применяют различные методы. Хорошие результаты дает спектрофотометрия. При применении этого метода пектиновые вещества извлекают из табака водным раствором K_2CO_3 при нагревании, затем экстракт подкисляют и анализируемые вещества осаждают спиртом. Осадок растворяют в 1 н. растворе NaOH , после чего проводят реакцию с карбазолом, который при взаимодействии с галактуроновой кислотой дает специфическую окраску. По интенсивности последней определяют содержание в табаке пектиновых веществ.

Глава 4. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Табак накапливает значительные количества органических кислот (9—16 %), чрезвычайно разнообразных по составу. Среди содержащихся в табаке органических кислот можно условно выделить следующие группы: летучие жирные кислоты, высшие жирные кислоты, ди- и трикарбоновые кислоты, альдегидо- и кето-кислоты, фенолокарбоновые кислоты.

В табаке обнаружена довольно разнообразная в качественном отношении группа фенолокарбоновых кислот. Подробно они рассматриваются в следующей главе.

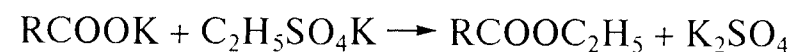
Летучие жирные кислоты

Летучие жирные кислоты присутствуют в табаке как в свободном, так и в связанном состоянии в виде солей. Их общее количество, по данным А.А. Шмука, невелико и составляет 0,2—0,5 %. Для некоторых образцов сигарного и папиросного табака и махорки получены следующие данные (%): Гавана — 0,42, Суматра — 0,29, Бразиль — 0,47, Кентукки — 0,43, Самсун — 0,31, Трапезонд — 0,26, Дюбек — 0,45, махорка — 0,42.

Метод определения суммарного содержания летучих жирных кислот заключается в предварительном подкислении анализируемого табака для вытеснения кислот из солей и последующей отгонке с паром. В дистилляте общую сумму кислот определяют титрометрически. Что же касается содержания отдельных компонентов, то А.А. Шмуку удалось определить лишь содержание муравьиной кислоты: 0,02—0,15 % сухой массы табака.

Недостатком описанного метода выделения летучих жирных кислот из табака является то, что значительная часть этих кислот присутствует в табаке в свободном виде и находится в тесном контакте со смолообразными веществами (в смоле болгарских табачков удалось обнаружить муравьиную, уксусную, *n*-валериановую и другие летучие кислоты). Смола препятствует отгонке кислот с паром, в значительной степени удлиняет этот процесс. В результате могут быть получены заниженные данные.

Для раздельного определения свободных и связанных летучих кислот целесообразно пользоваться следующим методом. Вначале табак обрабатывают серным эфиром для извлечения свободных кислот. Из экстракта кислоты выделяют раствором соды, затем этот раствор подкисляют и летучие кислоты отгоняют с паром. В дистилляте определяют общую сумму свободных кислот путем титрования. Оттитрованный раствор выпаривают досуха и соли жирных кислот используют для получения этиловых эфиров непосредственно в газовом хроматографе путем нагревания солей с этилсульфатом калия:



Жирные кислоты в виде этиловых эфиров удается хорошо разделить с помощью газовой хроматографии и количественно определить содержание каждого компонента. Для суммарного выделения свободных и связанных летучих кислот поступают аналогично, но перед экстракцией серным эфиром табак подкисляют.

Анализ различных образцов табака показал, что общее содержание летучих кислот варьирует от 1,5 до 2 %, причем примерно пятая часть их находится в свободном состоянии. С помощью хроматографического разделения в составе летучих кислот табака удалось идентифицировать муравьиную, уксусную, пропионовую, изомасляную, *n*-масляную, акриловую, изовалериановую, *n*-валериановую, β -метилвалериановую, изокапроновую, *n*-капроновую кислоты. Как и следовало ожидать, преобладающими кислотами оказались уксусная и муравьиная — до 80 % общего содержания летучих кислот. При этом количество уксусной кислоты в 2—3 раза больше, чем муравьиной. Значительное превышение содержания связанных кислот по сравнению с содержанием свободных наблюдается в основном за счет муравьиной и уксусной кислот. Для других кислот это не столь очевидно, что видно на примере летучих кислот табака сорта Трапезонд 219 (табл. 6).

Особый интерес представляет β -метилвалериановая кислота. По данным американских исследователей, в восточных ароматичных табаках этой кислоты содержится во много раз больше, чем в американских скелетных табаках сортоотипов Вирджиния и

Таблица 6

Содержание летучих жирных кислот в табаке сорта Трапезонд 219, мг/100 г табака

Кислота	Свободная	Связанная
Муравьиная	68,6	285,5
Уксусная	161,8	660,2
Пропионовая и изомасляная	7,62	31,28
<i>n</i> -Масляная	3,78	14,77
Акриловая	5,94	10,66
Изовалериановая	5,35	1,53
<i>n</i> -Валериановая	4,27	52,2
β -Метилвалериановая	17,35	15,95
Неидентифицированная	6,02	0,42
Неидентифицированная	Следы	4,31
Изокапроновая	1,33	28,6
<i>n</i> -Капроновая	9,14	140,96
Итого	291,2	1246,38

Брайт: 1021 мг/100 г в табаке сортотипа Самсун и 87—211 мг/100 г в табаке сортотипа Брайт. В связи с этим было высказано предположение, что β-метилвалериановая кислота играет существенную роль в формировании ароматических свойств табака и для искусственного улучшения качества нейтрального табака было предложено обогащать его этой кислотой.

В очень небольших количествах в табаке присутствуют и другие летучие кислоты (мг/1000 г табака): α-метилмасляная — 0,3—31, кротоновая — 0,4—8,3, бензойная — 3,4—25, фенилуксусная — 1,3—21,1.

Высшие жирные кислоты

Изучение высших жирных кислот (ВЖК) началось в связи с развитием хроматографических методов. Некоторые исследователи указывают, что общая сумма высших жирных кислот составляет 2—2,5 %. В табаке обнаружены насыщенные кислоты с числом углеродных атомов от 10 до 24, а также ряд ненасыщенных: олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая (табл. 7).

Анализ данных табл. 7 показывает, что преобладающими компонентами являются пальмитиновая, линолевая и линоленовая кислоты.

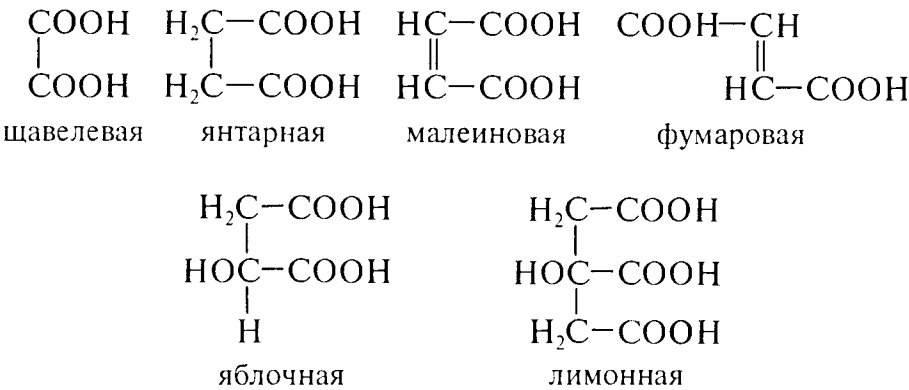
Новую методику при изучении состава этой группы кислот в отечественных табаках использовала Л. Г. Астахова. Растворы, оставшиеся в отгонной колбе после удаления летучих кислот с паром, подвергают многократной экстракции серным эфиром. После удаления растворителя общую сумму так называемых эфирора-

створимых нелетучих кислот определяют путем взвешивания. Перед газохроматографическим разделением эти кислоты превращают в метиловые эфиры.

В результате изучения различных образцов табака установлено, что общее содержание эфирорастворимых нелетучих кислот находится в пределах 0,8—1 %, из них 25—40 % присутствуют в свободном состоянии. Исследования качественного состава показали, что это довольно разнообразная группа веществ, которая включает в себя по меньшей мере 32 компонента (28 идентифицированы). Высшие жирные кислоты представлены гептановой, каприловой, пеларгоновой, капроновой, ундекановой, лауриновой, тридекановой, миристиновой, пентадекановой, пальмитиновой, маргариновой, стеариновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислотами. Среди идентифицированных кислот преобладающей (но не более 10 % общего содержания) является пальмитиновая. В некоторых случаях обнаружены значительные количества миристиновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот. Следует также указать, что кроме высших жирных кислот в составе этой фракции были найдены некоторые количества ди- и трикарбоновых кислот, состав которых будет рассмотрен ниже.

Ди- и трикарбоновые кислоты

В количественном отношении в табаке преобладают органические кислоты с двумя и тремя карбоксильными группами. Наиболее значительный вклад в подробное изучение водорастворимых кислот табака, к которым в основном и относится данная группа веществ, внес А. А. Шмук. С помощью различных химических методов он обнаружил в табаке следующие кислоты:



Эти кислоты относятся к так называемой группе нелетучих органических кислот, поскольку неспособны перегоняться с водяным паром. Как правило, они довольно хорошо растворимы в воде и находятся в табаке в свободном состоянии и в виде солей.

Общую сумму кислот определяют методом, разработанным М. П. Пятницким. Табак подкисляют H₂SO₄, затем кислоты экс-

Таблица 7

Содержание высших жирных кислот в табаке различных сортотипов, мг/100 г табака

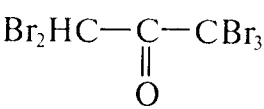
Табак	Кислота					
	миристиновая	пальмитиновая	стеариновая	олеиновая	линолевая	линоленовая
Брайт	3	101	18	15	53	110
Берлей	2	51	8	5	25	35
Мериланд	3	44	12	11	35	21
Турецкий	5	103	12	17	51	78
Вирджиния	2	32	18	3	17	20
Сигарная начинка	3	41	8	5	8	2
Сигарная обертка	4	59	18	7	20	21

трагируют серным эфиром, последний отгоняют, а оставшиеся кислоты растворяют в воде и оттитровывают щелочью.

Имеются данные, что до 75 % массы всех органических кислот представлено тремя кислотами: яблочной, лимонной и щавелевой. Поэтому общую сумму кислот обычно пересчитывают на яблочную. Для количественного определения каждой из этих трех кислот разработаны соответствующие методы.

При анализе щавелевой кислоты ее осаждают в виде кальциевой соли из водного раствора органических кислот, выделенных из табака при определении их общей суммы. Затем кальциевую соль отфильтровывают, прокаливают в муфеле и по количеству СаО судят о содержании щавелевой кислоты.

Метод определения лимонной кислоты основан на превращении ее в пентабромацетон



Последний выпадает в осадок, его отделяют и количественно определяют титрованием, пересчитывая затем на лимонную кислоту. Водный раствор, оставшийся после извлечения пентабромацетона, используют для определения яблочной кислоты. Из яблочной кислоты образуется летучее бромсодержащее карбонильное соединение, которое отгоняют с паром и связывают с 2,4-динитрофенилгидразином. Образовавшийся осадок количественно определяют спектрофотометрически в щелочном растворе.

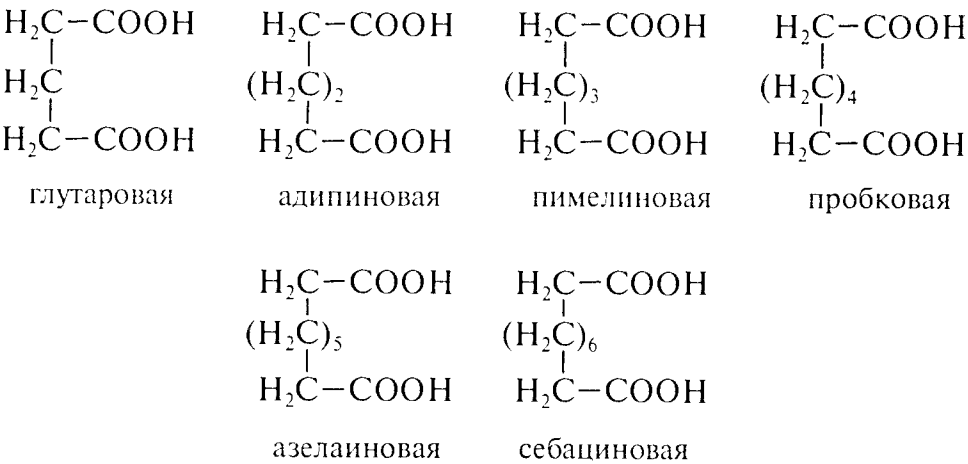
По данным А. А. Шмука и других исследователей, в различных табаках обнаружены следующие количества этих кислот (%): щавелевая — 1,5—3, яблочная — 2,5—6,7, лимонная — 0,1—8,2.

Результаты многочисленных исследований показали, что общее содержание органических кислот в табаке и соотношение отдельных компонентов в сильной степени зависят от способов послеуборочной обработки, а также технологии ломки (число ломок или уборка целыми растениями).

В лаборатории химии ВИТИМа нашли свое дальнейшее развитие вопросы, связанные с изучением качественного и количественного составов ди- и трикарбоновых кислот табака. Методика исследования заключается в следующем. Табак подвергают экстракции водой, а водные экстракты пропускают через колонку с ионообменной смолой (анионит), на которой задерживаются все водорастворимые кислоты. Задержанные кислоты элюируют раствором сульфата аммония. Аликвотную часть элюата используют для количественного определения яблочной кислоты (стандарт для последующих расчетов) с помощью бумажной хроматографии, а другую часть упаривают на водяной бане, метилируют и подвергают газохроматографическому анализу.

Результаты разделения водорастворимых кислот показывают, что качественный состав этой группы веществ довольно разнообразен и включает в себя не менее 25 компонентов. В качественном отношении все табаки имеют идентичный состав, различия заключаются лишь в количественном содержании отдельных кислот.

В составе анализируемой группы веществ находится значительная группа двуосновных кислот, о которых ранее информация отсутствовала. Это следующие кислоты:



Себациновая кислота была открыта в составе нелетучих эфирорастворимых кислот. В табл. 8 приводятся сведения о количественном содержании отдельных компонентов этой группы кислот. Эти данные подтверждают также, что преобладающими кислотами в табаке являются яблочная, лимонная и щавелевая.

Довольно высокое содержание в табаке, особенно в махорке, лимонной и яблочной кислот (больше, чем в лимоне) привлекло

Таблица 8
Содержание компонентов ди- и трикарбоновых кислот в табаке различных сортов, мг/100 г табака

Кислота	Трапезонд 93	Остролист 450	Трапезонд 219
Щавелевая	1443	1910	1560
Малоновая и фумаровая	1590	1400	1180
Янтарная	494	663	506
Глутаровая	19	129	120
Малеиновая	33	21	11
Адипиновая	12	10	12
Пимелиновая	35	42	48
Пробковая	11	24	13
Яблочная	4970	4460	5460
Лимонная	1335	3800	3720

внимание А. А. Шмука, разработавшего технологию получения этих кислот из табачных и махорочных отходов. Схема производства заключается в следующем. Табачные и махорочные отходы обрабатывают слабым раствором серной кислоты. Полученный кислый фильтрат нейтрализуют мелом, и в осадок выпадает цитрат кальция, который отфильтровывают и разлагают серной кислотой. Образовавшийся гипс удаляют фильтрованием, а водный раствор упаривают и путем кристаллизации выделяют лимонную кислоту. Для очистки ее подвергают перекристаллизации, а затем сушат.

В процессе производства образуется большое количество так называемых маточных растворов с высоким содержанием лимонной и яблочной кислот. Кальциевая соль яблочной кислоты обладает повышенной растворимостью в воде и не выпадает в осадок. Для дополнительного выделения лимонной и яблочной кислот маточные растворы очищают с помощью активного угля и на нескольких этапах насыщают мелом, в результате чего извлекают остатки лимонной кислоты. Полученный водный раствор кислой кальциевой соли яблочной кислоты упаривают и кристаллизуют. Затем яблочную кислоту выделяют из соли с помощью серной кислоты и подвергают многократной очистке.

Наряду с яблочной и лимонной в табаке обнаружены и другие оксикислоты: α -оксипропионовая, гликолевая и галактуроновая.

Альдегидо- и кетокислоты

При рассмотрении углеводов указывалось, что среди редуцирующих веществ неуглеводной природы в табаке присутствуют альдегидо- и кетокислоты. Изучение качественного состава этих соединений в табаке было выполнено в 1960 г. И. Г. Мохначёвым с помощью следующей методики. Табак экстрагировали водным раствором NaOH. Затем раствор нейтрализовали и карбонильные соединения неуглеводного характера осаждали в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. Последние отделяли, промывали, высушивали и растворяли в 2 н. растворе NH_4OH . Из аммиачного раствора удаляли гидразоны кетонов и альдегидов нейтрального характера путем экстракции серным эфиром. В результате в аммиачном растворе оставались соли гидразонов кетокислот, состав которых анализировали с помощью бумажной хроматографии.

Всего в этой группе удалось обнаружить по меньшей мере 10 веществ. Среди них достаточно надежно были идентифицированы α -кетоглутаровая ($\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$), пировиноградная (CH_3COCOON), щавелевоуксусная ($\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), глиоксиловая ($\text{CHO}-\text{COOH}$) и фенилпировиноградная ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH}$) кислоты. Американские исследо-

ватели также обнаружили в сигаретных табаках сортотипов Брайт и Берлей глиоксиловую, пировиноградную и α -кетоглутаровую кислоты.

Общее содержание альдегидо- и кетокислот в табаке не определялось. Вероятно, этих веществ не очень много, однако они выполняют важные функции в биохимических процессах в период сушки и ферментации табака.

Глава 5. ПОЛИФЕНОЛЫ

Характерной особенностью большинства веществ, объединяемых общим названием «полифенолы», является способность осаждаться основным уксуснокислым свинцом. При разработке методов определения углеводов А. А. Шмук отделял все редуцирующие соединения неуглеводного характера свинцом и относил их к полифенольным веществам (в пересчете на глюкозу). В связи с этим в научной литературе появилось большое число работ, связанных с определением общей суммы полифенолов и изучением динамики изменения этих веществ на различных этапах технологического процесса переработки табака. Но при этом следует помнить, что многие редуцирующие вещества, осаждаемые свинцом, могут и не относиться к полифенолам. Кроме того, далеко не все полифенолы обладают значительной редуцирующей способностью. Например, количество выделенного из табака гликозида изокверцитрина в пересчете на глюкозу составляет всего 2 % по сухому веществу гликозида. Только после гидролиза с соляной кислотой эта величина возрастает почти до 65 %. Таким образом, общая сумма редуцирующих веществ неуглеводного характера даже относительно не может характеризовать абсолютное содержание полифенольных веществ в табаке. В связи с этим становится понятной плохая связь полифенолов с окраской табачного листа и другими качественными признаками (табл. 9).

Состав веществ фенольного характера в табаке чрезвычайно разнообразен. В 1965 г. Рейд обнаружил с помощью бумажной

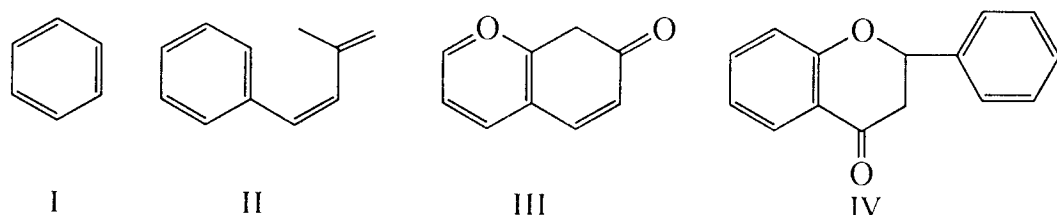
Таблица 9

Зависимость между цветом табака и содержанием полифенолов

Цвет табака	Полифенолы, %	Цвет табака	Полифенолы, %
Светло-желтый	4,05	Желто-красный	3,48
	5,69	Красно-бурый	7,46
Желтый	6,14		5,57
Темно-желтый	6,66	Бурый	4,31
	7,94	Темно-бурый	3,33

хроматографии в одном из американских табаков свыше 60 компонентов. Большинство веществ остались неидентифицированными.

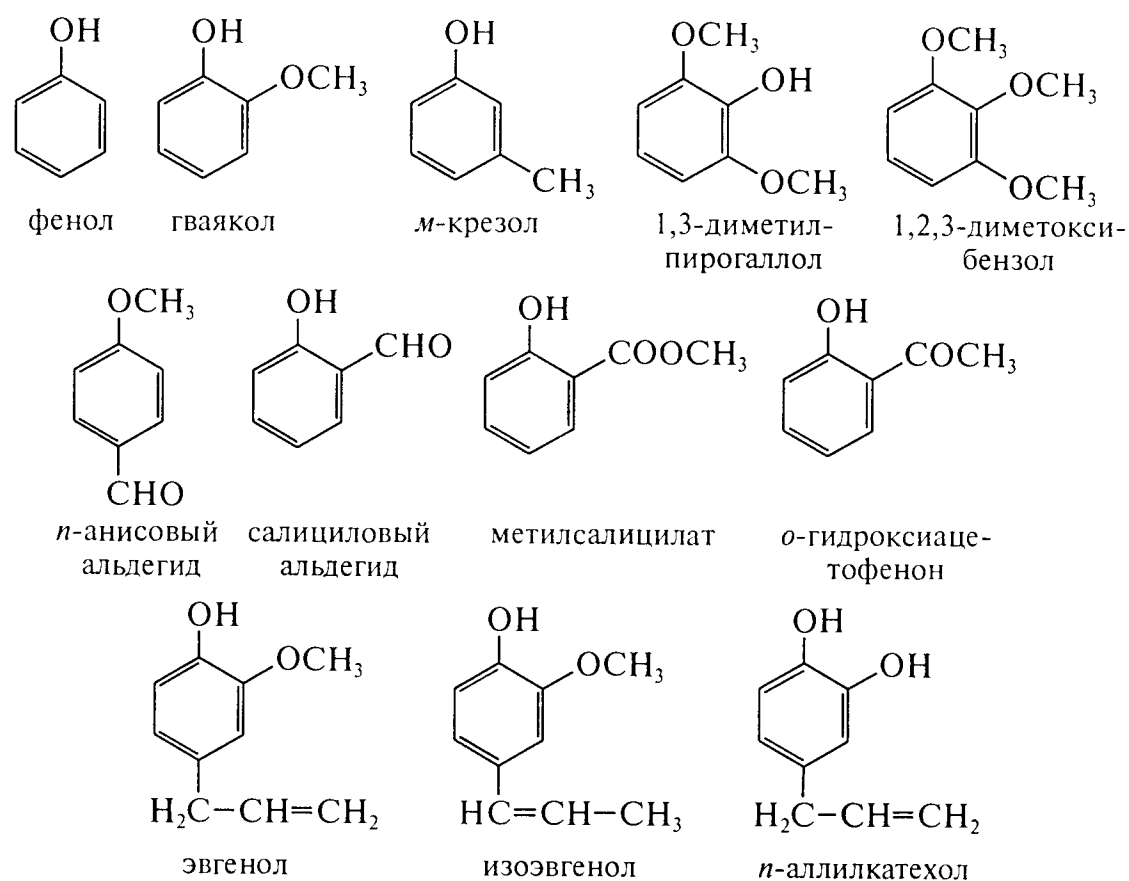
По химической природе фенольные вещества, обнаруженные в табаке, можно разделить на три большие группы: соединения типа C_6 (оксибензойные), C_6-C и C_6-C_2 (I); соединения типа C_6-C_3 (фенилпропаноиды) (II и III); соединения типа $C_6-C_3-C_6$ (флавоноиды) (IV).



Полифенольные вещества накапливаются в пластине табачного листа неравномерно. Большие количества полифенолов найдены в вершине и периферической части листа.

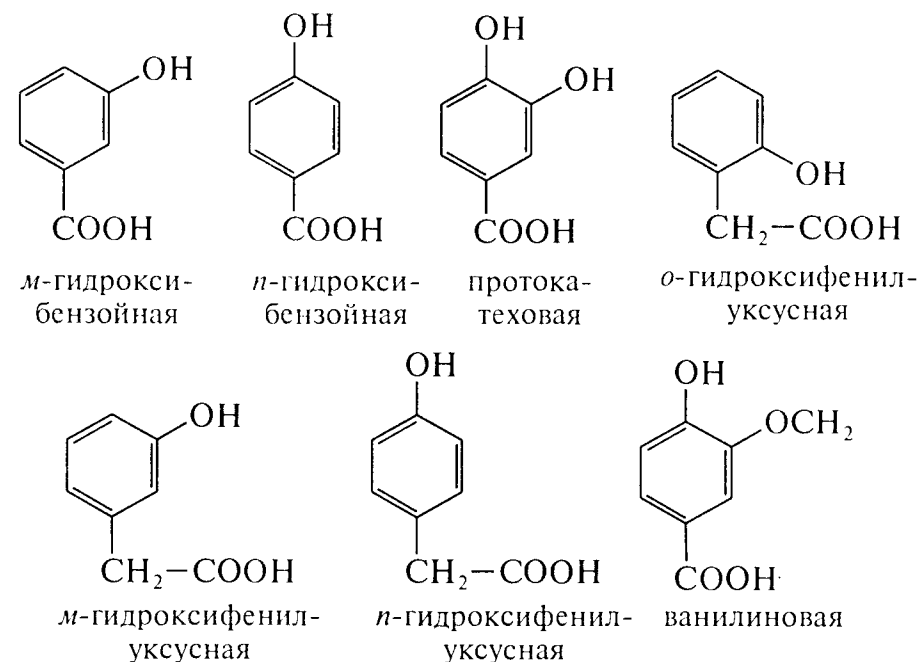
Оксибензойные соединения

Среди веществ, относящихся к этой группе, в табаке обнаружены следующие фенолы и их производные:



По данным Ониши, все эти фенольные вещества найдены в табаке в очень небольших количествах (мг/100 кг табака): эвгенол — 299, гваякол — 334, м-крезол — 144, фенол — 620.

Исследования ряда ученых позволили обнаружить в табаке фенолокси кислоты, которые также относятся к первой группе полифенольных веществ:

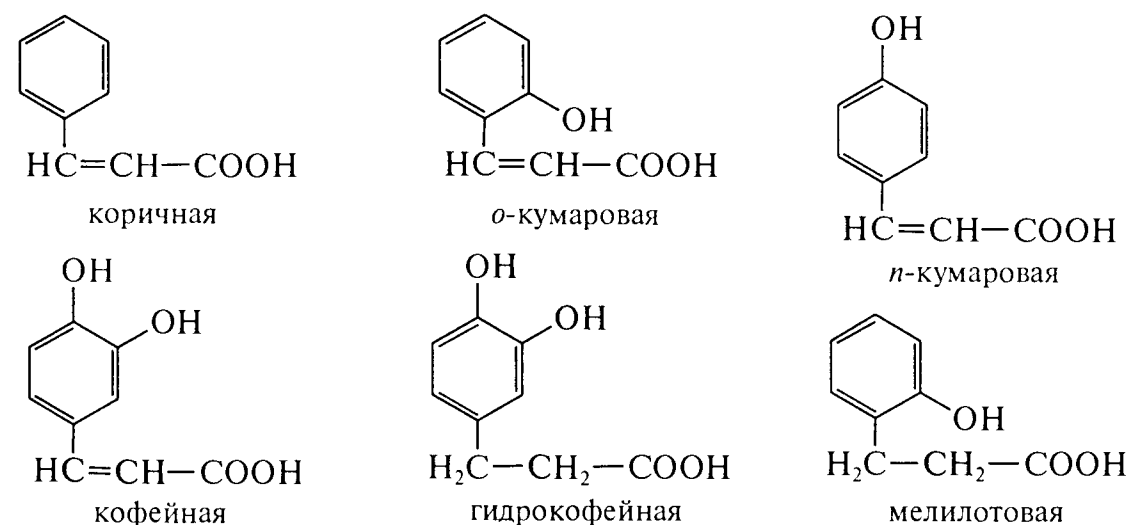


Они также присутствуют в табаке в небольших количествах.

Фенилпропаноиды

В группу фенилпропаноидов входят два класса соединений: производные коричной кислоты (II) и кумарина, или 1,2-бензопирона (III).

Производные коричной кислоты. Фенолы, являющиеся производными коричной кислоты, представлены в табаке следующими кислотами:



Содержание хлорогеновой кислоты в табаке различных сортов, %

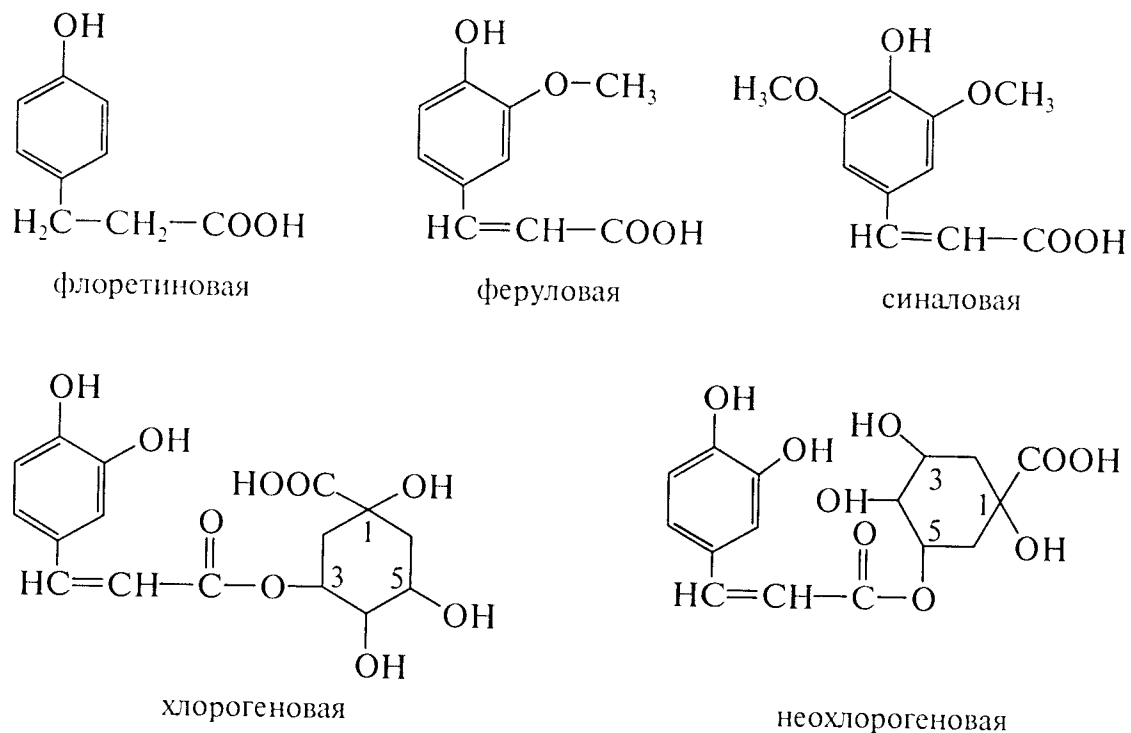
Табак	Количество	Табак	Количество
Трапезонд 2578, второй сорт	1,354	Американ 287: первый сорт	1,743
Остролист 2747: второй сорт	1,554	второй сорт	0,831
третий сорт	0,964	третий сорт	0,241
Трапезонд 219, первый сорт	2,764	Трапезонд 1272: второй сорт	0,523
Остроконец 45, третий сорт	0,964	третий сорт	0,430
		Дюбек 44, первый сорт	1,773

Это наблюдается даже при разделении с помощью бумажной хроматографии, что в значительной степени усложняет идентификацию. Многие исследователи предполагают, что хлорогеновая кислота играет решающую роль в процессах формирования окраски табака. Модельные опыты, в частности, с системой хлорогеновая кислота — норникотин — полифенилоксидаза показали образование красноокрашенного пигмента. Поэтому считается возможным протекание подобного рода реакций и в табачном материале.

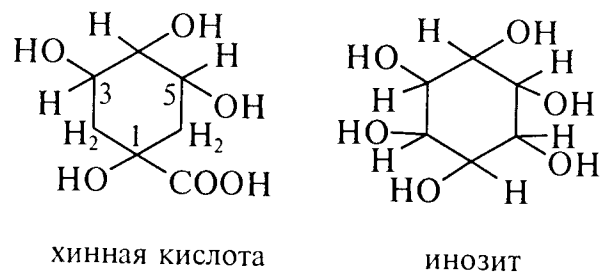
Количество хлорогеновой кислоты в сигарных табаках достигает 4,5 %, но в табаках восточного типа оно значительно ниже. В этом отношении определенный интерес представляют сведения о содержании хлорогеновой кислоты в различных сортах отечественного табака (табл. 10). При определении использовали достаточно быстрый метод, основанный на измерении сдвига максимума поглощения хлорогеновой кислоты в результате образования хелата с борной кислотой. Измерение проводили на спектрофотометре при длине волны 371 нм.

Из приведенных данных видно, что количество хлорогеновой кислоты в различных табаках колеблется в довольно широких пределах. Обнаруживается тенденция, что более высокому качеству табака (в пределах ботанического сорта) соответствует и большее содержание этого вещества. Накопление в табаке хлорогеновой кислоты связано со многими факторами, особенно со способом сушки. При сравнении образцов табака солнечной сушки и сушки методом балк-кюринг (сушка в массе) ее содержание составило соответственно от 1,48 до 1,53 и от 1,82 до 2,76 %. Поскольку при солнечной сушке окислительные процессы развиваются гораздо сильнее, это в определенной мере свидетельствует об активном участии хлорогеновой кислоты в этих процессах.

Производные кумарина. К этому классу фенилпропаноидов относятся следующие соединения: кумарин, дафнетин, скополетин, умбеллиферон, эскулетин.

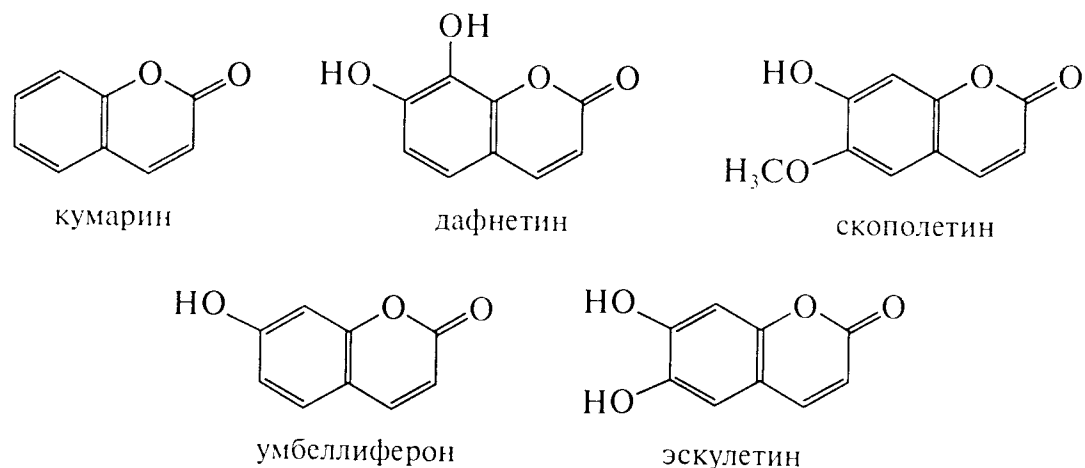


Из этой группы фенольных веществ наибольший интерес представляет хлорогеновая кислота, которая содержится в табаке в значительном количестве. А. А. Шмуку впервые удалось выделить и идентифицировать из ферментированного табака сорта Самсун не только это вещество, но также и свободную кофейную кислоту. Хлорогеновая кислота является депсипептидом кофейной и хинной кислот. И если о присутствии в табаке свободной кофейной кислоты имеются вполне определенные сведения, то о наличии свободной хинной кислоты указано лишь в одной работе — ее удалось идентифицировать в японском табаке трубоогневой сушки. Следует отметить, что по своему строению хинная кислота очень близка к шестиатомному циклическому спирту инозиту, выделенному из ферментированного табака Тык-Кулак:



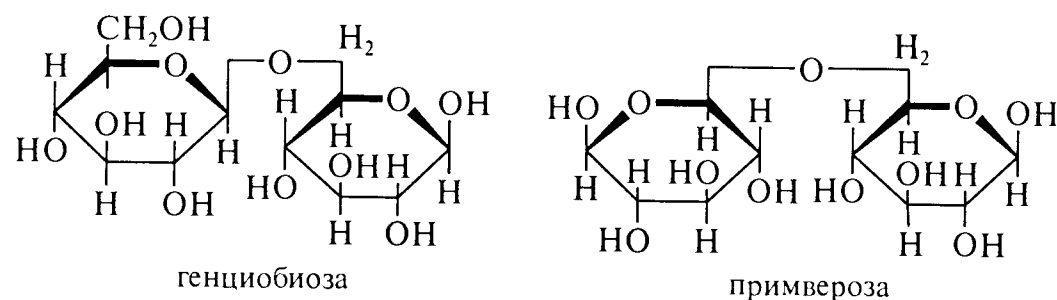
Не исключено, что происхождение и взаимопревращение этих веществ связаны между собой.

Характерной особенностью хлорогеновой кислоты является очень легкое превращение одних форм в другие, например из *цис*- в *транс*-изомер, а также в неохлорогеновую кислоту и наоборот.



Данные вещества, которые следует рассматривать в качестве агликонов, а также их производные — гликозиды — были обнаружены многими исследователями. Среди них наибольший интерес представляет преобладающий в количественном отношении скополетин. Это вещество кристаллизуется в виде игл и призм, имеет температуру плавления 204 °С, растворимо в горячем этаноле и горячей уксусной кислоте, слабо растворимо в хлороформе, плохо растворимо в бензоле и сероуглероде. Спиртовой раствор скополетина флюоресцирует синим светом. Скополетин восстанавливает реактив Фелинга и дает характерную синюю окраску с FeCl_3 . Общее содержание этого вещества в табаке не очень велико. Например, при анализе японского табака Брайт из 2 кг материала было выделено всего 0,15 г скополетина.

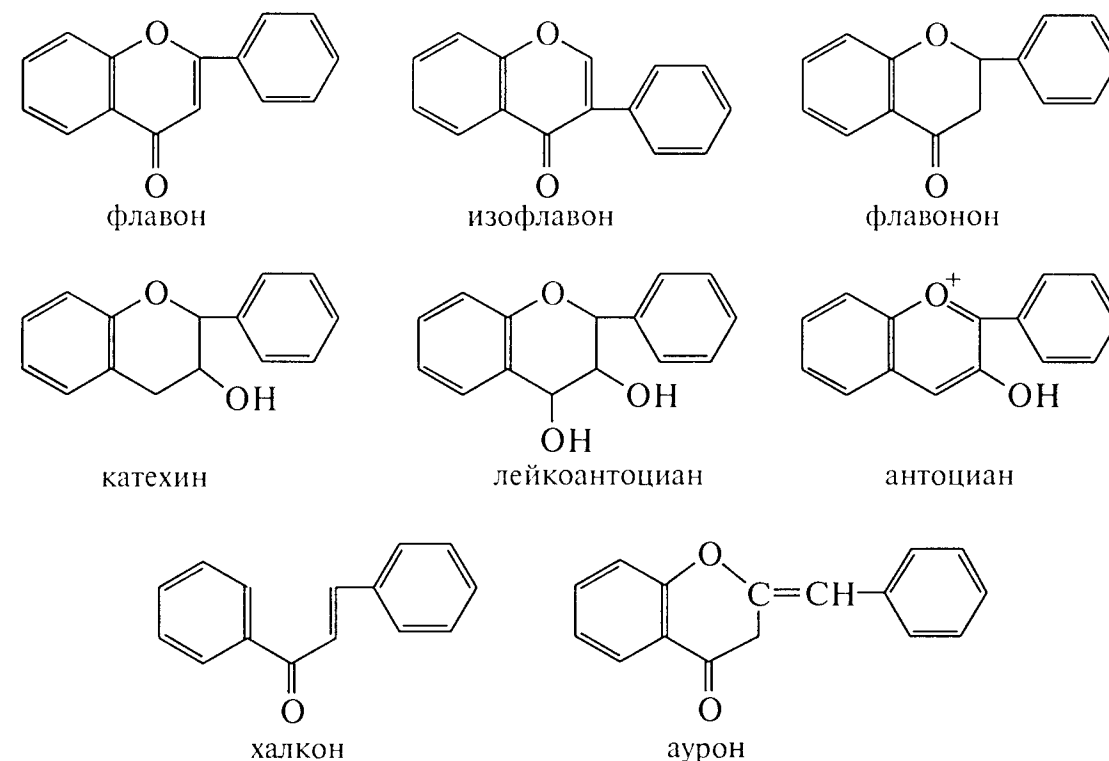
В табаке в небольших количествах обнаружен гликозид скополетина — скополин(7-гликозида-6-метоксикумарин), в котором гидроксильная группа скополетина связана с остатком *d*-глюкозы. Это вещество кристаллизуется с двумя молекулами воды из воды в виде иголок, имеет температуру плавления 226—228 °С, растворимо в горячей воде и плохо растворимо в органических растворителях. При гидролизе образует глюкозу и скополетин. В табаке обнаружены в небольших количествах и другие производные скополетина. Место глюкозы может занимать генциобиоза, а также примвероза:



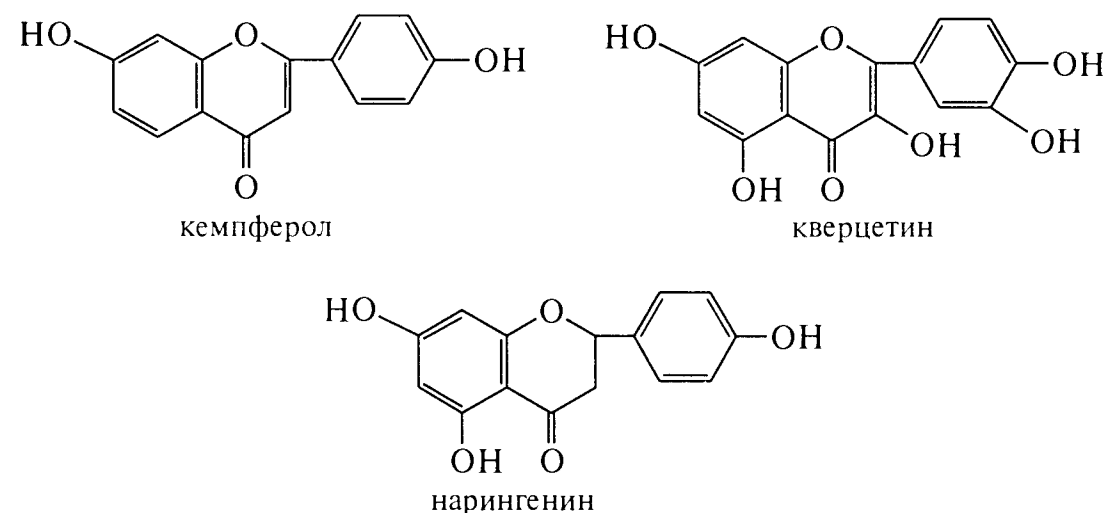
Имеются также сведения о присутствии в табаке 6- и 7-гликозидов эскулетина.

Флавоноиды

Полифенольные вещества табака типа $\text{C}_6-\text{C}_3-\text{C}_6$ относятся к так называемым флавоноидам, которые, в свою очередь, делятся на следующие группы:



Необходимо отметить, однако, что, хотя некоторые количества всех этих веществ и обнаружены в табаке, решающую роль играют их гликозиды, в основном производные флавона — кемпферол и кверцетин, а также нарингенин:

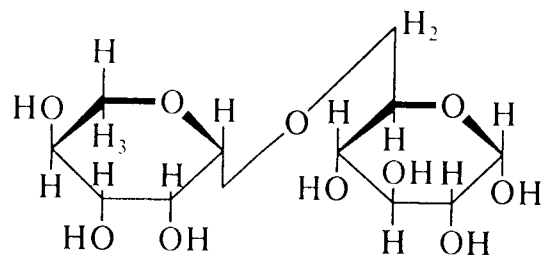


Болгарский исследователь М. К. Михайлов разработал методику количественного определения общего содержания флавоноидов (в пересчете на рутин). Табак предварительно экстрагируют хлоро-

формом для удаления посторонних веществ, а затем флавоноиды извлекают 90%-ным спиртом. К полученному экстракту добавляют раствор хлорида алюминия. В результате развивается характерная для флавоноидов желтая окраска, по интенсивности которой можно судить об общем содержании этой группы веществ. Анализ различных образцов болгарских табаков позволил установить, что содержание флавоноидов колеблется в пределах 1,04 — 2,24 %.

Для определения общей суммы катехинов можно использовать реакцию этих веществ с ванилином в концентрированной соляной кислоте. При этом получается красное окрашивание, интенсивность которого определяли на спектрофотометре при длине волны 430 нм. Общее содержание катехинов в пересчете на *l*-эпикатехин варьировало для разных табаков от 0,22 до 0,72 %.

Рутин. Является основным флавоноидом для большинства табаков. В химическом отношении он представляет собой гликозид кверцетина и дисахарида рутинозы (*l*-рамнозидоглюкоза):



l-рамнозидоглюкоза

Рутин кристаллизуется из воды с двумя молекулами воды в виде желтых иголочек, растворим в горячем этаноле, нерастворим в эфире, хлороформе, бензоле и сероуглероде; с FeCl_3 дает интенсивное темное окрашивание.

Содержание рутина в табаке зависит от многих факторов и колеблется в широких пределах: от следовых количеств до 2 %. Особенно значительное влияние оказывает способ сушки. В табаках длительной сушки (солнцевая) обнаружено наименьшее содержание рутина. Вероятно, вещество довольно энергично окисляется хиноидной формой хлорогеновой кислоты.

Изокверцитрин. Является вторым наиболее важным флавоноидом в табаке. Это гликозид, содержащий кверцетин, который соединен с *d*-глюкозой в том же самом положении, в каком в рутине присоединяется рутиноза. В отдельных образцах табака количество этого гликозида составляет от 0,25 до 1,7 %, но, как правило, его содержание невелико.

В табаке обнаружены также небольшие количества следующих гликозидов: кверциметрин (7-гликозид *d*-глюкозы и кверцетина), 3-гликозид кемпферола и рутинозы, 7-гликозид нарингенина и рутинозы.

Глава 6. ЭФИРНЫЕ МАСЛА И СМОЛЫ

Набор компонентов, входящих в состав эфирного масла и смолы табака, чрезвычайно разнообразен. Сюда относятся представители самых различных классов соединений, поэтому термины «эфирное масло» и «смола» скорее всего относятся не к химической номенклатуре, а связаны с определенными физическими свойствами этих групп веществ. Например, в состав эфирного масла входят компоненты, способные перегоняться с водяным паром, в то время как различные вещества смолы объединяет их способность экстрагироваться органическими растворителями.

Эфирные масла и смолы, вероятно, играют решающую роль в формировании ароматических свойств самого табака и его дыма. Предполагается, что эфирное масло в основном обуславливает натуральный аромат табака, его душистость, в то время как смола после сгорания продуцирует вещества, влияющие главным образом на аромат табачного дыма.

Эфирные масла

Первые исследования эфирных масел в различных табаках были начаты в 1920-х годах А. А. Шмуком и его сотрудниками, установившими, что по содержанию эфирного масла табаки существенно различаются: от 0,09 до 1,37 %. Причем в наибольшем количестве эфирное масло присутствует в высококачественных табаках восточного сортотипа (Дюбек и Самсун), в то время как грубые скелетные табаки накапливают его заметно меньше.

Для определения общего содержания эфирного масла в табаке используются методы, основанные на отгонке этих веществ с паром. В полученном дистилляте можно определить объем эфирного масла, которое концентрируется над водой. Но в этом случае не учитываются вещества, растворимые в воде. Поэтому лучше экстрагировать эфирное масло, например, серным эфиром из водного дистиллята и после отгонки растворителя определить количество анализируемых веществ гравиметрически. Об относительном содержании эфирного масла можно судить также по его способности окисляться бихроматом калия.

Физические и химические свойства эфирного масла несколько варьируются в зависимости от сорта табака, условий его выращивания и способов послеуборочной обработки: коэффициент рефракции 1,412—1,492, йодное число 50,07—110,9, кислотное число 8,5—58,8, эфирное число 4,8—133,6, метоксильное число 1,13—13,73. Значительные изменения ряда констант наблюдаются при ферментации табака (неферментированный/ферментированный): кислотное число 19,41/18,06, эфирное число 38,82/66,97, число омыления 58,23/85,03.

Выход фракций эфирного масла

Фракция	До редраинг-обработки		После редраинг-обработки и хранения	
	мг на 1 кг сухого табака	% массы эфирного масла	мг на 1 кг сухого табака	% массы эфирного масла
Нейтральная	890	67,2	1376	63,9
Кислотная	141	10,7	363	16,9
Фенольная	138	10,4	120	6,6
Гидролизуемых кислот	121	9,1	112	5,2
Карбонильная	23	1,8	67	3,1
Оснований	11	0,8	115	5,3
Итого	1324	100,0	2153	100,0

Свежевыделенное эфирное масло представляет собой слабоокрашенную, подвижную, сильно преломляющую свет жидкость со специфическим резким, долго сохраняющимся ароматом. При продолжительном хранении жидкость меняет свои свойства: темнеет, густеет и, наконец, выделяет смолообразный осадок. При этом происходит заметное изменение аромата. Не исключено, что способность эфирного масла давать при окислении смолообразные продукты является одним из источников образования смолы в табаке. В то же время А. А. Шмук указывал, что эти изменения эфирного масла происходят гораздо труднее и медленнее в самом табаке, где оно, по-видимому, защищено от химических превращений клеточной тканью.

Рассмотрим вопрос о химическом составе веществ эфирного масла. О некоторых из них мы уже говорили выше: летучие органические кислоты, кетоны, альдегиды, основания и ряд других веществ. Следует указать, что многие компоненты в составе эфирного масла были идентифицированы еще А. А. Шмуком, но наиболее полные данные получены в результате обширных научных исследований японского ученого Ониши. Используя хроматографические и спектрофотометрические методы, он изучал состав эфирного масла табака типа Вирджиния, а также изменение его во время редраинг-обработки и последующего хранения в течение года.

Для выделения из табака эфирного масла и последующего разделения его на отдельные группы химических соединений Ониши использовал следующий метод. Из 5—7 кг измельченных табачных листьев эфирное масло отгоняли с паром, пока не получали 60—80 л дистиллята. Последний насыщали NaCl и экстрагировали серным эфиром. Затем эфир последовательно обрабатывали растворами H_2SO_4 , $NaHCO_3$, $NaHSO_3$, KOH и выделяли соответственно фракции оснований, кислот, карбонильных соединений и фенолов вместе с фракцией гидролизуемых кислот, входящих в состав сложных эфиров эфирного масла табака. В эфирном растворе оставалась нейтральная фракция. Количественный выход каждой фракции показан в табл. 11.

Анализ данных табл. 11 показывает, что во время обработки и последующего хранения состав эфирного масла претерпевает существенные качественные изменения. Каждую фракцию подвергали хроматографическому разделению с последующей идентификацией и количественным определением выделенных компонентов. В результате этих исследований в кислотной фракции было обнаружено по меньшей мере 13 компонентов: муравьиная, уксусная, фенилуксусная, бензойная, *n*-капроновая, лауриновая, мирисциновая и др. В общей массе кислот до 50 % приходится на уксусную кислоту, в значительных количествах присутствовали также β -метилвалериановая и фенилуксусная кислоты.

Во фракции карбонильных соединений Ониши обнаружил значительное количество фурфурола и немного ацетальдегида, изомас-

ляного альдегида, бензальдегида и некоторых других веществ этого класса. В фенольной фракции были идентифицированы фенол, гваякол, эвгенол и *m*-крезол, однако основную ее массу расшифровать не удалось. В нейтральной фракции были найдены некоторые углеводороды: триаконтан ($C_{30}H_{62}$), гентриаконтан ($C_{31}H_{64}$), β -фитадиеп ($C_{20}H_{33}$), а также метиловый, этиловый, бензиловый и β -фенилэтиловый спирты, метиловые эфиры мирисциновой, лауриновой и пальмитиновой кислот, сложные эфиры типа бензилацетата и β -фенилэтилацетата. Главным представителем фракции летучих оснований был 2,3-дипиридил.

Следует указать, что далеко не вся масса эфирного масла табака была расшифрована Ониши. Многие компоненты идентифицировать не удалось, и научные исследования в этом направлении продолжаются. С помощью высокочувствительных методов газовой хроматографии удастся изучать летучие вещества табака без применения отгонки с паром. Последняя может явиться причиной новообразования таких веществ, которые отсутствуют в табаке.

В 1962 г. Джонс осуществлял выделение эфирного масла табака в мягких условиях при температуре 38 °C и давлении 6,5 кПа (49 мм рт. ст.). Вещества улавливали в ловушках при температуре 70 °C. Для анализа эфирного масла использовали газовую хроматографию с программированием температуры от 75 до 250 °C. Было идентифицировано значительное количество веществ, относящихся к различным классам соединений.

С помощью газовой хроматографии была исследована группа нейтральных веществ эфирного масла табака. Удалось обнаружить качественную однородность химического состава эфирного масла у различных табаков, в то время как содержание отдельных ком-

понентов существенно различалось. Были идентифицированы фурфурол, каприловый альдегид, 5-метилфурфурол, фурфуриловый спирт, *m*-толуолальдегид, бензилацетат, неофитадиеи и другие вещества.

Для исследования компонентов, которые выделяются табаком в межлистное пространство, применяют методику выдувания этих соединений азотом и конденсирование их в ловушке, охлажденной жидким азотом. В результате газохроматографического разделения удалось найти 37 веществ, среди которых идентифицированы *n*-пентан, *n*-гексан, метилпропионат, метанол, этиловый спирт, бензол, ацетон, толуол, ацетальдегид, пропионовый, *n*-масляный, *n*-валериановый и *n*-каприновый альдегиды, *n*-, *m*- и *o*-ксилены.

Серьезные исследования летучих веществ табака и их изменения во время сушки и старения выполнил в 1973 г. Остин. Анализируемые вещества выделяли из табака в потоке CO₂ при температуре 85 °С. Для разделения и идентификации веществ использовали газовую хроматографию и масс-спектрометрию. Были идентифицированы бензальдегид, пентадекан, бензиловый спирт, соланон, β-фенилэтанол, геранилацетон, гептадекан и значительное количество высокомолекулярных ненасыщенных углеводородов.

Смолы

Приступая к рассмотрению веществ, относящихся к смоле табака, необходимо учитывать, что в количественном отношении содержание смолы во много раз превосходит содержание эфирных масел. По данным А.А. Шмука, общее содержание смолы колеблется в весьма широких пределах — от 2 до 17 %. Особенно много ее обнаружено в высокоароматичных табаках типа Дюбек и Самсун. Следует указать, что абсолютное содержание смолы во многом зависит от способа экстракции этих веществ из табака, т. е. от характера органического растворителя, используемого для этих целей. Последнее имеет существенное значение. А.А. Шмук высказал предположение, что, например, петролейный эфир извлекает красящие вещества, эфирные масла, часть смол, соли никотина и воска; серный эфир — гликозиды, никотин, часть смолы; этиловый спирт — соли никотина, углеводы, часть смолы и другие вещества; бензол — смолу, воски, углеводороды, эфирные масла и другие органические вещества.

Если табак последовательно обрабатывать этими органическими растворителями, в раствор переходят различные количества органических веществ, относящихся к разнообразным классам. Из одного образца табака было последовательно извлечено соединений (%): бензолом — 6,87, петролейным эфиром — 0,09, серным эфиром — 3,65, этиловым спиртом — 22,88.

Анализ приведенных данных показывает, что выбор растворителя должен определяться в основном стоящими перед исследо-

вателем конкретными задачами, а полученные при этом результаты необходимо рассматривать с обязательным указанием растворителя, использованного для извлечения смол.

Для определения общей суммы смолообразных веществ в табаке применяются различные методы. Наиболее простой из них заключается в следующем. Анализируемый табак в измельченном виде предварительно хорошо отмывают водой, остаток высушивают, взвешивают и экстрагируют бензолом. После экстракции остаток табака вновь высушивают и взвешивают. По разности масс остатков судят о количестве смолы, извлеченной из табака бензолом. Предварительная обработка водой позволяет исключить попадание в бензол солей никотина и других водорастворимых веществ.

Химический состав веществ, составляющих смолу табака. Эта группа включает в себя чрезвычайно разнообразный и сложный в качественном отношении набор веществ. Достаточно сказать, что только в некоторых фракциях смолы с помощью масс-спектрометрического анализа обнаружено более 300 компонентов с молекулярной массой от 250 до 500.

Предварительная характеристика табачной смолы впервые была сделана в 1930-х годах А.А. Шмуком и его сотрудниками. С помощью различных химических методов были выделены несколько групп веществ, природу которых установить не удалось. Данные для смолы ялтинского Дюбека приведены в табл. 12.

А.А. Шмук убедительно показал существенные различия в свойствах смолы различных анализируемых образцов табака: кислотное число колебалось от 27,05 до 96,4, число омыления — от 98,98 до 316,5, эфирное число — от 55,7 до 293,39 и йодное число — от 97 до 188,9. В то же время качественный состав веществ, входящих в смоляной комплекс, у различных табаков совершенно идентичен. Различия носят лишь количественный характер. Это было убедительно показано в исследованиях, проводившихся в лаборатории химии НИИ табака и махорки с помощью масс-спектрометрических, хроматографических и спектрофотометрических методов анализа.

Таблица 12

Содержание компонентов в смоле ялтинского Дюбека, % массы

Выделенное вещество	Абсолютно сухой табак	Смола
Непредельный углеводород	0,46	6,7
Кислота (C ₂₄ H ₄₁ O ₅)	0,41	6,0
Смоляной эфир и резены	5,03	73,2
Не определено	1,00	14,0
Итого	6,87	100,0

Значительную информацию о составе смолы удалось получить в результате исследований, проведенных в 1960-х годах В. В. Чениковым, Е. Н. Шаповаловым, И. К. Цоневым и др. На кафедре технологии табака КПИ был выполнен ряд работ, связанных с фракционированием табачной смолы на отдельные группы веществ и определением их влияния на ароматические свойства дыма.

Для этой цели нейтральную часть табачной смолы разделяли на отдельные фракции на адсорбционной колонке, заполненной оксидом алюминия. Результаты хроматографии при проявлении колонки петролевым эфиром показывают, что происходит довольно четкое разделение веществ смолы на 9 фракций, заметно различающихся по окраске. Цвет полос (снизу вверх): 1 — бесцветный, 2 — красно-оранжевый, 3 — желто-коричневый, 4 — оранжево-желтый, 5 — лимонно-желтый, 6 — ярко-желтый, 7 — коричневый, 8 — светло-коричневый, 9 — темно-коричневый. Эти фракции удалось последовательно вымыть из колонки путем применения растворителей различной полярности: петролейный эфир — бензол — серный эфир — ацетон.

Таблица 13

Характеристика выделенных фракций смолы

Растворитель для элюирования	Номер фракции	Содержание, %		Физическое состояние	Цвет	Запах
		нейтральной части смолы	сухих веществ табака			
Петролейный эфир	1	15,7	0,61	Чешуйчатые твердые пластинки	Бесцветный	Без запаха
	2	1,3	0,05	То же	Красно-оранжевый	Слабый цветочный
Бензол	3—4	8,8	0,34	Мазеобразная жидкость	Желтый с зеленым оттенком	Полевых трав
	5	9,7	0,37	Агрегатированные твердые капли	Лимонно-желтый	Слабый цветочный
Серный эфир	6	39,5	1,52	Мазеобразная жидкость	Ярко-желтый	Сильный розы
	8	10	0,38	Густая клейкая жидкость	Светло-коричневый	Слабый сухих фруктов
Ацетон	7—9	8,6	0,32	То же	»	То же
	Потери	6,4	0,24			

В табл. 13 приведена качественная и количественная характеристики выделенных веществ.

Установлено, что фракция 1 представлена углеводородами парафинового ряда (*n*-гептакозан, *n*-гентриаконтан и др.). В остальных же фракциях доказано присутствие высокомолекулярных соединений терпенового ряда, спиртов и кетонов.

Влияние выделенных фракций на ароматичность табачного дыма определяли путем нанесения эфирного раствора каждой из них на нейтральный скелетный табак. В результате дегустации удалось определить, что образцы табака, обработанные фракциями 2, 3 и 5, продуцировали дым с более высоким качеством аромата.

Достаточно подробно состав фракции 1 табачной смолы, представляющий собой парафиновые углеводороды, был исследован с помощью газохроматографического метода. Удалось обнаружить по меньшей мере 22 компонента нормального и разветвленного строения с числом углеродных атомов от 17 до 33 (табл. 14). Пре-

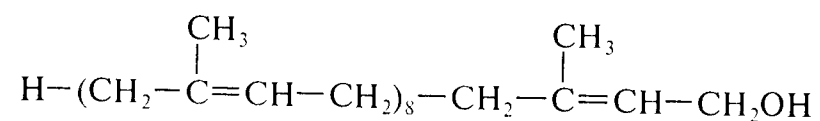
Таблица 14

Состав парафиновых углеводородов некоторых сортов табака, % общей суммы парафинов

Углеводород	Остролист 45	Переможец 83	Самсун 959	Дюбек 44
<i>n</i> -C ₁₇	2,80	Следы	1,80	1,05
<i>n</i> -C ₁₈	1,73	»	1,35	1,01
<i>n</i> -C ₁₉	6,64	»	1,95	7,23
<i>n</i> -C ₂₀	2,27	2,24	2,99	1,33
<i>n</i> -C ₂₁	2,71	1,58	2,34	1,60
<i>n</i> -C ₂₂	1,83	0,97	2,46	1,88
<i>n</i> -C ₂₃	1,98	1,79	1,93	2,00
<i>n</i> -C ₂₄	1,52	1,61	1,29	1,65
<i>n</i> -C ₂₅	3,91	3,60	7,44	3,47
<i>n</i> -C ₂₆	2,11	1,45	1,88	2,50
<i>n</i> -C ₂₇	9,66	13,56	19,72	8,49
изо-C ₂₈	0,51	0,10	0,32	2,11
<i>n</i> -C ₂₈	1,43	0,95	1,62	1,78
изо-C ₂₉	2,11	1,61	1,75	2,29
<i>n</i> -C ₂₉	6,38	9,41	6,24	6,53
изо-C ₃₀	5,97	4,26	3,14	6,12
<i>n</i> -C ₃₀	2,01	2,08	1,29	2,13
изо-C ₃₁	8,00	12,30	9,95	7,00
<i>n</i> -C ₃₁	17,78	27,80	18,10	21,45
изо-C ₃₂	5,89	5,25	4,90	6,09
<i>n</i> -C ₃₂	2,83	2,29	1,65	2,08
<i>n</i> -C ₃₃	7,47	5,21	3,73	7,28
Общее содержание, мг/г табака	3,57	3,40	6,50	4,72

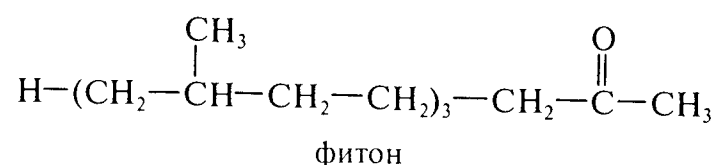
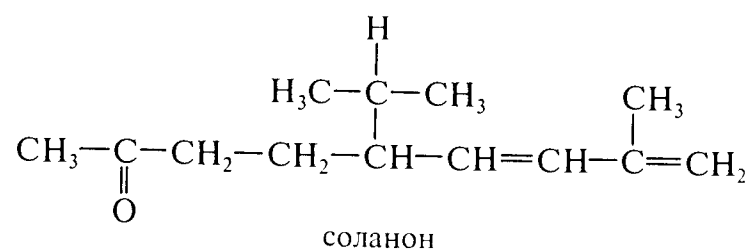
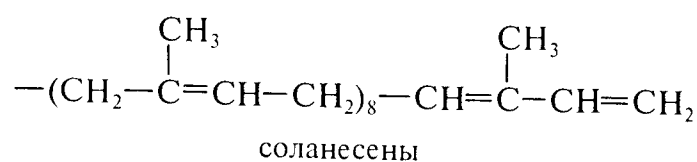
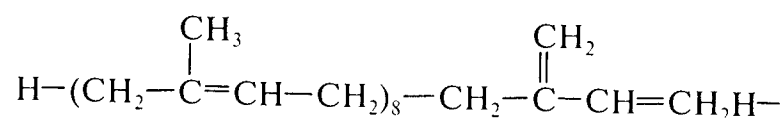
обладающими углеводородами являются гептакозан, нанокозан и гентриаконтан.

Исследования Родгмана и Кука (1959—1965) доказали присутствие в табачной смоле большой группы веществ, относящихся к терпенам. Среди них преобладает по количеству (до 0,4 % сухой массы табака) спирт соланесол:

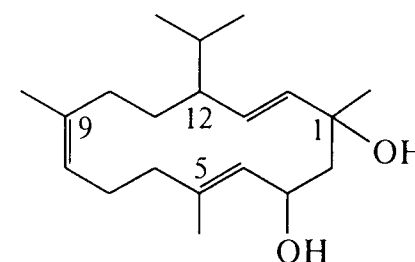
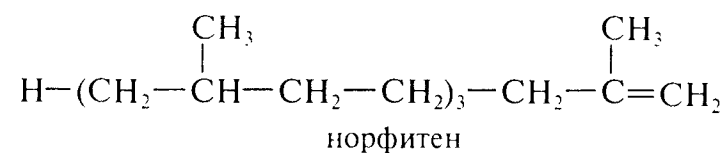
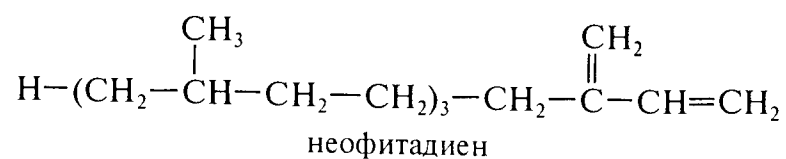


Это вещество найдено в смоле не только в свободном состоянии, но и в виде сложных эфиров пальмитиновой, линолевой, линоленовой, миристиновой, олеиновой и других кислот. В расчете на сухую массу табака соланесоловые эфиры составляют около 0,03 %, среди которых преобладающим является соланесоловый эфир пальмитиновой кислоты (0,011 %).

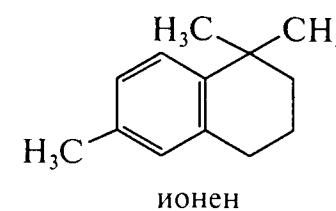
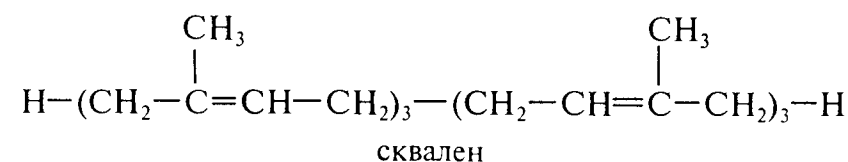
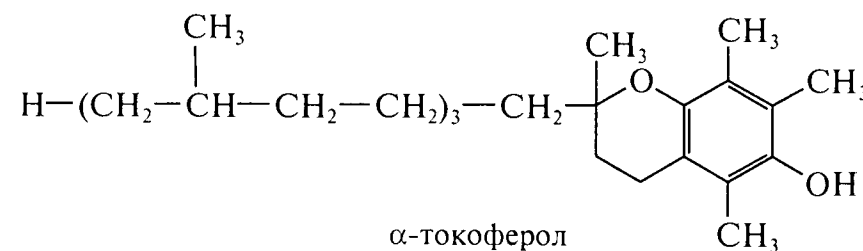
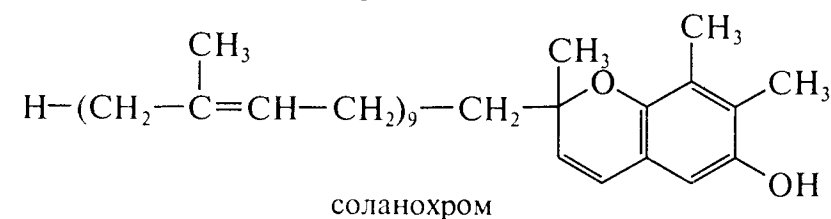
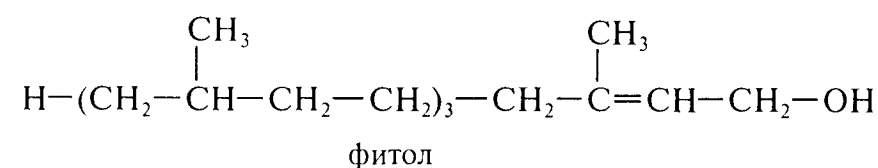
В табаке удалось идентифицировать также продукты разложения соланесола — соланесены, соланон и фитон.



К группе терпенов относятся также следующие соединения:

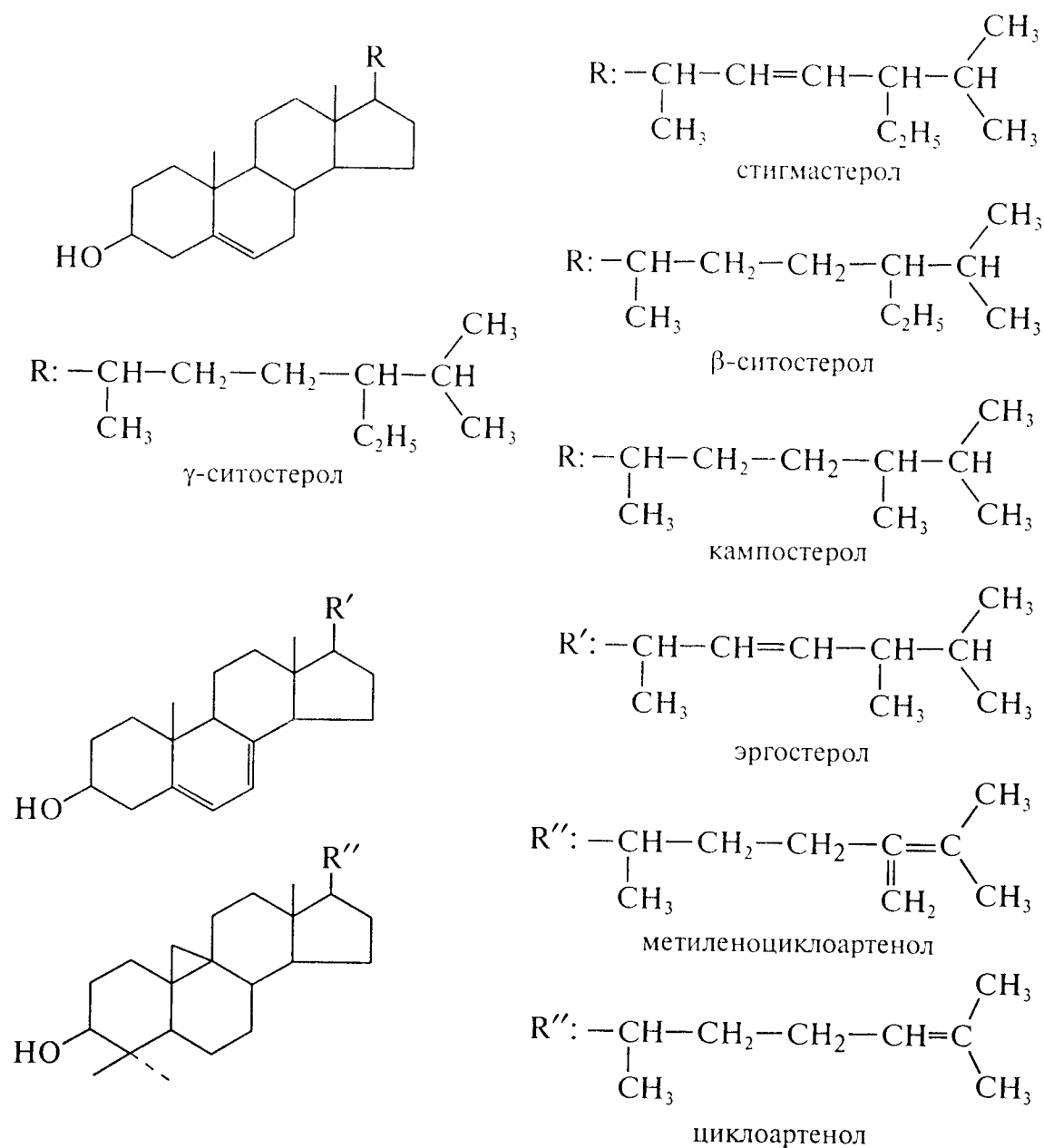


α- и β-12-изопропил-1,5,9-триметил-4,8,13-циклотетрадекатриен-1,3-диол



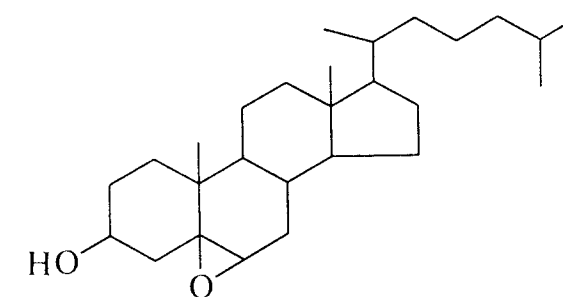
Неофитадиен присутствует в табаке в количестве 0,06—0,1 % сухой массы.

В табачной смоле обнаружена также довольно представительная группа фитостеролов, основными из которых являются:

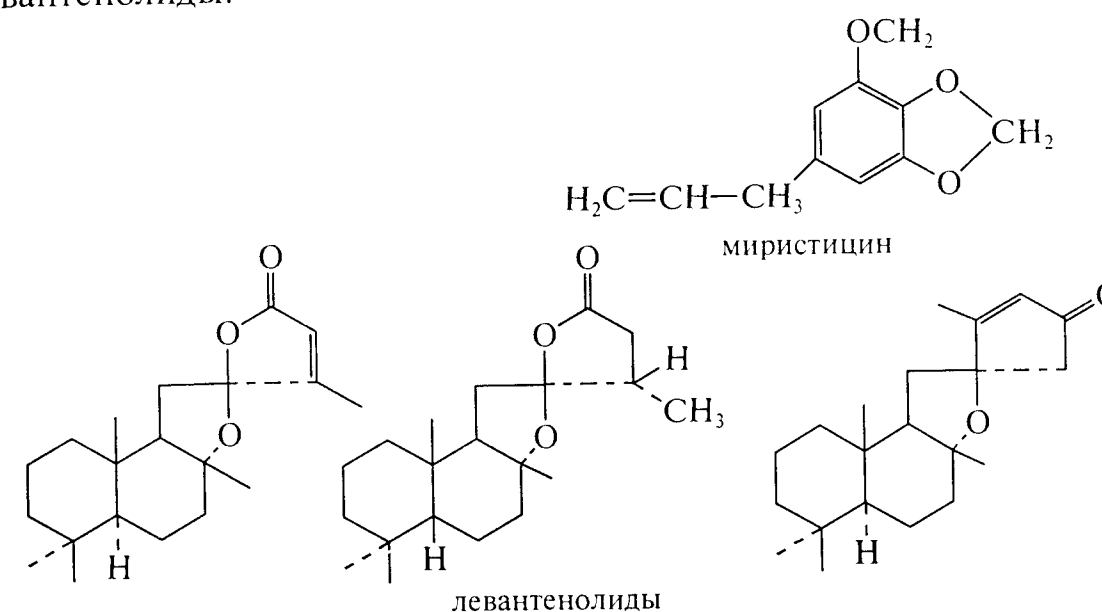


Как видно из приведенных формул, фитостеролы представляют собой полициклические одноатомные спирты, основа которых — ядро почти полностью гидрированного циклопентенофенантрена. Это бесцветные кристаллические вещества, нерастворимые в воде и хорошо растворимые в органических растворителях. Они присутствуют в табаке в свободном виде, а также в виде сложных эфиров высших жирных кислот (преимущественно в форме олеатов). В наибольших количествах в табачной смоле находятся β - и γ -фитостеролы. Общее же содержание фитостеролов в табаке колеблется от 0,1 до 0,5 % в зависимости от сорта и способа обработки табака после уборки урожая.

В табачной смоле обнаружены эпоксиды, пероксиды и гидропероксиды. Одним из представителей этих веществ является α -эпоксихолестерол



Найдены также 1,3-бенздиоксоли, в том числе миристицин и лактоны, среди которых наибольший интерес представляют левантенолиды:



Исследование содержащихся в табачной смоле веществ продолжается, и в этой области можно ожидать много открытий.

Глава 7. МИНЕРАЛЬНЫЕ И ДРУГИЕ ВЕЩЕСТВА

Табачное растение по мере своего развития накапливает значительные количества минеральных (зольных) веществ, которые оказывают существенное влияние на формирование состава табачного дыма. Действие минеральных веществ проявляется прежде всего в регулировании процессов сгорания табака.

Минеральные вещества

Они содержатся в табачных листьях главным образом в виде солей органических кислот, которые при обжиге продуцируют основную массу золы. Различают два вида золы: сырую и чистую. Общее количество золы, оставшейся после сжигания табака, называют *сырой золой*. Она представляет собой смесь углекислых со-

Таблица 15

Содержание золы в табаке различных сортов, %

Табак	Количество	Табак	Количество
Кубанский горный:		Кубанский плавневый:	
№ 50	11,75	№ 30	15,04
№ 40	13,06	№ 20	15,33
№ 30	13,35	№ 10	17,96
№ 20	13,46	№ 5	18,19
№ 10	15,55	Дюбек Крымский:	
Самсун Абхазский:		№ 40	13,40
первый сорт	11,93	№ 30	13,86
второй сорт	12,43	№ 20	15,19
третий сорт	19,30	№ 10	15,82

Таблица 16

Содержание хлора в образцах табака различных сортов, %

Табак	Количество	Табак	Количество
Самсун 155:		Трапезонд 219:	
первый сорт	0,306	второй сорт	0,606
второй сорт	0,255	третий сорт	0,975
третий сорт	0,535	Собольческий, первый сорт	2,040
Самсун 417, четвертый сорт	0,300	Юбилейный 8, первый сорт	0,300

В свое время А. А. Шмук получил большое число экспериментальных данных, показывающих влияние состава минерального комплекса на горючесть табака. (Одновременно он указывал, что на горючесть табака влияют также и органические вещества. Например, при экстрагировании органическим растворителем, т. е. без смолы, табак сгорает бурно, со вспышками и быстро гаснет. Это явное доказательство влияния табачной смолы.) По-видимому, каждый из минеральных элементов в определенной степени связан с горючестью табака, однако наиболее важны в этом отношении калий и хлор, а также нитраты.

При сгорании табака, богатого щелочными солями органических кислот, образуется карбонат калия. В результате зола приобретает белый цвет. При значительном содержании хлоридов щелочноземельных металлов образуется зола черного цвета. Поскольку хлориды более легкоплавки, чем карбонаты, при сгорании они обволакивают частицы угля, что затрудняет дальнейшее сгорание табака и обуславливает черный цвет золы.

лей, небольшого количества солей минеральных кислот, несгоревших частичек угля и песка, всегда присутствующего на поверхности табачных листьев. Количество же *чистой золы* определяют вычитанием из массы сырой золы массы веществ (песок, уголь), нерастворимых при нагревании на водяной бане в 10%-ной соляной кислоте.

Содержание чистой золы у различных табаков варьирует в больших пределах — от 7 до 22 %. Для табачной золы характерными являются преобладающие количества калия, кальция, магния, фосфорной и серной кислот. Содержание железа, алюминия, хлора, натрия и кремниевой кислоты в табаке обычно невелико. Наблюдаются следующие колебания в содержании главных компонентов золы (% общего количества золы): CaO — 28—50, K₂O — 18—40, MgO — 1,5—15, P₂O₅ — 2—10, SiO₂ — 2,7—6. В некоторых табаках обнаружено значительное содержание Fe₂O₃ и Cl — соответственно 2—13 и 6—17 % общего количества золы.

Помимо указанных соединений в табачной золе содержатся так называемые микроэлементы. К их числу относятся марганец (0,024—0,048 % массы золы), бор (около 0,044 %), медь (в среднем 0,035 %), йод (0,06—0,12 %). В очень малых количествах обнаружен мышьяк (0,0003—0,004 %), а также молибден, титан, цезий, барий, бериллий, никель.

Используя современные методы спектрального анализа, японские исследователи обнаружили в табаке следующие отдельные элементы (мкг на 1 г табака): K — 26 800—27 100, Na — 870—890, Ca — 27 500, Mg — 5100, Al — 630—930, Fe — 435—605, Mn — 190, Cu — 18—40, Pb — 21—84, Zn — 25—36, Ni — 2, Cr — 1,4, As — 7,1—26,4.

Большая часть катионов (Ca, Mg, K) входит в состав солей органических кислот. Но помимо органических кислот в табаке в заметных количествах накапливается азотная кислота, также образующая соли с минеральными катионами — нитраты. Содержание нитратов может быть очень высоким и в некоторых табаках превышает 6%.

В своих исследованиях А. А. Шмук обнаружил, что табак более высоких товарных сортов содержит, как правило, меньше золы (табл. 15).

Следует отметить, что накопление минеральных веществ в табаке почти не зависит от ботанического сорта. Решающее влияние оказывают внешние условия, главным образом состав почвы и степень обеспеченности табачного растения водой во время вегетации.

Проведенные в лаборатории химии НИИ табака и махорки исследования позволили определить уровень хлора в некоторых образцах табака. Содержание этого компонента анализировали нефелометрически после добавления к водной вытяжке из табака раствора AgNO₃ (табл. 16).

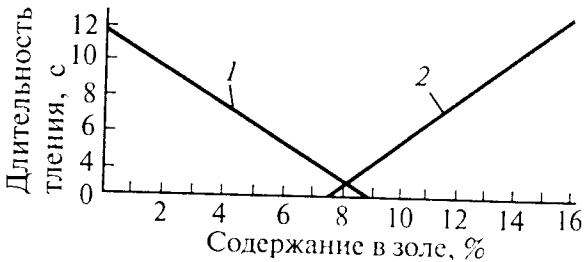


Рис. 3. Зависимость длительности тления табака от содержания в золе хлора (1) и калия (2)

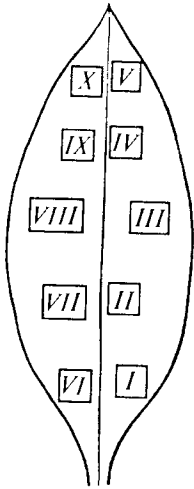


Рис. 4. Участки табачного листа, различающиеся по длительности тления

На рис. 3 отражена зависимость между горючестью табака и содержанием в золе хлора и калия. В данном случае горючесть оценивали по способности кусочка табака свободно тлеть: чем дольше он тлеет, тем лучше его горючесть. Разные части табачного листа резко различаются по длительности тления (рис. 4, табл. 17).

Анализ приведенных данных подтверждает отрицательное действие хлора на горючесть табака. Этот показатель качества определяется не абсолютным содержанием золы, а, вероятно, соотношением в ней отдельных минеральных элементов, что согласуется с данными Дженкинса, приведенными в монографии А. А. Шмука (табл. 18).

Как видно из табл. 18, калий улучшает горючесть табака, однако это действие нейтрализуется при увеличении содержания хлора. Американские ученые считают, что табак с содержанием хлора выше 1 % непригоден для дальнейшей переработки из-за плохой горючести. В связи с вышесказанным агрохимики рекомендуют вносить в качестве удобрений под табак не KCl, а K₂SO₄.

Влияние минеральных элементов на горючесть табака

Сортотип табака	Горючесть	Содержание в сухом табаке, %			
		калия	извести	хлора	карбоната калия
Висконсин	Очень хорошая	7,16	6,46	0,25	7,60
Гавана	Хорошая	3,92	5,65	1,40	1,30
Суматра	»	5,73	4,86	0,83	5,23
Коннектикут	»	6,26	5,25	1,32	4,29
Коннектикут	»	5,95	5,30	0,94	4,54
Коннектикут	Слабая	5,02	5,45	1,36	3,46
Коннектикут	Плохая	7,54	5,15	2,03	4,74

Табак обладает лучшей горючестью, если большинство катионов в нем представлено солями органических кислот. При сгорании табака эти вещества превращаются в углекислые соли и частично образуют оксиды металлов (например, MgO и CaO). Таким образом, степень щелочности золы, которую выражают в миллилитрах 0,1 н. раствора HCl, необходимого для нейтрализации 1 г золы, достаточно хорошо коррелирует с горючестью: чем лучше горючесть, тем выше значение этого показателя.

Соли азотной кислоты, которые накапливаются иногда в больших количествах в табаке, могут, вероятно, положительно влиять на горючесть. Это объясняется высоким содержанием в них кислорода, который легко восстанавливается в процессе окисления. К сожалению, экспериментальных данных о взаимосвязи между горючестью и содержанием в табаке нитратов явно недостаточно.

Заканчивая рассмотрение вопроса о влиянии минерального комплекса веществ табака на его горючесть, остановимся на методах определения этого показателя. Поджигание специально вырезанных кусочков табачной пластины и определение длительности их тления не дают сопоставимых результатов, поскольку разные участки табачного листа, как указывалось, обладают различной горючестью. Изготовление из табачного сырья папирос или сигарет для последующего прокуривания связано с большими техническими трудностями, поскольку в лабораторных условиях трудно получить курительные изделия с хорошо воспроизводимыми технологическими свойствами.

Представляет интерес следующий метод определения горючести. Анализируемые листья табака режут на лабораторном станке, после чего волокна повторно разрезают в поперечном направлении. На рассеивателе отбирают фракцию частиц размером 0,4—0,8 мм и заполняют ими через воронку при постоянной вибрации гильзы 30-го формата. При этом получают папиросы с хорошо воспро-

Характеристика различных участков табачного листа

Участок листа	Длительность тления, с	Содержание золы, %	Содержание хлора	
			% содержания золы	г в 100 г табака
I	14	17,50	6,44	1,13
II	22	17,54	6,04	1,05
III	40	15,36	3,14	0,48
IV	32	16,30	2,90	0,47
V	45	15,50	1,75	0,27
VI	8	18,40	7,85	1,44
VII	20	16,65	6,29	1,05
VIII	40	15,50	3,55	0,50
IX	33	16,60	3,12	0,51
X	35	19,50	2,05	0,39

изводимыми показателями по массе и сопротивлению затяжке. Прокуривание папирос осуществляют на курительной машине, обеспечивающей стандартные режимы: объем затяжки — 35 мл, время затяжки — 2 с, пауза — 58 с. По числу затяжек, которые необходимы для полного выкуривания одной папиросы, судят о горючести табака.

Анализ большого числа образцов отечественного табака показал, что некоторая часть их не горит при данных режимах прокуривания. Использование таких табаков в мешках, безусловно, снижает качество курительных изделий. Горючесть же большего числа образцов табака колебалась в довольно широких пределах: от 11 до 18 затяжек на папиросу. Постоянный контроль за горючестью табака с помощью описанного метода позволяет в значительной степени повысить качество папирос и сигарет.

Определение некоторых элементов минерального состава табака представляет интерес при изучении технологических процессов, связанных с потерей сухого вещества (например, при сушке и ферментации табака). Для того чтобы правильно оценить изменение химического состава, все последующие расчеты необходимо вести на неизменную часть табака, какими являются компоненты минерального состава. Обычно для таких расчетов используют кальций, содержание которого в табаке довольно значительно.

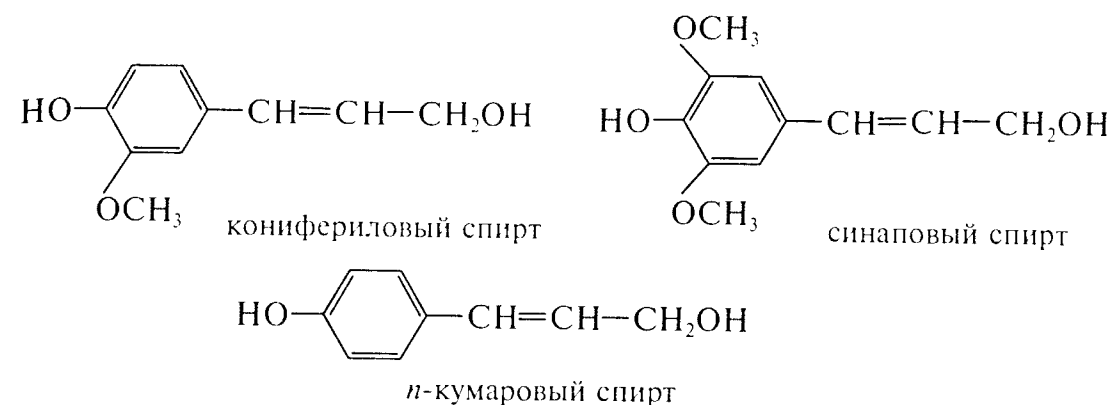
Также может быть рекомендовано для этих целей определение фосфора. После мокрого озоления табака фосфор анализируют фотометрическим способом, используя реакцию окрашивания с молибденово-кислым аммонием. Эта простая методика показала хорошие результаты при анализе разных образцов табака в различных технологических процессах (см. табл. 4 и 5).

Лигнин

Особое место в табачном сырье занимает группа веществ, объединяемая названием «лигнин», которое является понятием прежде всего морфологическим. Лигнин — это инкрустирующее вещество, которое укрепляет конструкцию клеточных оболочек, состоящих из полисахаридов, и заполняет промежутки в этих оболочках. Лигнин придает жесткость стенкам, устойчивость к ударам, сжатию, изгибу. Кроме того, лигнификация повышает стойкость древесной ткани к воздействию микроорганизмов.

С химической точки зрения под лигнином в настоящее время понимают природные полимерные продукты, образующиеся путем ферментативной дегидрогенизационной полимеризации трех основных предшественников — кониферилового, синапового и *n*-кумарового спиртов (см. с. 67).

В состав лигнина входит метиловый спирт, часть которого при пиролизе отщепляется и переходит в табачный дым. Метанол лиг-



нина связан в его молекуле иначе, чем в пектиновых веществах. Из последних он легко выделяется омылением при действии щелочей, отщепление же от лигнина может произойти только при действии крепких кислот. По этому признаку различают лигнины, отщепляющие метиловый спирт под действием 40—70%-ной H_2SO_4 . Имеются данные о том, что из общего количества метилового спирта, содержащегося в табаке, примерно половина находится в форме простых эфиров в лигнине, а остальное — в форме сложных эфиров в пектине.

Для лигнина характерны некоторые цветные реакции. Например, с флороглюцином и HCl наблюдается интенсивное пурпурно-красное, с солями анилина — желтое окрашивание.

Метод количественного определения лигнина заключается в предварительном экстрагировании табака бензолом и спиртом и последующей обработке 70%-ной H_2SO_4 для удаления целлюлозы. По количеству остатка судят о содержании лигнина. А.А. Шмук привел данные для некоторых табаков (табл. 19).

На кафедре технологии табака КПИ проводились подробные исследования лигнина, выделенного из табака сорта Дюбек. Было извлечено 1,2 % лигнина со следующим элементным составом (%): С — 59,2, Н — 6,96, О — 33,84. Высокое содержание углерода и низкое водорода свидетельствует об ароматической природе лигнина табака. Это подтвердилось также присутствием ароматических альдегидов в продуктах окисления лигнина нитробензолом в щелочной среде. С помощью бумажной хроматографии были обнаружены *n*-оксибензальдегид, ванилин и сиреневый альдегид.

Таблица 19

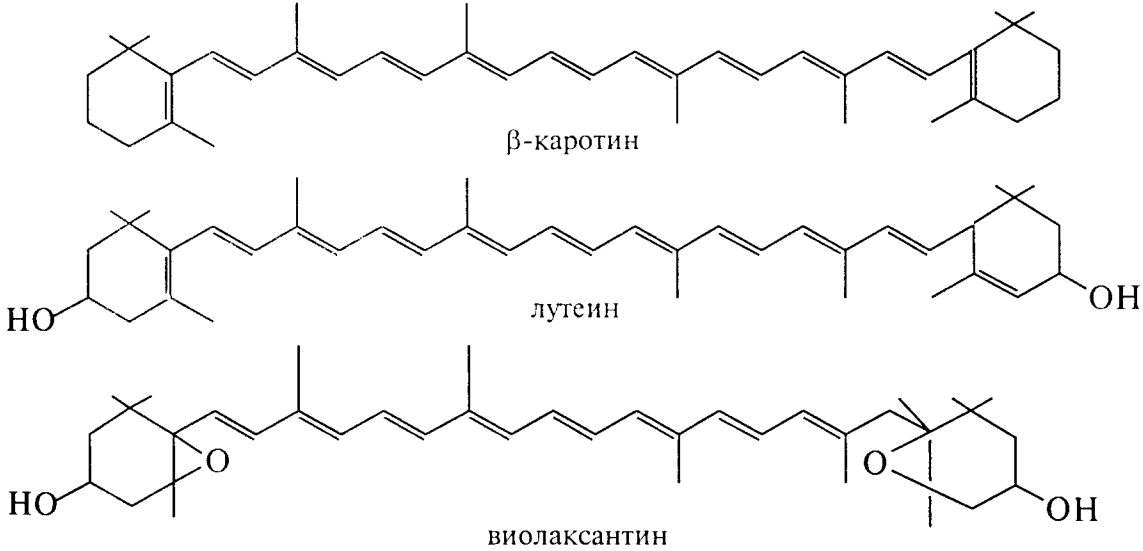
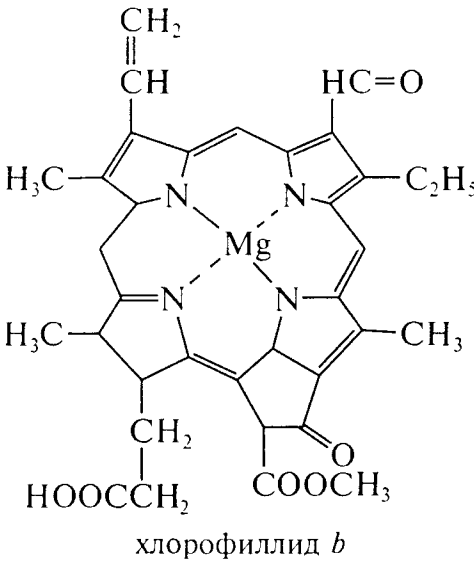
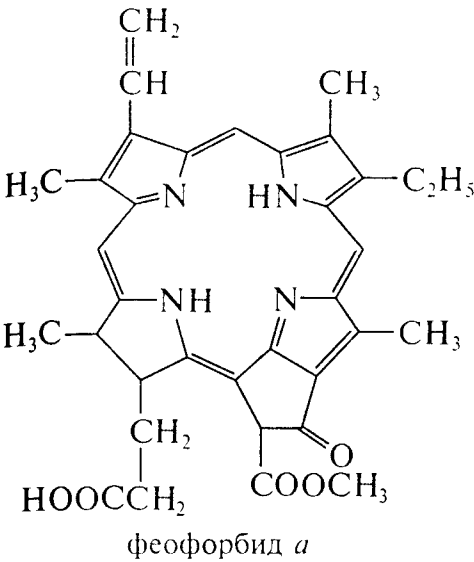
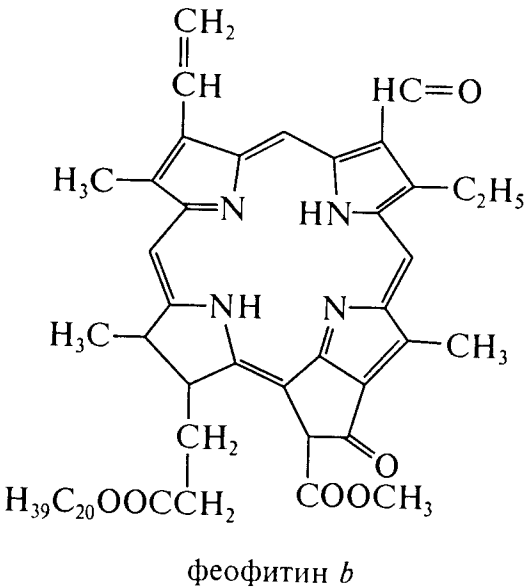
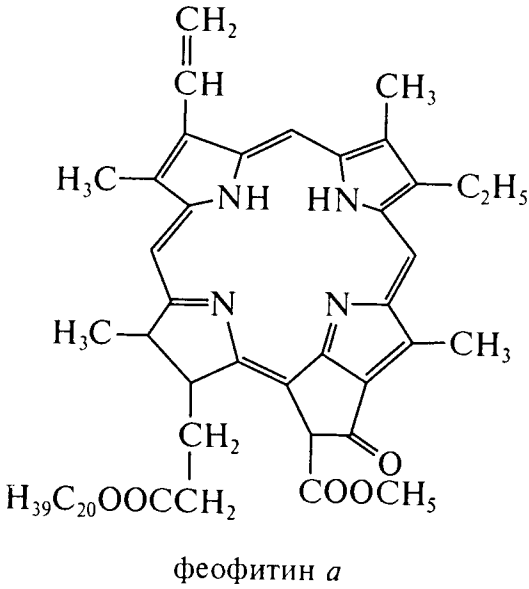
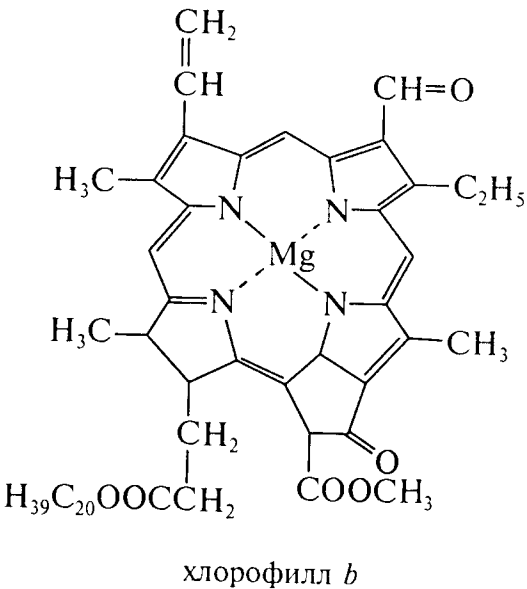
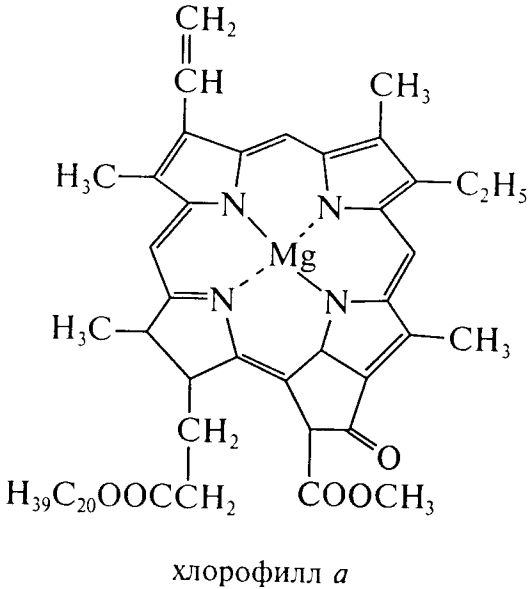
Содержание лигнина в табаке, %

Сортотип табака	Количество	Сортотип табака	Количество
Трапезонд (Горячий Ключ)	3,45	Самсун (Сухуми)	1,19
Самсун (Горячий Ключ)	2,46	Платана-Аркадия (Майкоп)	2,75

Образец лигнина, выделенный из табака сортотипа Дюбек, использовали также для дегустационного анализа. На нейтральный табак сортотипа Трапезонд наносили спиртовую суспензию лигнина в концентрации от 1,2 до 2,4 % лигнина в пересчете на сухое вещество табака. В результате дегустации было установлено, что при добавлении лигнина к табаку ароматические свойства дыма несколько улучшались.

Пигменты

В табачном листе, так же как и в листьях других растений, в период вегетации накапливаются значительные количества зеленых и желтых пигментов. Структурные формулы главных из них показаны ниже:



Исследования, проведенные в НИИ табака и махорки с помощью метода бумажной хроматографии, показали наличие 6 основных пигментов. Зеленые были представлены хлорофиллами *a* и *b*, желтые — каротином и ксантофиллами (неоксантин, виолаксантин, лутеин).

В среднем ярусе технически зрелого табака накапливались следующие пигменты (табл. 20).

Таблица 20

Содержание пигментов в табаке различных сортов, мг/1000 см² листа

Табак	Хлорофиллы			Каротиноиды		
	<i>a</i>	<i>b</i>	сумма	каротин	ксантофиллы	сумма
Остролист 2747	9,50	6,2	15,7	1,4	2,0	3,4
Трапезонд 93	11,6	6,2	17,8	1,4	2,0	3,4
Мериланд 2703	13,7	6,5	20,2	1,6	2,2	3,8

При томлении происходит существенное снижение содержания пигментов. Степень разрушения хлорофилла находится в прямой зависимости от зрелости листьев. Так, за один и тот же срок томления (72 ч) в недозрелых листьях хлорофилл разрушается на 16—34 %, в технически зрелых — на 53—59, в пожелтевших на $\frac{1}{3}$ пластинки на растении — на 70—100 %. В листьях, пожелтевших на $\frac{2}{3}$ пластинки, хлорофилл разрушается полностью на вторые сутки томления.

Количество хлорофилла уменьшается в результате разрушения как хлорофилла *a*, так и хлорофилла *b*. В начальный период томления убыль их идет параллельно, к концу томления хлорофилл *b* разрушается быстрее.

Количество желтых пигментов при томлении также уменьшается, но в значительно меньшей степени: при полном разрушении хлорофилла — на 31—64 %, причем ксантофиллы разрушаются в большей мере, чем каротин.

Наличие зелени на листьях табака после сушки свидетельствует о неполном разрушении зеленых пигментов в результате уборки листьев в недостаточно зрелом состоянии или преждевременного прекращения томления.

С помощью бумажной хроматографии определен состав пигментов неферментированного табака, причем анализировали листья с различным содержанием остаточной зелени. Оказалось, что в листьях табака без зелени присутствует всего три пигмента: каротин, лутеин, виолаксантин и следы хлорофиллов *a* и *b*. По мере увеличения количества зелени на листьях табака состав пигментов и их количество изменяются. В табаке с наличием темной зелени по всей пластине листа насчитывалось по меньшей мере 12 пигментов, в частности каротин, феофитины *a* и *b*, лутеин, виолаксантин, хлорофиллы *a* и *b*, неоксантин, феофорбиды *a* и *b*, хлорофиллиды *a* и *b*.

В процессе ферментации табака хлорофиллы и хлорофиллиды полностью исчезают. В листьях табака, поступивших на ферментацию без зелени или со слабой зеленью, в конечном итоге удается обнаружить только три пигмента: каротин, лутеин и виолаксантин.

В табаке с большим содержанием зелени после ферментации кроме указанных пигментов обнаружены в больших количествах продукты разрушения хлорофиллов: феофитины *a* и *b*, а также феофорбиды *a* и *b*. Эти вещества имеют землисто-серую окраску и придают табачному сырью оливковый и бурый оттенки, которые до ферментации маскируются более яркими зелеными пигментами.

Таким образом, состав пигментов табака может служить индикатором соблюдения технологии уборки и послеуборочной обработки табака.

Глава 8. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СИГАРНОГО ТАБАКА, МАХОРКИ, СЕМЯН И СТЕБЛЯ

Сигарный табак

Производство сигар в нашей стране незначительно, в связи с чем заготовка сигарного табака в общем объеме табачного сырья очень мала. Но мировое потребление сигар находится на достаточно высоком уровне. Ознакомимся с особенностями этого типа табака. Сигарные табаки отличаются от сигаретных не только по своему сортовику, но и по технологии выращивания, уборки и последующей обработки. В результате табак приобретает специфические внешние и курительные свойства, характерные только для сигарного табака.

Первые сводные данные о содержании в сигарных табаках отдельных элементов приведены в монографии А. А. Шмука. Для этих табаков характерно низкое содержание водорастворимых углеводов (0,1—1 %) и высокое — никотина (до 4,8 %). В сигарных табаках обнаружено также много хлорогеновой кислоты (в некоторых случаях 4,5 %). Достаточно высок уровень и других органических кислот (табл. 21).

Сигарные табаки отличаются низким содержанием метилового спирта (от 0,012 до 0,14 %). Если в желтых табаках его количество может составлять более 0,6 %, то в сигарных табаках в силу глубоких биохимических изменений в период послеуборочной обработки основная часть метанола отщепляется и улетучивается. Причем это происходит преимущественно с метанолом, присоединенным сложноэфирной связью (пектин). Простые эфирные связи (лигнин) разрушаются в меньшей степени.

Средние данные по составу золы сигарных табаков представлены в табл. 22.

Таблица 21

Содержание органических кислот в табаке, % сухих веществ

Сортовик табака	Кислота		
	яблочная	лимонная	щавелевая
Гавана	3,50	5,32	2,08
Бразиль	3,56	6,00	3,05
Суматра	4,95	6,40	2,50
Вирджиния	6,20	2,81	1,80
Македонский	3,78	0,55	3,72
Босния	3,08	1,63	2,20

Таблица 22

Содержание компонентов золы в табаке, %

Содержание чистой золы	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
17,2 (в среднем)	29,1	3,2	36,0	7,0	2,0	4,7	6,0	5,8	6,7
23,0 (максимум)	52,7	11,1	54,3	15,7	13,1	10,4	12,4	32,4	17,6
8,5 (минимум)	11,4	0,0	18,1	0,7	Следы	1,2	1,8	0,3	0,4

Таблица 23

Химический состав сигарного и сигаретного табаков, % сухих веществ

Компонент	Сигарный табак	Сигаретный табак
Зола	14,0	12,0
Клетчатка	9,5	10,0
Пентозаны	3,0	2,0
Пектины	7,0	7,0
Смолообразные вещества	6,0	7,5
Таннины (полифенолы, фенолокислоты)	2,5	2,0
Щавелевая кислота	2,0	2,0
Азотсодержащие вещества (белки, аминокислоты, амиды, нитраты, аммиак, алкалоиды)	23,0	15,5
Углеводы (поли- и моносахариды, крахмал, декстрин)	1,0	28,0
Растворимые в эфире органические кислоты (лимонная, яблочная и др.)	10,0	11,0
Неидентифицированные углеводы и органические кислоты	7,0	8,0

Более современные сравнительные данные о химическом составе сигарного и сигаретного табаков приводятся в табл. 23. Они еще раз свидетельствуют о том, что основное различие между сигарным и сигаретным табаком наблюдается в отношении углеводов и азотсодержащих веществ, а для остальных компонентов не столь очевидно.

Махорка

Одним из видов курительной продукции является махорка *Nicotiana rustica*. Довольно широко распространенная ранее, эта культура постепенно теряет своих потребителей, в связи с чем производство махорки в нашей стране резко сократилось. Однако, на наш взгляд, хотя махорка и не в состоянии конкурировать по

курительным свойствам с табаком, в перспективе она может представить ценность в качестве технического продукта для извлечения никотина и других полезных веществ.

Состав махорки довольно подробно описан в трудах А. А. Шмука. По содержанию отдельных веществ махорка чем-то напоминает сигарный табак: в ней мало водорастворимых углеводов (0,5 — 1 %) и довольно значительны количества азотсодержащих веществ.

Махорка значительно богаче никотином, чем папиросные табачки. Имеются указания, что махорка накапливает никотин в гораздо большей степени в сухие годы, чем во влажные. Например, в махорке зеленой при относительной влажности почвы 30 % найдено 4,1 % никотина, а при влажности почвы 60 % — 2,9 %, в махорке черной — соответственно 5,28 и 3,54 % никотина. В отдельных случаях содержание никотина в махорке достигает 7 — 8 %. В табл. 24 приводятся сравнительные данные о содержании никотина в табаке и махорке, выращенных в идентичных условиях. Высокое содержание никотина позволяет использовать махорку для промышленного извлечения из нее этого вещества.

Махорка накапливает значительные количества общего азота и белков (табл. 25).

Особого внимания заслуживают органические кислоты махорки, которые долгое время служили источником получения лимонной кислоты. Содержание лимонной кислоты в махорке значительно выше, чем в табаке. Оно очень редко бывает ниже 5 % и составляет в среднем 7 — 8 %, поднимаясь в некоторых случаях до 18 %. Потенциальная способность махорки к накоплению органи-

Таблица 24

Содержание никотина в табаке и махорке, %

Удобрение	Сортотип табака Трапезонд	Сортотип махорки		
		Далем	Бразильская	Эрбазанта
Без удобрения	1,70	2,19	2,7	3,82
Компост	1,95	6,43	3,4	3,48
Компост и минеральные удобрения	2,32	8,32	3,4	5,22

Таблица 25

Содержание азота в махорке, %

Район возделывания	Общий азот	Белковый азот	Азот аминокислот
Воронежская обл.	4,09	16,37	0,365
Брянская обл.	3,47	13,56	0,778

ческих кислот очень велика: из махорки с 1 га можно получить более 300 кг лимонной кислоты. На этот процесс оказывают влияние многие факторы, связанные и с агротехникой, и с послеуборочной обработкой. Резкое накопление лимонной кислоты происходит, например, при воздушной сушке. Однако при увеличении длительности томления содержание лимонной кислоты снижается.

Значительный интерес представляет вопрос о соответствии между накоплением лимонной кислоты и никотина, поскольку махорка в свое время служила источником получения обоих этих продуктов. Обработка экспериментальных данных с помощью методов математической статистики показала весьма слабую корреляцию между накоплением этих веществ: $r = +0,22$. Это говорит о том, что образование лимонной кислоты и никотина в махорке осуществляется двумя самостоятельными и независимыми друг от друга путями.

Смоляной комплекс махорки является наименее изученной частью. Некоторые отрывочные данные говорят о том, что общее содержание смолы в махорке сопоставимо с содержанием смолы в табаке. Например, в махорке, возделываемой в Черниговской области, смолы содержалось 4,24 %, в Воронежской — 6,76 %.

Анализируя состав смолы, экстрагируемой ацетоном из махорки, А.А. Шмук обнаружил в ней те же группы веществ, что и в смоле табака (% содержания смолы): углеводороды — 3,34, резены — 51,1, жирные кислоты — 14,63, окси- и фенолокислоты — 15,24, эфиры — следы, неидентифицированные вещества — 2,85, потери при разделении — 12,85.

В других исследованиях махорочная смола извлекалась бензолом. Из промытой и очищенной смолы были выделены фракции углеводородов, резенов, смоляных кислот, фенолов, эфиров, спиртов (табл. 26).

Каждая из показанных в табл. 26 фракций была, в свою очередь, разделена на группы веществ, но отдельные компоненты идентифицированы не были.

Таблица 26

Общий состав махорочной смолы

Фракция	Содержание в 150 г смолы, г	% содержания смолы
Растворимая в холодном спирте (кислоты, резены, эфиры и фенолы)	108,00	72,00
Растворимая в горячем спирте (углеводороды)	37,60	25,06
Нерастворимая в спирте (растворимая в эфире)	4,76	3,17

По сравнению с табаком эфирное масло в махорке находится в следовых количествах.

Содержание золы в махорке очень близко к этому показателю в папиросных табаках (табл. 27).

А.А. Шмук указывал, что содержание серы в различных образцах махорки находится в пределах 0,4—1,3 %, причем преобладающей формой является минеральная сера.

Определенный интерес представляют данные о химическом составе махорки (табл. 28) разных биологических сортов. Они подтверждают характерные особенности махорки, о которых говорилось выше.

Таблица 27

Состав золы махорки, %

Зольные элементы	Сорт махорки	
	высший	низший
Сырая зола	15,7—21,4	17,3—24,0
Чистая зола	13,7—19,4	14,3—20,3
SiO ₂	0,5—2,7	0,6—3,4
Fe ₂ O ₃	0,2—1,8	0,7—1,9
CaO	4,7—8,3	4,8—7,6
MgO	0,5—1,7	0,4—1,6
SO ₃	1,2—3,0	1,3—24,0

Таблица 28

Химический состав махорки, %

Группа веществ	Сорт махорки		
	Воронежская 2	Пехлец 39/34	Высокорослая зеленая
Редуцирующие вещества	1,20	1,8	1,70
Водорастворимые углеводы	Нет	Следы	Нет
Крахмал	»	Нет	»
Пектиновые вещества	2,10	2,90	2,40
Никотин	4,90	4,90	5,70
Свободные основания	0,70	1,00	1,10
Общий азот	4,60	4,10	4,50
Белковый азот	2,70	2,10	2,00
Аммиак	0,79	0,76	0,71
Аминокислоты	0,33	0,23	0,16
Органические кислоты	15,90	24,40	21,60
Лимонная кислота	10,10	5,70	5,80

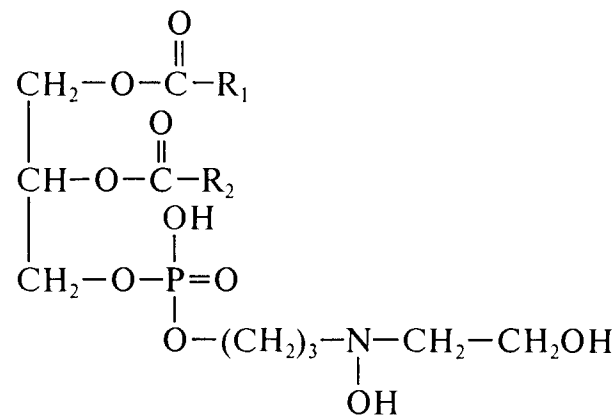
В случаях, когда при выращивании табака не производится вершкование (удаление соцветий), табачные растения продуцируют значительное количество семян (200—500 кг/га), которые в настоящее время не используются, хотя этот продукт является ценным техническим сырьем.

Табачные семена имеют исключительно малые размеры (мм): длина — 0,7, ширина — 0,5, толщина — 0,14. Абсолютная масса 1000 семян составляет 0,06—0,08 г. По систематизированным данным, в состав табачных семян входят главным образом жиры и белки, а также некоторое количество углеводов (сахароза). В табл. 29 показан химический состав семян некоторых сортов табака.

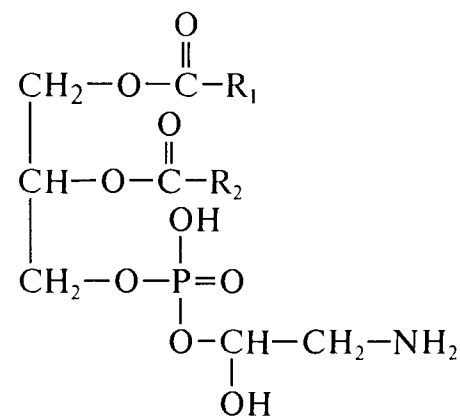
Имеются указания, что содержание масла в табачных семенах может достигать 48 %. Выделенное экстракцией, оно имеет горьковатый вкус, исчезающий после нейтрализации свободных кислот едким натром и отделения полученных мыл. По физическим свойствам масло семян табака является типичным полувывсыхающим маслом. В его состав входит около 10 % глицерина, 9,6 % пальмитиновой кислоты, 21,7 % олеиновой, 60 % линолевой и 1,2 % неомыляемых веществ. Линоленовая кислота отсутствует. Обнаружено небольшое количество соединений с оксигруппами. Алкалоиды в масле не найдены.

Опытным путем показано, что масло семян табака (и махорки) может использоваться в качестве технического полувывсыхающего масла (в живописи, при производстве лаков и др.). После соответствующей очистки возможно его применение в качестве пищевого продукта, а также для производства мыла.

При изучении белковых веществ было установлено, что обезжиренные семена содержат 7,8 % альбумина, 8,5 % глобулина и 2,75 % глютеина. Кроме того, А.А. Шмук выделил 3—4 % фитина, около 0,5 % фосфатидов, содержащих 3,5—3,6 % фосфора. На долю лецитина приходится 50—60 %. Кроме лецитина в составе фосфатидов найден кефалин:



лецитин



кефалин

R₁ и R₂ — высшие жирные кислоты

Химический состав семян табака, %

Сортотип табака	Гигроскопическая вода	Сумма углеводов	Азот		Белок	Жир	Зола
			общий	белковый			
Американ	7,94	3,77	4,47	3,98	24,9	39,6	3,79
Трапезонд	6,90	3,97	4,33	3,96	26,8	36,4	2,92
Дюбек	7,85	3,77	4,46	4,22	26,4	38,2	3,72

Высокое содержание в табачных семенах кальциевой и магниевой солей фитина делает целесообразным получение его из этого продукта. Все вышесказанное говорит о необходимости использования табачных семян для технических и пищевых целей.

Стебли табака и махорки

После уборки табака остается огромная масса (равнозначная массе убранного табака) стеблей, которые пока не нашли практического применения.

Никотин распределяется в табачном растении неравномерно. Стебель значительно беднее никотином, чем листья. А.А. Шмук приводит следующие данные по содержанию никотина в различных частях стебля разных сортов табака (%): верхняя — 0,07—0,17, средняя — 0,08—0,2, нижняя — 0,04—0,15.

Анализ этих данных выявляет тенденцию к некоторому увеличению содержания никотина в верхних частях стебля.

По другим литературным источникам, в стеблях табака содержится от 0,208 до 0,625 % никотина, тогда как в корнях его уровень достигает 0,69 %. В стеблях сигарного табака больше никотина, чем в стеблях желтого табака (более 0,55 %). Что касается стеблей махорочного растения, то в некоторых образцах обнаружено от 0,88 до 1,3 % никотина. По этому признаку стебли махорки резко отличаются от стеблей табака.

Состав минеральных веществ стеблей тот же, что и листьев табака. Но если в молодых стеблях содержание золы почти одинаково с содержанием ее в листьях, то впоследствии это равенство нарушается, и стебли зрелого растения содержат не более 1/3—1/4 количества золы в листьях. Об этом свидетельствуют, например, сравнительные данные, приведенные в табл. 30.

Стебель молодого табачного растения накапливает 0,614 % нитратного азота, но в период цветения содержание этой формы азота снижается до 0,27 %.

Особенно значительно в табачных и махорочных стеблях содержание клетчатки и пентозанов. Если в табачных листьях количество клетчатки составляет 8—10 %, то в стеблях ее намного больше (табл. 31).

Таблица 30

Состав чистой золы различных частей растения, %

Часть растения	Доля чистой золы, %	SiO ₂	Cl	SO ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Стебель	4,54	0,50	2,94	3,84	2,53	1,18	22,71	9,70	54,59	4,26
Листья	10,01	1,55	2,66	5,34	7,17	0,63	28,66	10,98	42,46	2,46
Пасынков										

Таблица 31

Содержание клетчатки и пентозанов в стебле табака и махорки, %

Сорт табака и махорки	Клетчатка	Пентозаны
Аркадия 92	34,91	18,71
Дюбек 44	26,48	22,44
Тык-Кулак 235	31,16	17,04
Самсун 57	31,90	17,82
Американ 48	36,16	20,02
Трапезонд 93	32,95	18,50
Бакун зеленый (махорка)	32,54	19,11
Зеленый высокорослый (махорка)	34,61	22,55

Таблица 32

Химический состав стеблей табака, %

Показатель	Образец стебля	
	1-й	2-й
Клетчатка	40,39	37,50
Пентозаны	21,33	21,22
Лигнин	20,15	18,43
Бензиноспиртовой экстракт	14,46	10,23
Углеводы в водной вытяжке	2,63	2,63
Общее количество углеводов (в пересчете на глюкозу)	56,80	55,31
Зола	6,14	4,18

Г. А. Коржениовский приводит более подробные данные о химическом составе двух образцов табачного стебля (табл. 32).

Средние значения химического состава стебля американских табаков приведены ниже, %:

Общий азот	1,03
Белковый азот	0,59
α-Аминный азот	0,06
Никотин	0,37
Редуцирующие сахара	4,36
Сумма сахаров	6,13
Вещества, экстрагируемые петролейным эфиром	0,91
pH водной вытяжки	4,98
Чистая зола	4,49

Анализ данных о химическом составе табачного стебля показывает, что использование его должно основываться прежде всего на большом количестве клетчатки, содержащейся в этом продукте. В свое время А. А. Шмук предлагал использовать стебель для получения бумаги. Кроме того, сейчас экспериментально доказана возможность получения из стебля после соответствующей химической и механической обработки волокон, пригодных для использования в производстве восстановленного табака.

Глава 9. ПРОЦЕСС СГОРАНИЯ ТАБАКА

В своих трудах академик А. А. Шмук неоднократно указывал, что табачный дым должен стать главным объектом изучения. Решение многих крупнейших вопросов табачной технологии немыслимо без изучения физико-химических свойств дыма. Исследования в этом направлении начались давно, однако их результативность была низкой и полученные данные представляют в большинстве своем исторический интерес. Это обусловлено тем, что состав дыма чрезвычайно сложен и зависит от условий курения, методов улавливания и анализа дыма, которые были далеки от совершенства.

Информация о составе и свойствах табачного дыма, обладающая научной достоверностью, появилась, по существу, лишь в конце 1950-х годов, когда были разработаны современные устройства для прокуривания сигарет и улавливания дыма, а также широко использованы хроматографические и другие точные методы химического анализа дыма.

Образование дыма при сгорании

Зона горения имеет форму конуса, основание которого примерно соответствует диаметру сигареты. Высота тлеющего конуса зависит от поступающего для сгорания воздуха за единицу времени: при затяжке она увеличивается, во время паузы уменьшается.

В зоне горения температура достигает 900 °С, и количества поступающего кислорода оказывается недостаточно для полного сго-

рания табака. Непосредственно в зоне горения образуются в основном низкомолекулярные продукты типа CO_2 и H_2O .

За зоной горения находится зона тления, где с помощью сухой дистилляции высококипящие вещества табака попадают в струй воздуха. Таким образом, в зоне горения дым не возникает, его образование возможно только в зоне тления. В этой же зоне в результате пиросинтеза образуется значительная часть высокомолекулярных веществ, которые в табаке отсутствуют. Продукты дистилляции и пиросинтеза быстро конденсируются в виде маленьких аэрозольных частиц в чрезвычайно небольшой (доли миллиметра) области за зоной тления. Центрами образования таких частиц служат различного рода пылинки, заряженные вещества, свободные радикалы и т. п. Часть веществ, отличающихся низкой упругостью паров, концентрируется в аэрозольных частицах, а пары летучих соединений и истинные газы окружают эти частицы, создавая газовую фазу дыма.

Получение табачного дыма в лабораторных условиях. Для исследования физико-химических свойств табачного дыма используются устройства, моделирующие поведение среднего курильщика. Естественное курение характеризуется следующими показателями:

объем затяжки — количество воздуха, проходящего через сигарету (зона горения и рубашка) в течение затяжки, мл;

время затяжки — время, требуемое для осуществления процесса затяжки, с;

время паузы — интервал между затяжками, с;

профиль затяжки — динамика поступления просасываемого воздуха во время затяжки;

характер курения — «открытое» или «закрытое» тление, что зависит от того, контактирует или не контактирует мундштук с атмосферным воздухом;

длина окурка, мм.

В соответствии с этими показателями режимы естественного курения были довольно подробно изучены на примере сигарет. Проводилось тайное и открытое наблюдение за особенностями потребления сигарет курильщиками в самых различных условиях. Индивидуальные особенности курильщиков в значительной степени различаются, и для получения данных, отражающих усредненные режимы курения, потребовалась соответствующая обработка большого числа наблюдений по различным показателям. В результате были найдены следующие средние режимы естественного курения сигарет: объем затяжки — 35 мл, время затяжки — 2 с, пауза — 58 с, профиль затяжки — прямоугольный, характер курения — «открытое» и «закрытое» тление, длина окурка 23 мм у сигарет без фильтра и 8 мм плюс длина фильтра у сигарет с фильтром.

Строгое соблюдение указанных выше режимов курения является необходимым условием получения достоверных результатов

при изучении состава табачного дыма. Для создания стандартных точно воспроизводимых режимов курения в лабораториях используются устройства самых различных конструкций. Они позволяют одновременно выкуривать от 1 до 30 сигарет, работают в полу- или автоматическом режиме, обеспечивают улавливание различных частей дыма, основанное на различных принципах.

Выделение дыма с помощью ударного эффекта. Принцип выделения дыма заключается в удерживании аэрозольных частиц (твёрдой жидкой фазы), которые во время прохождения ловушки (рис. 5, а) сталкиваются либо с каким-то препятствием, либо с волокнами фильтра, либо друг с другом. При этом частицы теряют свою энергию и осаждаются. Среди ловушек, действие которых основано на этом принципе, наибольшее распространение получил кембриджский фильтр, изготавливаемый из стеклянных волокон с добавлением 5 % связующего материала акрилового типа. Такой фильтр способен уловить 99,9 % аэрозольных частиц диаметром 0,3 мкм. В ловушках его применяют в форме дисков. К недостаткам работы фильтра следует отнести необратимую адсорбцию некоторых компонентов дыма, невозможность их извлечения для последующего анализа.

Электростатическое осаждение дыма. Принцип электростатического осаждения дыма заключается в следующем. Табачный дым поступает в стеклянную трубку (рис. 5, б), внутри которой находит-

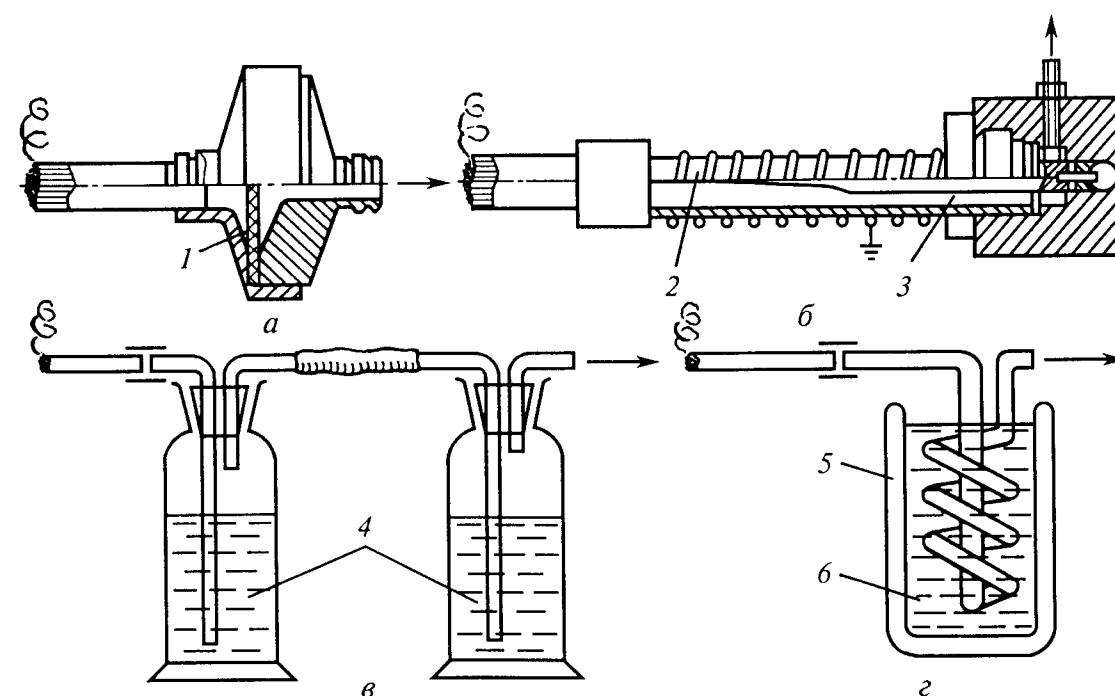


Рис. 5. Схемы ловушек для табачного дыма, действие которых основано на различных принципах:

а — выделение дыма с помощью ударного эффекта; б — электростатическое осаждение дыма; в — улавливание компонентов в растворитель; г — выделение дыма с помощью осаждения; 1 — аэрозольный фильтр; 2 — стеклянная трубка; 3 — металлический электрод — игла; 4 — растворитель или реагент; 5 — сосуд Дьюара; 6 — охлаждающий агент

ся металлическая игла, на которую подается напряжение 15—25 кВ. Сверху на ловушке имеется заземленная металлическая спираль. В ловушке создается электростатическое поле, аэрозольные частицы заряжаются и осаждаются на внутренней поверхности стеклянной трубки.

Улавливание компонентов дыма в растворитель. Для улавливания дыма служат барботеры (рис. 5, в), заполненные органическим растворителем, который удерживает большинство компонентов дыма, или раствором соответствующего реагента, выделяющим анализируемый класс соединений.

Выделение дыма с помощью охлаждения. Этот принцип основан на использовании ловушек типа змеевиков или барботеров (рис. 5, г). Для охлаждения служат лед, твердый диоксид углерода, жидкий воздух. Ловушки пригодны для улавливания компонентов газовой и твердожидкой фаз.

Использование комбинированных ловушек. В ряде случаев находят применение ловушки, конструкция и принцип действия которых основаны на использовании сразу нескольких описанных элементов.

Прокуривание сигарет. В настоящее время в лабораторной практике используют курительные машины самых различных конструкций и производительности. Но обычно они включают в себя держатель для сигарет, ловушку для дыма и устройство для создания разрежения. Держатели для сигарет должны обеспечивать такую степень герметизации, чтобы во время затяжки не происходило подсоса воздуха. Обычно это достигается с помощью эластичной резиновой мембраны, предупреждающей деформацию мундштука.

Заданный поток воздуха через сигарету обеспечивается путем подсоединения либо вакуумного насоса (скорость воздуха контролируется ротаметром), либо поршня, возвратно-поступательное движение которого предусматривает затяжку и выхлоп (рис. 6). Изменение направления потока дыма и соблюдение режимов курения в определенные промежутки времени осуществляются с помощью электромагнитных клапанов или механическим путем.

Для получения стабильных и достоверных результатов сигареты перед прокуриванием должны быть специально подготовлены. В течение 48 ч их выдерживают при температуре 21 °С и относительной влажности воздуха 60 %; сортируют по массе (средняя масса сигарет ± 20 мг); подбирают по сопротивлению затяжке H (± 4 % среднего значения сопротивления затяжке). Для определения последнего показателя обычно используют приборы, измеряющие падение давления на конце сигареты при просасывании через нее воздуха со скоростью 17,5 мл/с (рис. 7). Диаметр поршня и скорость его движения подбирают так, чтобы через отверстие в диафрагме цилиндра выталкивалось или засасывалось 17,5 мл воздуха в секунду.

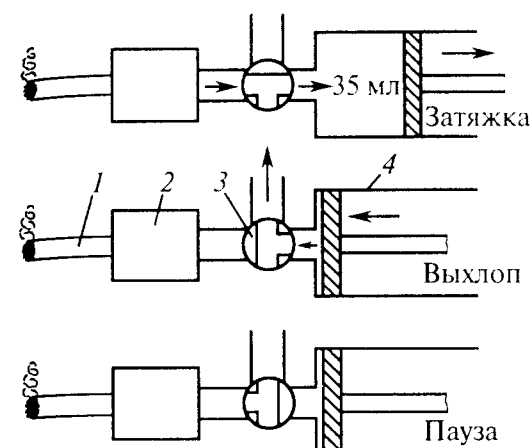


Рис. 6. Принцип устройства курительной машины поршневого типа:

1 — сигарета; 2 — ловушка; 3 — переключатель потоков; 4 — поршень

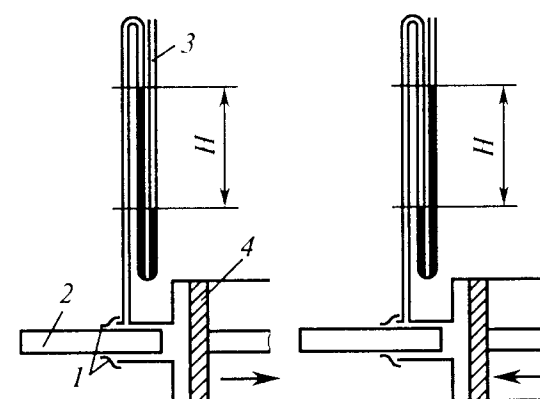


Рис. 7. Схема прибора для измерения сопротивления затяжке курительных изделий и фильтров:

1 — эластичная диафрагма; 2 — сигарета; 3 — водяной манометр; 4 — поршень

Испытуемые образцы курительных изделий поочередно устанавливают в отверстие эластичной диафрагмы и по шкале манометра фиксируют избыточное давление или разрежение в полости цилиндра — эти показатели и характеризуют сопротивление затяжке H .

Физико-химические свойства табачного дыма

Температура в зоне горения табака. Точность определения температуры тем выше, чем меньше диаметр термопары. Измерения, выполненные с помощью термопары диаметром 0,05 мм, показали, что температура в зоне горения находится в пределах 850—900 °С, причем сортотип табака, его влажность и объем затяжки не оказывают заметного влияния. Характерно, что в зоне горения папирос и сигарет достигается практически одна и та же температура. В период паузы, когда прекращается протягивание воздуха через сигарету, температура в зоне горения снижается примерно на 50 °С.

Размеры и число аэрозольных частиц дыма. Под электронным микроскопом можно видеть, что табачный аэрозоль состоит из мельчайших частиц шаровидной формы. Определение диаметра этих частиц и построение полигона распределения частиц по размерам связаны с большими методическими трудностями.

Для получения данных, представленных на рис. 8, была использована следующая методика. Сигаретный дым разбавляли воздухом примерно в 300 раз и в центробежном поле разделяли его по диаметру частиц. Одновременно подсчитывали их число. В 1 мл дыма от различных табачных изделий число частиц колебалось от $3,01 \cdot 10^9$ до $3,25 \cdot 10^9$. Средний диаметр их составлял 0,23 мкм.

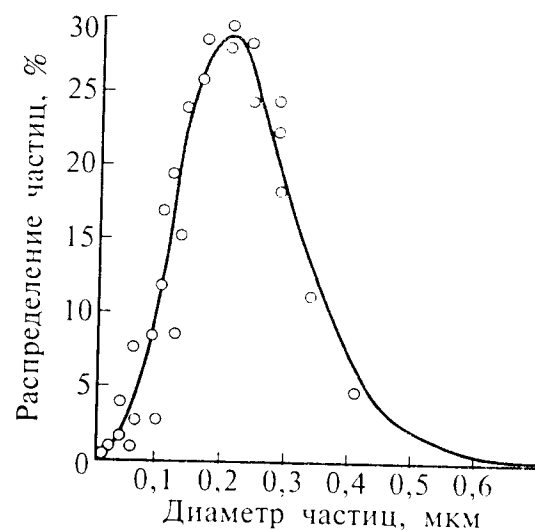


Рис. 8. Зависимость распределения аэрозольных частиц дыма от их диаметра

Электрический заряд аэрозольных частиц дыма. Табачный дым состоит из трех типов аэрозольных частиц: нейтральных, с положительным и отрицательным зарядом. В научной литературе приводятся несовпадающие и даже противоречивые результаты подсчета числа частиц с различными электрическими свойствами. Так, Холмес (1959) указывает, что в целом табачный аэрозоль нейтрален: до 40 % частиц имеют положительный заряд и около 30 % — отрицательный. Большинство заряженных частиц несут от 1 до 10 элементарных зарядов. Норман (1965) также показал, что дым в целом нейтрален, но число незаряженных частиц составляет 44,6 %, что значительно больше, чем установил Холмес. Почти 48 % заряженных частиц имели всего по одному элементарному заряду.

По мнению Аплеяра (1962), в зависимости от свойств табака можно получить дым с частицами, несущими только положительный или только отрицательный заряд или вообще не имеющими заряда. И, наконец, Эркслебен (1966) считает, что число заряженных аэрозольных частиц не превышает 3%, причем по мере уменьшения длины окурка полярность общего заряда меняется по синусоиде.

Такие разноречивые данные свидетельствуют, по-видимому, о несовершенстве методики определения заряда частиц и необходимости дальнейших исследований в этой области.

pH табачного дыма. В свое время А. А. Шмук установил, что дым желтых табаков обладает кислой реакцией, черных — щелочной.

Методы определения pH табачного дыма основаны на том, что дым предварительно улавливают либо в раствор, либо на фильтре (с последующим вымыванием компонентов), а затем проводят определение обычным способом. Принципиально новая методика, заслуживающая внимания, разработана американскими учеными: электроды непосредственно помещают в аэрозоль табачно-

Анализ дыма различных табаков показал, что средний диаметр аэрозольных частиц составляет 0,20—0,22 мкм и очень мало зависит от влажности и массы табака в сигарете, объема и номера затяжки от начала курения.

Число частиц в 1 мл дыма практически не связано с объемом затяжки, но закономерно повышается по мере увеличения номера затяжки с $2,24 \cdot 10^9$ до $4,31 \cdot 10^9$ и уменьшается при увеличении массы табака в сигаретах. При увеличении влажности табака от 3,6 до 20,4 % число частиц уменьшается с $4,66 \cdot 10^9$ до $1,65 \cdot 10^9$.

го дыма и измеряют pH от затяжки к затяжке. pH дыма разных образцов сигарет колеблется от 5,66 до 7,76.

Струи табачного дыма

В организм курильщика попадает не весь образующийся при сгорании табака дым. Значительная его часть рассеивается в окружающей атмосфере. Выяснение существа этих процессов представляет практический интерес с точки зрения направленного регулирования выхода табачного дыма. Образование и направление струй дыма показаны на рис. 9. Рассмотрим их несколько подробнее.

Главная струя H формируется из дыма, который покидает конец мундштука во время затяжки. Только этот дым попадает при нормальном курении в организм человека и улавливается также в ловушках курительных машин.

Струи горения G_z и G_p представляют собой дым, который рассеивается в атмосфере от зажженного конца сигареты во время затяжки и паузы. Их легко наблюдать визуально.

Струя тления G возникает во время паузы и является причиной расхождения аналитических данных между «открытым» и «закрытым» курением. Экспериментально установлено, что с уменьшением длины окурка увеличиваются объем и скорость потока тления. Чем больше сопротивление сигареты, тем меньше становится G . Наличие фильтра резко снижает образование этой струи.

Особый интерес представляет струя эффузии D_z . Во время затяжки воздух попадает внутрь сигареты не только через зону горения, но и через поры сигаретной бумаги. Одновременно в направлении, прямо противоположном движению воздуха, через поры улетучиваются некоторые компоненты из главной струи дыма. По-видимому, в основе этого явления лежит броуновское движение молекул и частиц.

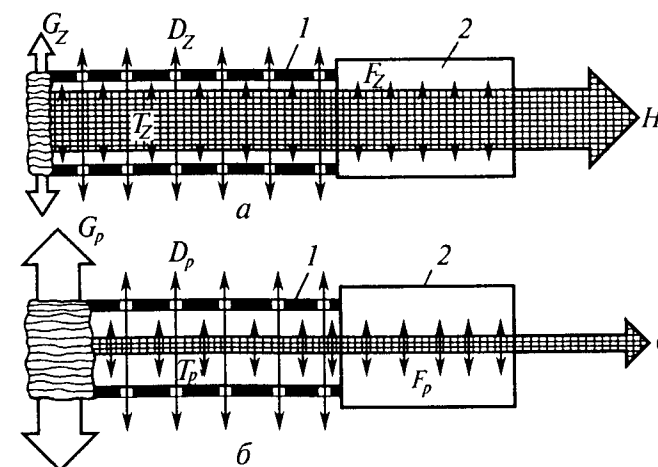


Рис. 9. Формирование струй табачного дыма во время затяжки (а) и паузы (б):

1 — сигарета; 2 — фильтр

В некоторых работах возможность потери CO , CH_4 , H_2 через поры сигаретной бумаги во время затяжки была показана косвенным путем. Прямым путем это явление доказано экспериментально в лаборатории химии НИИ табака и махорки. На рис. 10 показана схема одного из устройств, использовавшихся в эксперименте.

Сигарету выкуривали при непрерывной затяжке. Одновременно в камере создавали слабый поток воздуха, который уносил компоненты струи эффузии в барботеры, позволяющие улавливать карбонильные соединения, HCN и другие компоненты. Все эти вещества были обнаружены в ловушках, что и подтверждает наличие струи эффузии D_Z .

Процессы, связанные с образованием диффузионной струи D_p , изучены мало. В общем, улетучивание дыма через поры сигаретной бумаги во время паузы вполне возможно теоретически и было подтверждено экспериментально.

Ту часть дыма, которая улетучивается в атмосферу, называют побочной струей N :

$$N = G_p + G_Z + D_p + D_Z + G \text{ (при закрытом курении } G = 0).$$

В балансе общего табачного дыма необходимо учитывать дым, задержанный на табачном штранге T и фильтре F . Строго говоря, следует различать особенность осаждения дыма при затяжке и во время паузы, поскольку количество и состав дыма в этих случаях меняются вследствие дистилляции и редистилляции. Однако до сих пор не удалось количественно определить дым, удерживаемый во время затяжки T_Z и F_Z и во время паузы T_p и F_p . Поэтому целесообразно этот осадок дыма выделить в самостоятельную часть всего дыма сигареты наряду с главной и побочной струями. Тогда общий выход дыма при сгорании сигареты

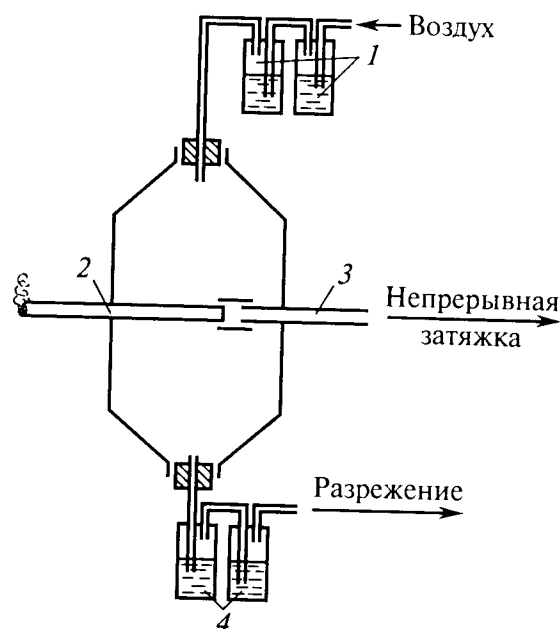


Рис. 10. Схема устройства для улавливания струи эффузии:

1 — барботеры для очистки воздуха; 2 — сигарета; 3 — трубка (стеклянная или металлическая); 4 — барботеры для улавливания анализируемых веществ

Поэтому целесообразно этот осадок дыма выделить в самостоятельную часть всего дыма сигареты наряду с главной и побочной струями. Тогда общий выход дыма при сгорании сигареты

$$R = H + T + F + N \text{ (для сигарет без фильтра } F = 0).$$

Направленное изменение состава главной струи может происходить в результате перераспределения струй при $R = \text{const}$ и изменения общего выхода дыма при $R \neq \text{const}$.

Глава 10. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТАБАЧНОГО ДЫМА

Основной интерес представляет химический состав главной струи табачного дыма H , поскольку она определяет качество курительного изделия.

Общий состав струи H характеризуют данные табл. 33.

Таблица 33

Состав главной струи табачного дыма

Компонент	Содержание	
	мг/сиг.	%
Воздух	289,8	57,9
Избыточный азот	74,4	15,5
Газовая фаза	97,8	19,6
Твердожидкая фаза	40,6	8,2

Состав основных частей твердожидкой и газовой фаз показан на рис. 11. При анализе табачного дыма особое внимание уделяют

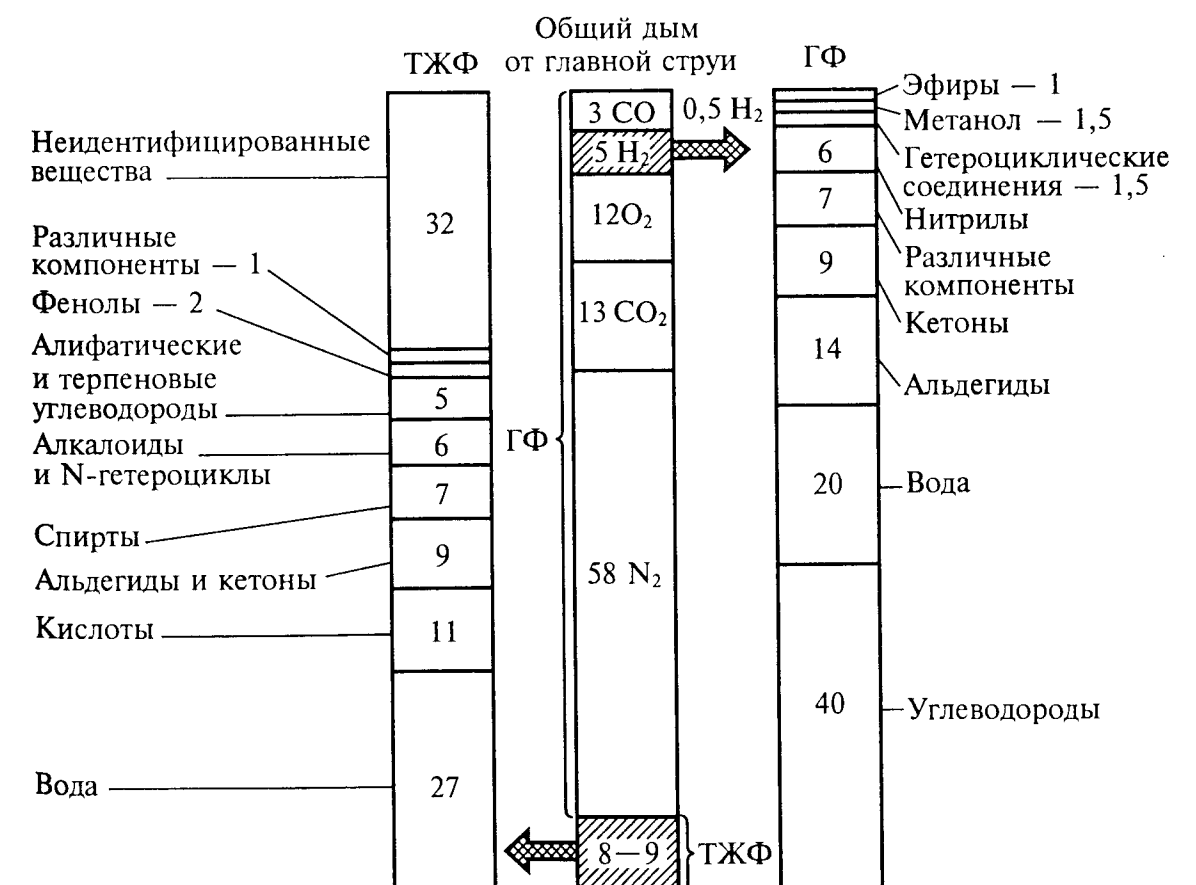


Рис. 11. Материальный баланс частей твердожидкой (ТЖФ) и газовой (ГФ) фаз табачного дыма (мас. %)

определению общего содержания твердой фазы, особенно ее безводной части — сухому конденсату. Для определения воды в конденсате разработано несколько методов. Наиболее широко применяют метод Фишера, инфракрасную спектроскопию и газовую хроматографию. Заслуживает также внимания быстрый спектрофотометрический метод определения сухой части конденсата при $\lambda = 420$ нм после растворения в ацетоне (вместе с фильтром АФА), разработанный в лаборатории химии ВИТИМа.

Химический состав главной струи табачного дыма чрезвычайно сложен и насчитывает множество компонентов. Значительную часть их удалось изучить с помощью современных методов.

Алкалоиды и другие азотистые вещества

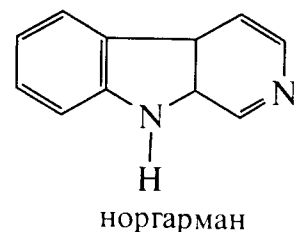
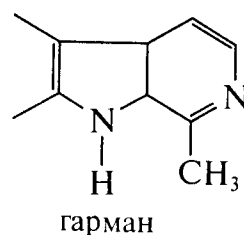
Поскольку алкалоиды табака и прежде всего никотин обуславливают физиологическое действие табачного дыма, эта группа веществ изучалась наиболее тщательно.

Для определения содержания никотина и других алкалоидов в дыме хорошие результаты дает спектрофотометрический метод, который используют и при исследовании табака. Отличие состоит лишь в том, что при анализе дыма имеется дополнительная операция: конденсат предварительно подкисляют и проводят отгонку с паром летучих неалкалоидных веществ, после чего остаток в отгонной колбе подщелачивают и проводят вторую отгонку. В полученном дистилляте обычным спектрофотометрическим методом определяют сумму алкалоидов. Поскольку никотин является преобладающим алкалоидом (более 95 %) среди других веществ этого класса, все данные пересчитывают на него.

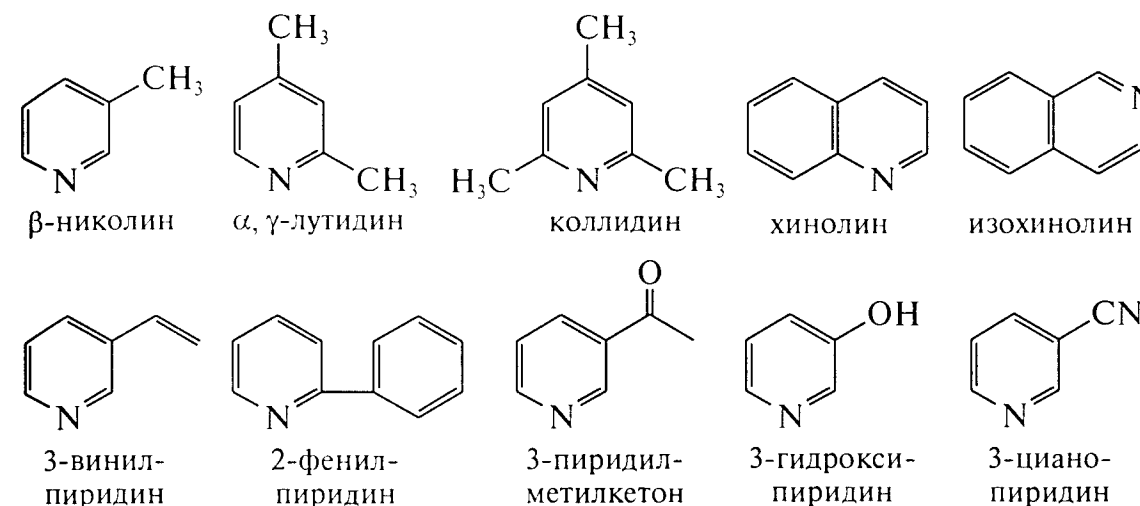
Наряду с методами определения суммарного содержания алкалоидов дыма разработаны методы определения норникотина после предварительного удаления этого алкалоида в виде нитрозопроизводного, а также пиридина в присутствии большого количества никотина. Для этого используют реакцию окрашивания пиридина с хлорцианом и барбитуровой кислотой.

Наиболее широко для изучения состава алкалоидов и других оснований табачного дыма применяют газовую хроматографию.

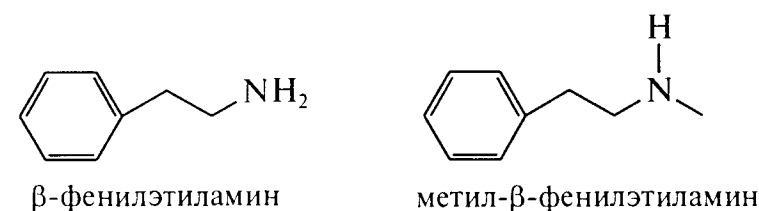
В табачном дыме обнаружены все алкалоиды, которые присутствуют в табаке. Кроме того, удалось открыть два новых алкалоида (гарман и норгарман):



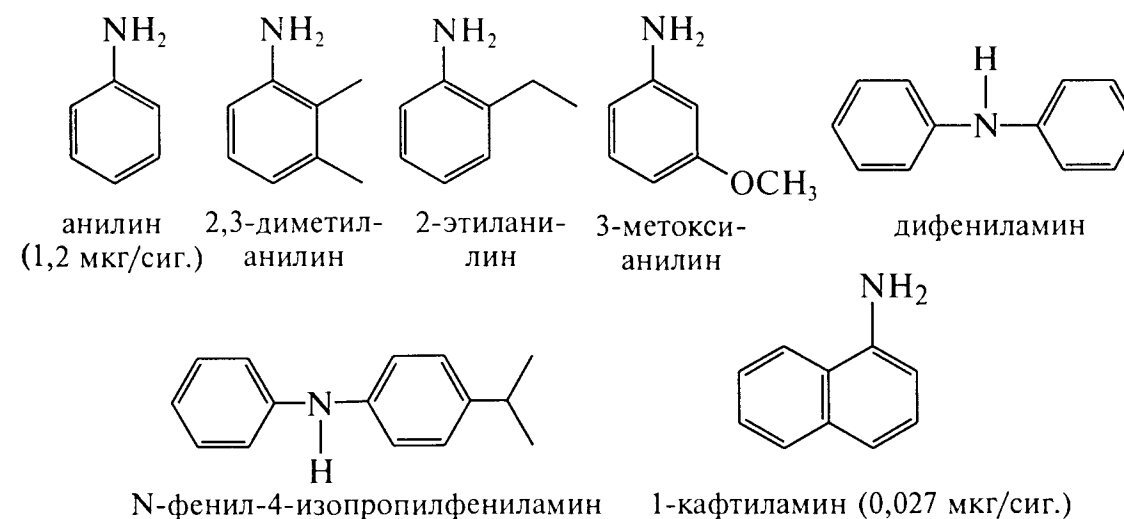
Наряду с алкалоидами в конденсате обнаружено множество различных производных пиридина: пикколины, лутидины, коллидин, хинолин, изохинолин, производные пиридина с карбонильной группой и др., например:

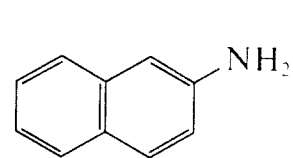


Значительное число работ было посвящено изучению аминов в дыме. Наряду с аммиаком (61—108 мкг/сиг.) удалось обнаружить многие первичные, вторичные и третичные алифатические амины, в том числе (мкг/сиг.) метиламин — 22,3, диметиламин — 11,2, этиламин — 11,2, метилэтиламин — 22,2, диэтиламин — 0,3, бутиламин — 3,3, изобутиламин — 3, изопентиламин — 4,5, а также β-фенилэтиламин — 4,5 и метил-β-фенилэтиламин — 0,6.

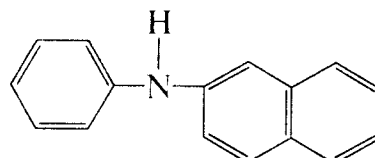


В табачном дыме обнаружено около 20 ароматических аминов, в частности следующие:



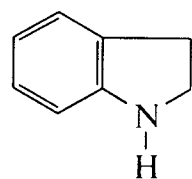


2-нафтиламин (0,021 мкг/сиг.)

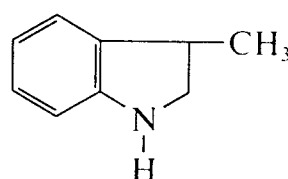


N-фенил-2-нафтиламин

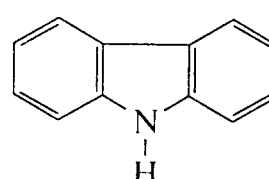
Определенный интерес представляют азотистые гетероциклические соединения (индол, скатол, карбазол) и их производные:



индол



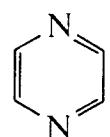
скатол



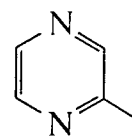
карбазол

Эти вещества обладают интенсивным запахом. Содержание индола в дыме от одной сигареты достигает 14 мкг, скатола — 14, карбазола — 2 мкг.

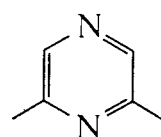
Заслуживает внимания присутствие в дыме азотсодержащих веществ, относящихся к пиразинам. Эта группа насчитывает около 20 компонентов, в том числе



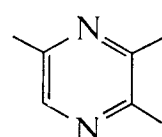
пиразин



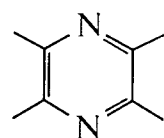
метил-пиразин



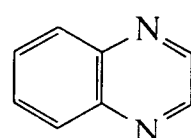
2,6-диметил-пиразин



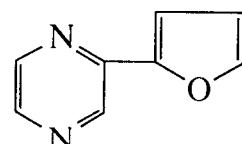
триметил-пиразин



тетраметил-пиразин



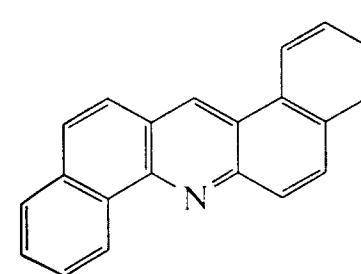
хиноксалин



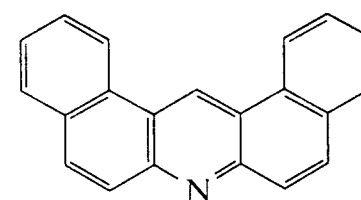
2-фурилпиразин

В табачном дыме найдены также представители нитросоединений (нг/сиг.): нитробензол — 25,3; 2-нитротолуол — 21,4; 3-нитротолуол — 10,4 и другие вещества этого класса. В гораздо больших количествах в дыме присутствуют первичные и вторичные нитроалканы (мкг/сиг.): нитрометан — 0,53; нитроэтан — 1,1; 2-нитропропан — 1,1; 1-нитропропан — 0,73; 1-нитро-*n*-бутан — 0,71; 1-нитро-*n*-пентан — 0,22.

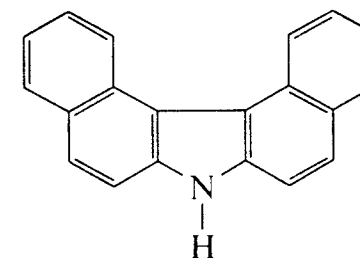
Среди слабых оснований, обнаруженных в конденсате табачного дыма, идентифицированы пиперидин, пирролидин, 2-метилпирролидин и др. В монографии Виндера и Хофманна (1967) указывается на присутствие в дыме полициклических азотсодержащих веществ:



1,2,5,6-добензакридин
(0,01 мкг/100 сиг.)

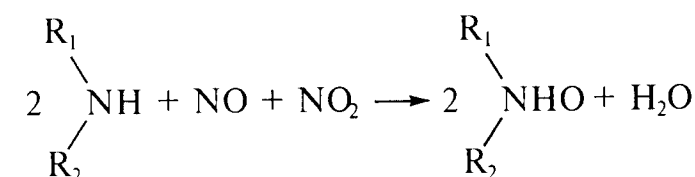


1,2,7,8-добензакридин
(0,27—1 мкг/100 сиг.)



3,4,5,6-добензкарбазол
(0,07 мкг/100 сиг.)

В последнее время внимание исследователей привлекают нитрозосоединения, обладающие высокой канцерогенной активностью. Они образуются в дыме при взаимодействии вторичных аминов с оксидами азота:



Среди этих веществ идентифицированы *N*-нитрозодиметиламин и *N*-нитропирролидин (0,004 мкг/сиг.), *N*-нитрозометил-*n*-бутиламин (0,04 мкг/сиг.), *N*-нитрозодиэтиламин и *N*-нитропиперидин.

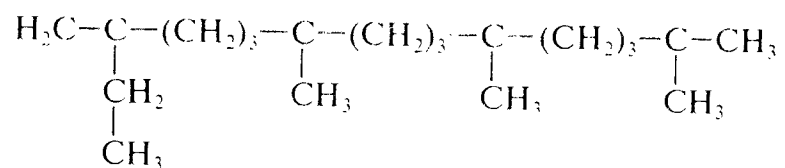
Из азотсодержащих веществ в табачном дыме обнаружены также амид никотиновой кислоты, метилнитрат CH_3ONO , метилизоцианат CH_3NCO , а, кроме того, значительные количества нитрилов (мкг/сиг.): ацетонитрил C_2H_5CN — 140, акрилонитрил $CH_2=CHCN$ — 10, изобутиронитрил C_4H_9CN — 8 и др.

Углеводороды

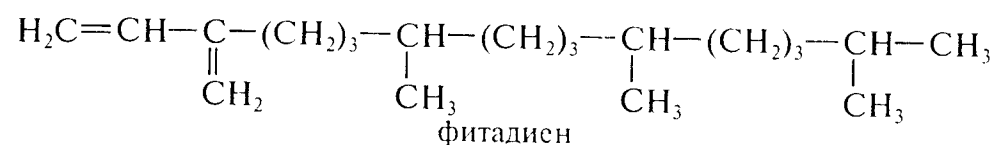
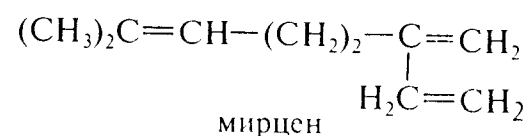
Углеводороды — самый разнообразный класс соединений в составе табачного дыма. В настоящее время идентифицировано более 200 углеводородов, присутствующих в газовой и твердожидкой фазах.

Алканы. Среди них в больших количествах обнаружены газообразные вещества (мг/сиг.): метан — 1,2; этан — 0,5; пропан — 0,25; *n*-бутан — 0,07; изобутан — 0,02; *n*-гексан — 0,01 и др. Для изучения этих компонентов применяли в основном газовую хроматографию. Таким же способом были найдены парафины от C_{10} до C_{20} . Имеются сообщения о присутствии в дыме алканов с еще большим числом углеродных атомов.

Алкены. В газовой фазе дыма обнаружена также большая группа алкенов, в том числе (мкг/сиг.) этилен — 240, пропилен — 240, изобутилен — 64, бутен-1 — 6,2 и др. Удалось идентифицировать и более высокомолекулярные вещества этого класса соединений, в частности 6,10,14-триметил-2-этилпентадекен-1:

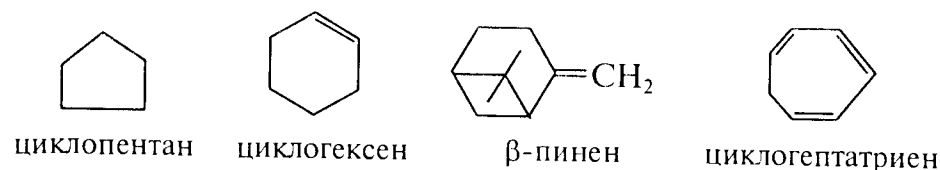


Алкадиены. Представлены в табачном дыме пропadiensом, бутадиеном-1,2, бутадиеном-1,3, изопреном, пентадиеном-1,2 и другими веществами. Следует указать также на присутствие мирцена и фитадиена:



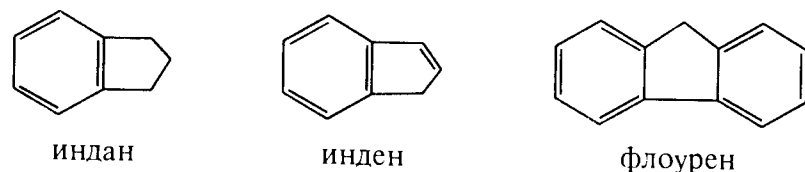
Алкины. Среди алкинов найдены ацетилен (26 мкг/сиг.), пропин, бутин-1, 1,5-гептадиен-3-ин $\text{CH}_2=\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_3$ и др.

Циклические неароматические углеводороды. В табачном дыме обнаружено более 17 таких веществ, в том числе циклопентан, циклогексен, β -пинен, циклогептатриен:

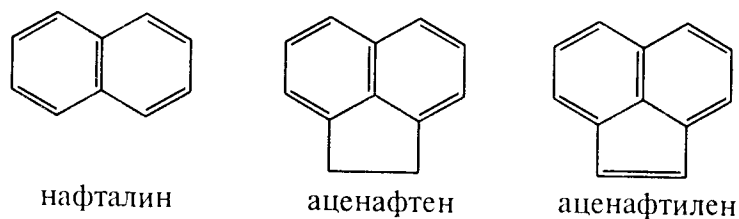


Ароматические углеводороды. Они весьма разнообразны в качественном отношении и включают следующие группы.

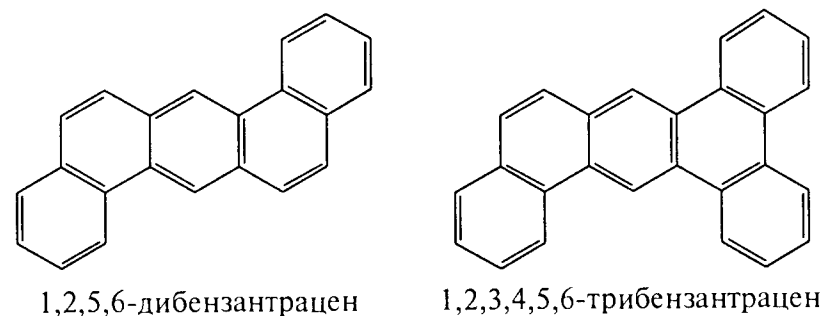
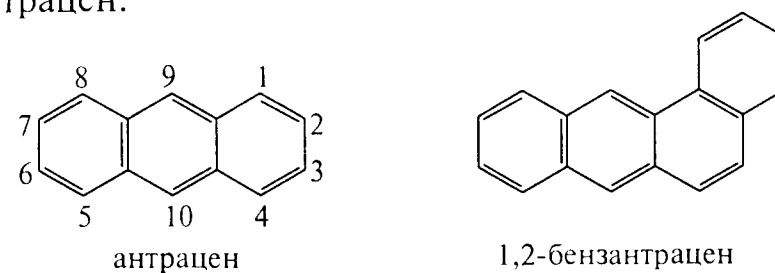
Группа бензола (мкг/сиг.): бензол — 12—48, толуол — 46—164, о-ксилол — 6—22 и другие производные бензола. Определенный интерес представляют такие соединения, как индан, инден, флуорен:



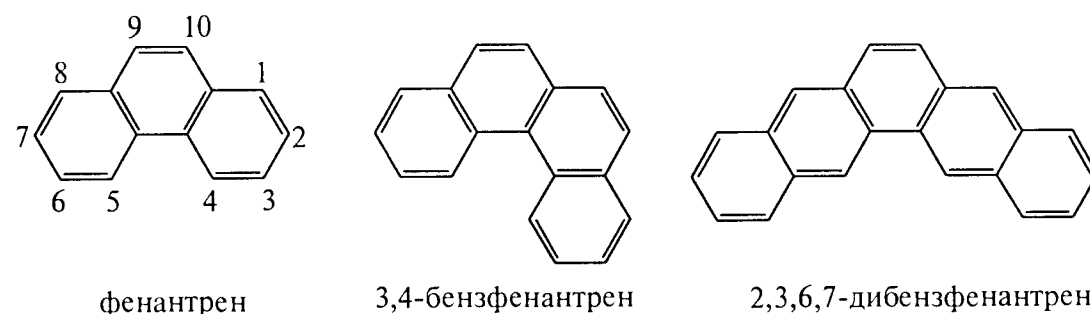
Группа нафталина представлена нафталином, его многочисленными метилпроизводными, а также аценафтенom и аценафтиленom:



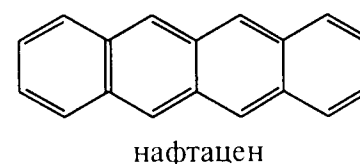
Группа антрацена: идентифицировано 11 соединений, среди них антрацен, 1,2-бензантрацен, 1,2,5,6-дибензантрацен, 1,2,3,4,5,6-трибензантрацен:



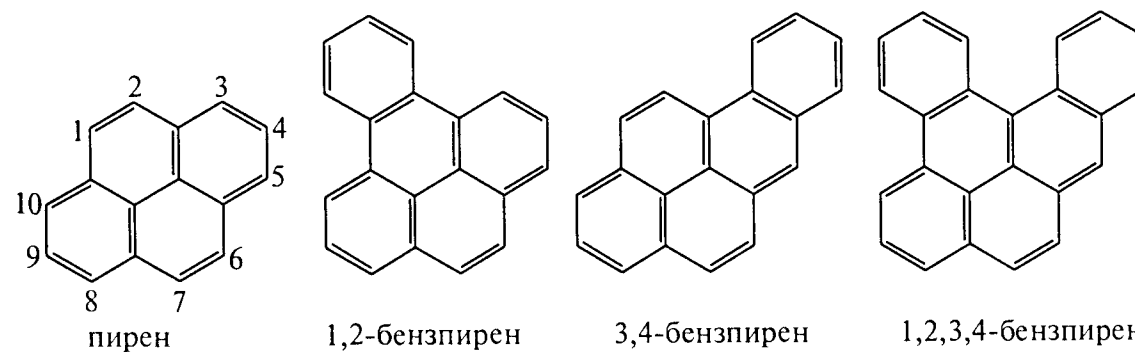
Группа фенантрена: идентифицировано 7 веществ, среди них фенантрен, 3,4-бензфенантрен, 2,3,6,7-дибензфенантрен:



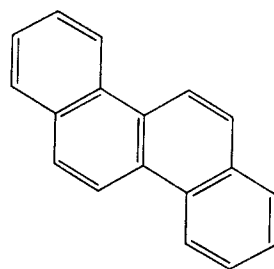
Группа нафтацена: идентифицировано 3 соединения.



Группа пирена: идентифицировано 13 веществ, в том числе пирен, 1,2-бензпирен, 3,4-бензпирен, 1,2,3,4-бензпирен:

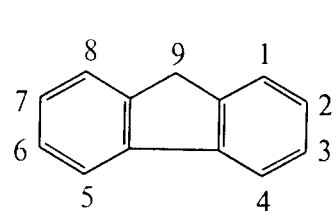


Группа хризена: кроме самого хризена идентифицированы его метилпроизводные.

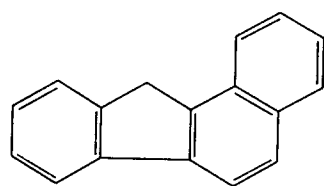


хризен

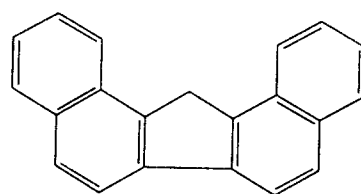
Группа флюорена: идентифицировано 11 веществ, в том числе флюорен, 1,2-бензфлюорен, 1,2,7,8-дibenзфлюорен:



флюорен

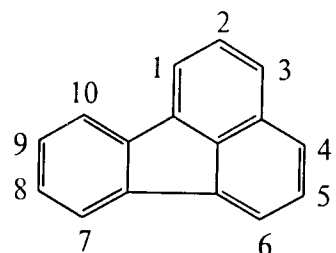


1,2-бензфлюорен

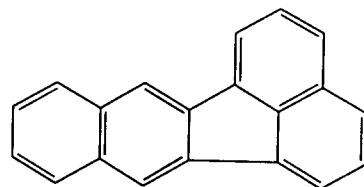


1,2,7,8-дibenзфлюорен

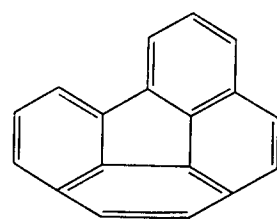
Группа флюорантена: идентифицировано 9 веществ, среди них флюорантен, 8,9-бензфлюорантен, 6,7-бензфлюорантен:



флюорантен

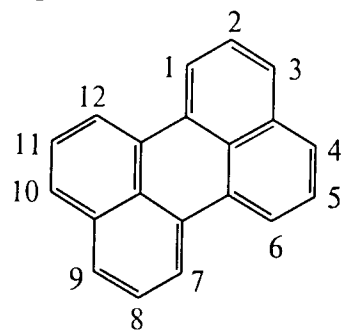


8,9-бензфлюорантен

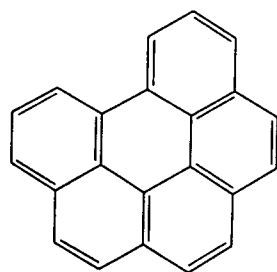


6,7-бензфлюорантен

Группа перилена: идентифицировано 2 вещества — перилен и 6,7-бензперилен:



перилен



6,7-бензперилен

Качественный состав углеводов табачного дыма исключительно сложен. Успехи в его расшифровке были достигнуты благодаря комплексному применению современных аналитических методов. Газообразные углеводороды, например, предварительно разделяли с помощью химических методов на насыщенные и не-

насыщенные, а затем анализировали на газовом хроматографе. Парафины очищали с помощью адсорбционной колоночной хроматографии, после чего разделяли на газовом хроматографе.

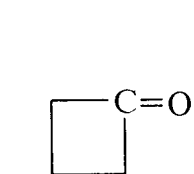
Анализ полициклических углеводородов сопряжен с трудностями, которые определяются весьма низкой концентрацией этих веществ в конденсате дыма и сложным составом самой смеси. В связи с этим широко применяют методы колоночной, тонкослойной и бумажной хроматографии, жидкостной экстракции и спектрофотометрии.

Карбонильные соединения

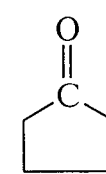
В табачном дыме содержится свыше 55 карбонильных соединений. Некоторые данные по содержанию алифатических альдегидов и кетонов дыма приведены ниже (мкг/сиг.).

Формальдегид (HCHO)	20—41
Ацетальдегид (CH_3CHO)	800—1310
Пропионовый альдегид ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$)	15—61
Масляный альдегид ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$)	10—38
Валериановый альдегид ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$)	8
Акролеин ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$)	45—83
Кротоновый альдегид ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$)	14—16
Ацетон ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$)	360—650
Метилэтилкетон ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$)	80—250
Метилизопропилкетон ($\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$)	6
Метилпропилкетон ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$)	12
Диэтилкетон ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$)	12
Диакетил ($\text{CH}_3\text{COCO}-\text{CH}_3$)	45
Бутенон ($\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$)	28
Винилэтилкетон ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}=\text{CH}_2$)	45

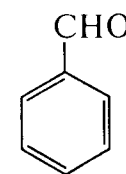
Имеются также сведения о присутствии в табачном дыме циклических карбонильных соединений следующих типов:



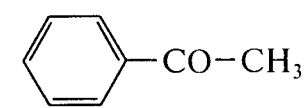
циклобутанон



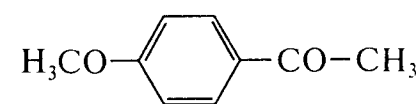
циклопентанон



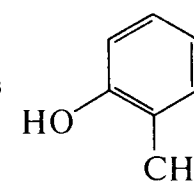
бензальдегид



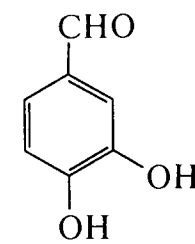
ацетофенон



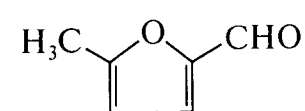
p-метоксиацетофенон



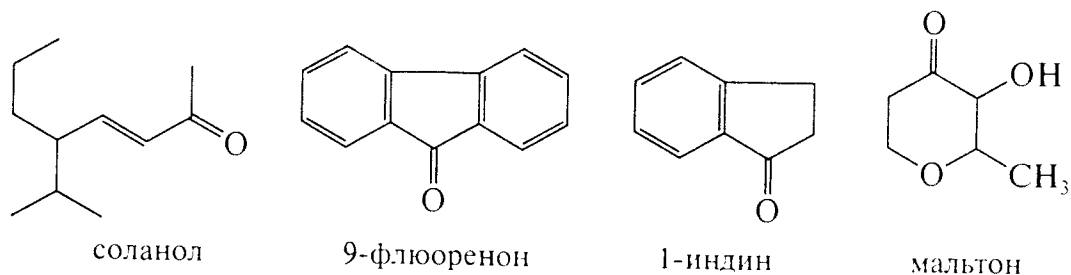
салициловый альдегид



протокатеховый альдегид



5-метилфурфурол



Для изучения карбонильных соединений дыма С. В. Каменщикова разработала несколько оригинальных методик дифференцированного анализа с помощью бумажной и газовой хроматографии. Эти методы позволили обнаружить в дыме наряду с нейтральными карбонильными соединениями большую группу веществ, относящихся к сахарам (глюкоза, арабиноза, фруктоза, ксилоза), кетокислотам (α -кетоглутаровая, глиоксиловая, пировиноградная) и пиридиновым производным.

Кислоты

Кислотный состав табачного дыма сложен. Комплексные исследования, выполненные в лаборатории химии ВИТИМа, позволили получить данные о содержании кислот в табачном дыме.

Среди летучих жирных кислот идентифицированы и количественно определены (мкг/сиг.): муравьиная — 280—600, уксусная — 650—1030, пропионовая — 100—300, *n*-масляная — 45, изомасляная — 139, *n*-валериановая — 48, изовалериановая — 139 и др. Общее содержание летучих кислот превышало 2 мг/сиг.

Эфирорастворимые нелетучие кислоты извлекали серным эфиром из отгонной колбы после окончания дистилляции. Их содержание колебалось от 0,75 до 4,18 мг/сиг. В составе этой группы кислот обнаружено более 50 компонентов, в том числе весь набор жирных кислот от *n*-капроновой до стеариновой, а также олеиновая, линолевая и линоленовая. В количественном отношении преобладают капроновая, каприловая, лауриновая, миристиновая и олеиновая кислоты.

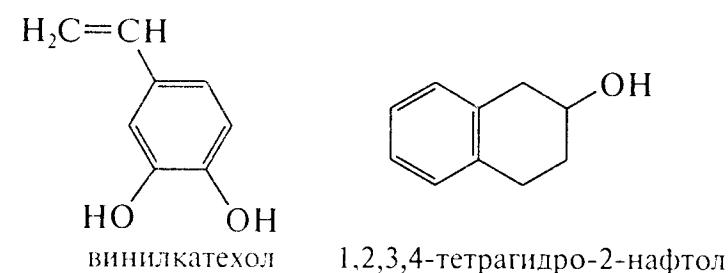
Общее содержание нелетучих водорастворимых кислот составляет 0,47—1,44 мг/сиг. Среди этих веществ обнаружены более 45 кислот, в том числе гликолевая, молочная, щавелевая, фумаровая, янтарная, глутаровая, пробковая, яблочная, себациновая, лимонная, фталевая и др. В количественном отношении преобладают малоновая, янтарная, фумаровая, глутаровая и гликолевая кислоты.

Общее содержание фенолокислот достигает 0,7—1,27 мг/сиг. С помощью различных методов в дыме обнаружено более 32 фенолокислот, в частности кофейная, феруловая, ванилиновая, *n*-кумаровая, протокатеховая и др.

Фенолы

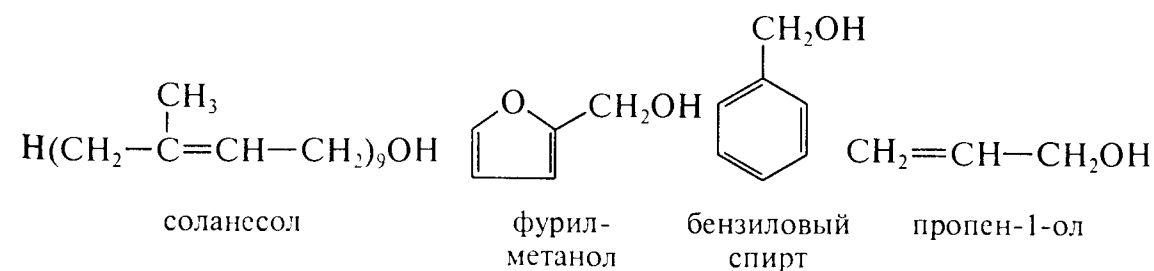
Накоплен достаточно обширный материал о составе и содержании фенолов в табачном дыме. Общую сумму летучих фенолов целесообразно определять спектрофотометрическим методом после реакции с 4-аминоантипирином в щелочной среде в присутствии $K_3Fe(CN)_6$. При этом появляется окраска. Общее содержание летучих фенолов составляет 354—768 мкг/сиг.

Данные о качественном составе фенолов дыма и содержании отдельных компонентов были получены с помощью методов бумажной и газовой хроматографии. В табачном дыме обнаружено около 40 фенолов, в том числе (мкг/сиг.) фенол — 109—182, крезолы — 80, диметилфенолы — 20—30, триметилфенолы и этилфенолы — 84, пирокатехин — 61, гидрохинон — 83, гваякол — 15—25, эвгенол — 6, скополетин — 14—27, а также винилкатехол и 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтол.



Спирты

В табачном дыме обнаружено некоторое количество алифатических спиртов (мкг/сиг.): метанол — 90—180, этанол — 2, *n*-пропанол — 4, изопропанол, *n*-бутанол — 5, соланесол, фурилметанол, бензиловый спирт, пропен-1-ол — 3:

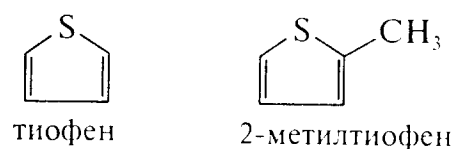


Эти вещества анализировали в основном с помощью газовой хроматографии.

Серосодержащие вещества

В составе табачного дыма идентифицированы (мкг/сиг.) сероводород — 12, диоксид серы, сероуглерод, серооксид углерода (COS), метилмеркаптан (CH_3SH), этилмеркаптан (CH_3CH_2SH), диметил-

сульфид ($\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$), диметилдисульфид ($\text{CH}_3\text{—S—S—CH}_3$), метилтионитрит ($\text{CH}_3\text{—SNO}$), тиоцианат ($\text{N}\equiv\text{C—S—C}\equiv\text{N}$), тиоциановая кислота ($\text{HS—C}\equiv\text{N}$) — 5, а также тиофен и 2-метилтиофен.

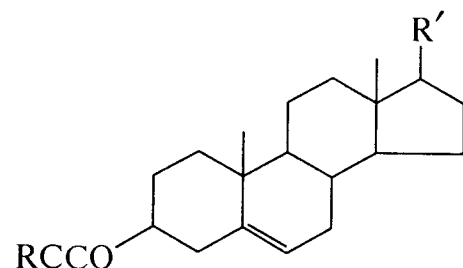


Из дыма эти вещества обычно выделяют в виде ртутных производных. Их регенерируют и последующий анализ проводят с помощью газовой хроматографии.

Сложные эфиры

Сложные эфиры табачного дыма представляют собой группу весьма разнообразных веществ. Спиртовая часть их включает алифатические спирты от C_1 до C_{27} , кислотная — от C_1 до C_{28} . В некоторых работах указывается, что во фракции сложных эфиров присутствует по меньшей мере 270 компонентов.

В наибольших количествах обнаружены сложные эфиры метанола и уксусной кислоты (8—10 мкг/сиг.), метанола и муравьиной кислоты (30 мкг/сиг.). В количестве 0,0025 % массы сгоревшего табака найден соланесолацетат, а также в некотором количестве сложные фитостериловые эфиры типа



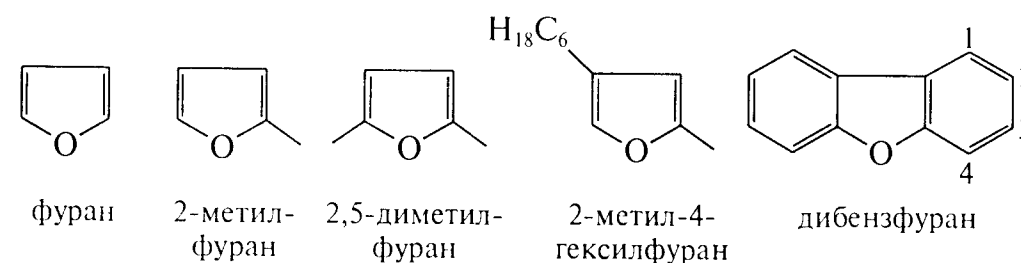
Сложные эфиры дыма исследовали главным образом с помощью газовой хроматографии.

Металлы

При сгорании табака в условиях достаточно высокой температуры наблюдается переход в дым части металлов, присутствующих в табаке в форме солей. С помощью спектрального анализа в конденсате дыма обнаружены (мкг/сиг.) калий — 135, натрий — 8, кальций — 0,2, магний — 0,07, алюминий — 0,02, железо — 0,1, марганец — 0,04, медь — 0,08, свинец — 2, цинк — 0,1, мышьяк — 0,3—1,4, никель — 0,1.

Другие соединения

Кроме перечисленных выше классов соединений в табачном дыме присутствуют и другие вещества, которые могут оказывать существенное влияние на курительные и токсические свойства. Например, в газовой фазе наряду с CO и CO_2 обнаружены оксиды азота (мкг/сиг.): N_2O , NO — 110—600, NO_2 — до 5. В газовой и твердожидкой фазах найдена синильная кислота HCN — 150—300 мкг, а также оксид этилена — 0,02 мкг на 1 мл газовой фазы. Идентифицированы также хлорсодержащие вещества: метилхлорид CH_3Cl , гептилхлорид $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$ и др.



В табачном дыме найдены вещества фуранового ряда, а также дибензфуран (106 нг/сиг.) и его производные: 1-, 2-, 3- и 4-метилбензфураны (200 нг/сиг.).

Среди компонентов твердожидкой фазы выделены так называемые пигменты (1—3 мг/сиг.). Они характеризуются высокой молекулярной массой — до 100 000. После гидролиза этих веществ были идентифицированы значительное число аминокислот (глицин, лейцин, аланин, валин и др.), основания (пиррол, пиколлин, метил-3-пиридилкетон), хинная кислота, различные фенолы и кислоты. Опыты с меченым никотином показали, что он также является составной частью пигмента.

Химический состав побочной струи

В качественном отношении побочная струя N имеет тот же набор компонентов, что и главная, но в количественном наблюдаются существенные различия (табл. 34).

Таблица 34

Состав главной и побочных струй, по данным Нойрата, в расчете на 1 сигарету

Струя	Сухой конденсат, мг	Никотин, мг	Летучие фенолы, мкг	3,4-Бензпирен, мкг
Главная H	31,4	1,48	228	0,038
Побочная N	52,0	3,99	603	0,131

Такие различия в составе главной и побочной струй определяют тем, что условия сгорания в периоды затяжки и паузы резко отличаются.

Глава 11. ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ ТАБАЧНОГО ДЫМА

Вопросы происхождения различных компонентов табачного дыма представляют интерес для установления связи между химическим составом табака и его дыма. Изучение источников образования дыма сопряжено с рядом методических особенностей.

Для установления связи между содержанием определенных веществ табака и образованием тех или иных компонентов дыма проводили подробные химические анализы различных образцов табака и дыма. Затем с помощью методов математической статистики устанавливали соответствующие зависимости. Полученные результаты позволяли прогнозировать выход конденсата, никотина и ряда других веществ дыма. Однако определить таким методом, какое именно вещество табака дает при сгорании тот или иной продукт дыма, не всегда возможно. Поэтому используют другие методы, основанные на воспроизведении процесса курения в строго заданных моделируемых условиях.

Известно два принципиальных пути образования компонентов дыма: прямое испарение некоторой части веществ табака в дым и новообразование веществ в результате реакций пиросинтеза и термической деструкции.

По первому пути в дым переходят небольшие количества веществ. Это главным образом летучие и достаточно термостойкие соединения, содержание которых в табаке исследовано подробно. Сравнение той или иной группы веществ в табаке и дыме (например, летучих карбонильных соединений) позволяет установить возможность прямого перехода рассматриваемых веществ из табака в дым. Для окончательного решения вопроса о том, что анализируемое вещество переходит из табака в дым, а не образуется в зоне горения, используют метод меченых атомов.

В этом случае табак обогащают изучаемым веществом с радиоактивной меткой, обычно ^{14}C . Затем определяют радиоактивность этого же вещества в дыме и делают заключение о возможности его прямого перехода из табака. Установлено, например, что дотриаконтан дыма на 95 % обязан прямому переходу этого компонента из табака и лишь на 5 % — термосинтезу. Аналогичные данные получены по ментолу, холестерину и ситостерину. Метод, основанный на использовании радиоактивного вещества, позволяет довольно эффективно определить возможность прямого перехода вещества в дым, а также количественную сторону новообразования, но он довольно сложен.

Более широкое распространение получил другой метод — пиролиз в заданных условиях. На рис. 12 показана схема установки для пиролиза табака, которая использовалась в лаборатории химии ВИТИМа. Основным элементом ее является кварцевая трубка, нагреваемая до заданной температуры трубчатой печью с терморегулированием. Через кварцевую трубку непрерывно пропускают воздух с постоянной скоростью (обычно 17,5 мл/с). Табак в пылевидном состоянии сжигают небольшими (около 1 г) порциями в платиновой лодочке. Твердожидкую фазу дыма задерживают в электростатической ловушке при напряжении 15—20 кВ (возможно применение и других ловушек). Газовую фазу собирают с помощью специального аспиратора, который обеспечивает количественное улавливание газа при постоянной скорости отбора, регулируемой величиной разрежения H .

Каковы же возможности такой системы? Состав продуктов, получаемых из табака в пиролизной установке, будет, конечно, значительно отличаться от состава продуктов, продуцируемых этим же табаком при сжигании в сигарете. Но для сравнения, когда в качестве контроля служит исходный табак, а также строго соблюдаются условия пиролиза, это не играет роли. Исследования показали, что качественный состав продуктов пиролиза табака, сжигаемого в любых условиях, идентичен. В установке для пиролиза можно сжигать индивидуальные вещества и собирать дым для последующего

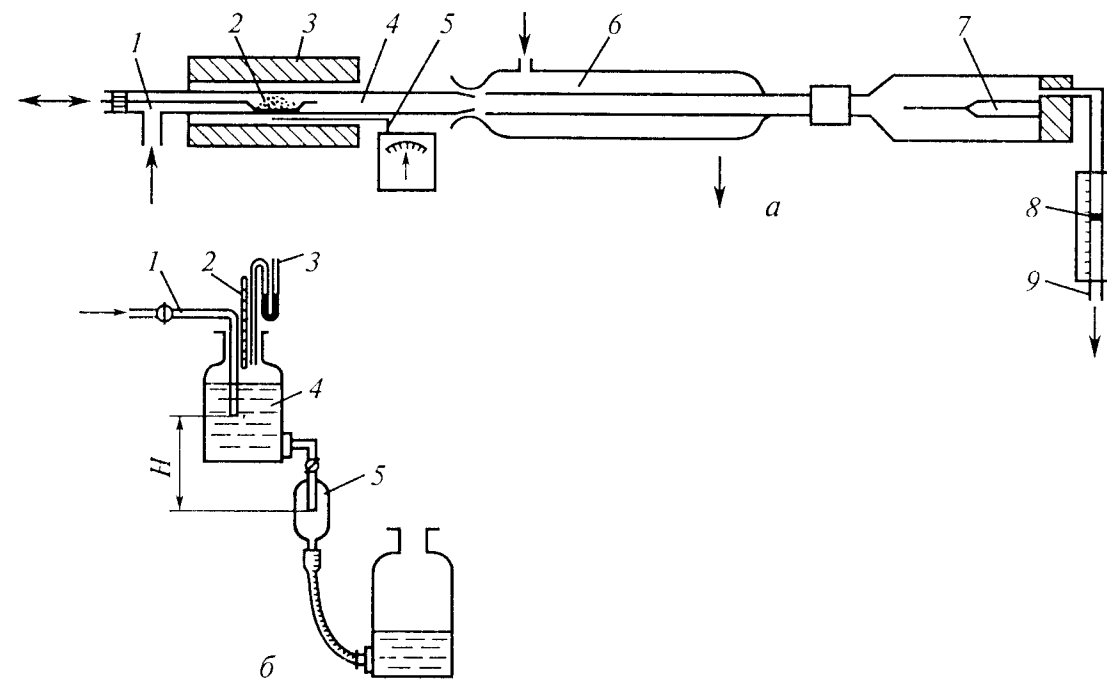


Рис. 12. Схема устройств, использованных при изучении предшественников компонентов табачного дыма:

a — установка для пиролиза: 1 — подвод воздуха или азота; 2 — платиновая лодочка; 3 — трубчатая печь; 4 — кварцевая трубка; 5 — термопара; 6 — холодильник Либиха; 7 — электростатическая ловушка; 8 — ротаметр; 9 — отвод газовой фазы; *б* — устройство для сбора газовой фазы дыма с постоянной скоростью: 1 — подводящая трубка; 2 — термометр; 3 — манометр; 4 — аспиратор; 5 — сливная трубка

анализа. Возможно также выявить в табаке групповые предшественники тех или иных веществ дыма. Для этого табак последовательно экстрагируют растворителями разной полярности (водой, петролейным или серным эфиром) с последующим пиролизом экстрактов и экстрагированного табака.

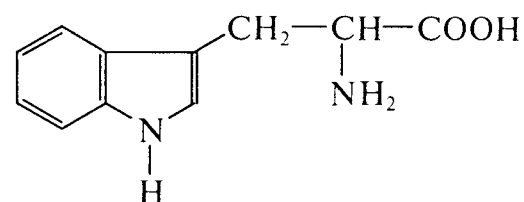
При исследовании возможных предшественников алкалоидов табачного дыма необходимо учитывать, что до 27 % никотина табака может попасть в главную струю дыма. Переход никотина в дым зависит не только от его абсолютного содержания, но и от химического состава табака. Наибольший переход никотина наблюдался в темных табаках сигарного типа, имеющих щелочную среду.

В определенной мере возможен переход в дым практически всех алкалоидов, присутствующих в табаке, но степень этого перехода зависит от индивидуальных свойств вещества. Так, если никотин при пиролизе разрушается на 34 %, то норникотин — на 90 %.

Из табака в дым переходит значительное количество аммиака и, вероятно, некоторая часть различных аминов.

Наряду с этим многие основания, особенно пиридинового ряда, обязаны своему происхождению термической деструкции алкалоидов. Никотин и норникотин, например, служат источниками миозмина, 3-винилпиридина, 3-ацетилпиридина, 3-цианопиридина, хинолина, изохинолина и других оснований. Главным источником миозмина, анабазина и норникотина является никотин, продуцирующий эти вещества при пиролизе.

Типичными продуктами пиросинтеза являются гармановые алкалоиды. Возможный источник их образования — аминокислота триптофан

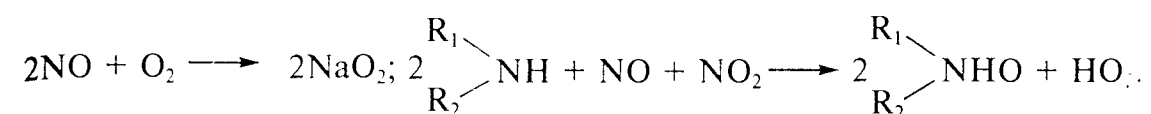
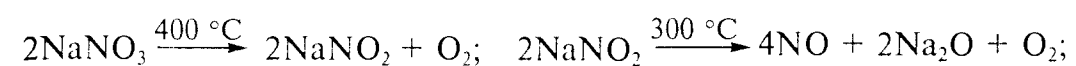


Многие основания пиридинового ряда обязаны своему происхождению белковоподобным веществам табака. При пиролизе эти вещества продуцируют большие количества хинолина и изохинолина, а также никотин, скатол и индол.

Нитраты табака — предшественники различного рода нитроалканов. С увеличением в табаке содержания нитратов вполне закономерно повышается количество нитроалканов в дыме. Такая же картина наблюдается для нитробензола и 3-нитротолуола.

Предшественником алкилиндолов, изохинолина и хинолина может служить триптофан. Из аминокислот типа лизина и лейцина возможно образование анилина, хинолина, изохинолина.

Интересен механизм образования нитрозоаминов, являющихся сильными канцерогенными веществами дыма:

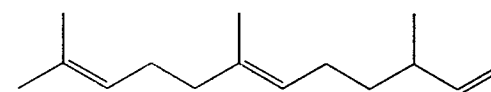


Таким образом, вторичные амины $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$, как мы уже говорили выше, взаимодействуют с оксидами азота и образуют нитрозоамины.

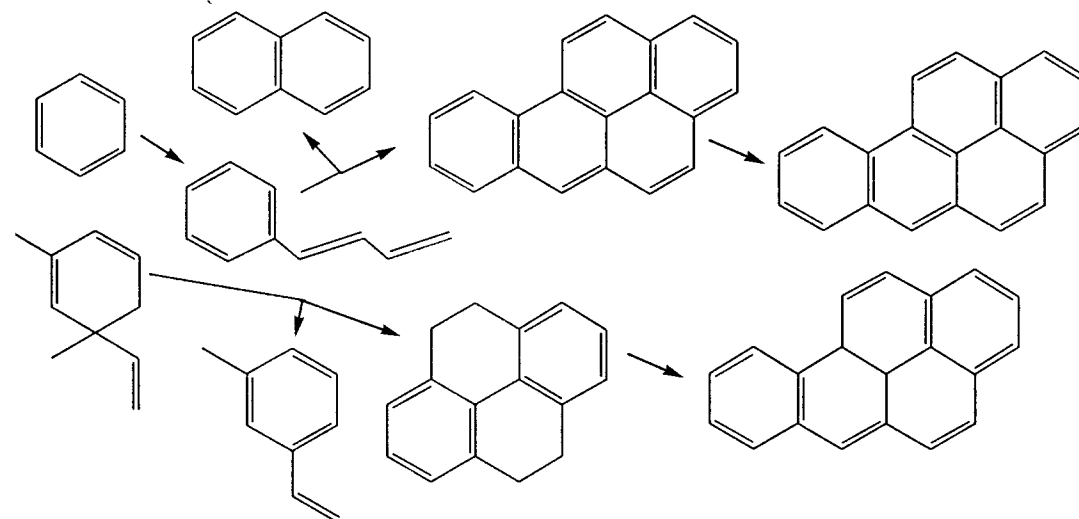
Исследование углеводородов дыма вследствие их сложного состава вызывает значительные трудности. Газообразные углеводороды образуются преимущественно в результате пиросинтеза. Образовывать газообразные углеводороды способны при сгорании практически все вещества табака, но наибольшее их количество дает клетчатка.

Подробное изучение состава парафинов позволило установить, что большая часть этих веществ переходит в дым путем прямого испарения из табака. Небольшая группа парафинов с более низкой молекулярной массой образуется при пиросинтезе (эти вещества были обнаружены в продуктах пиролиза табака, из которого с помощью петролейного эфира предварительно полностью удалили парафины).

Продуктом пиросинтеза могут быть различные полиолефины дыма, как, например, фарнезен



Особый интерес представляет образование полициклических углеводородов, особенно 3,4-бензпирена. В табаке эти вещества практически отсутствуют, в силу чего их образование возможно только за счет пиросинтеза. Ниже приводится возможная схема пиросинтеза 3,4-бензпирена из низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов:



Значительное количество 3,4-бензпирена дает пиролиз веществ табака, способных растворяться в гексане. Сюда же относятся парафины табака, которые во время пиролиза продуцировали во много раз больше 3,4-бензпирена, чем сам табак. Белковоподобные вещества и клетчатка также являются источником значительного количества 3,4-бензпирена и других полициклических углеводов.

Карбонильные соединения табака не могут являться существенным источником кетонов и альдегидов в дыме. Последние образуются главным образом при пиросинтезе, поэтому было проведено подробное изучение групповых предшественников карбонильных соединений. Последовательная экстракция табака растворителями различной полярности приводит к значительному уменьшению летучих и почти полному исчезновению нелетучих карбонильных соединений в продуктах пиролиза. Значительное количество летучих карбонильных соединений продуцируется веществами табака, входящими в состав нейтральной фракции всех экстрактов, а также кислой фракции, извлекаемой при экстрагировании серным диэтиловым эфиром и водой. Особенно много масляного, изовалерианового альдегида и акролеина дает при сгорании кислая фракция серноэфирного экстракта.

Важное значение имело установление факта, что наиболее значительные количества нелетучих карбонильных соединений продуцирует нейтральная часть петролейного экстракта из табака, т. е. нейтральная часть табачной смолы. Выше указывалось, что эта фракция табачной смолы играет решающую роль в формировании ароматических свойств дыма.

Определенный интерес представляют водорастворимые вещества, которые также являются источником большого количества нелетучих карбонильных соединений. Решающую роль в продуцировании нелетучих карбонильных соединений играют соли органических кислот. Разрушение этих солей (удаление на ионообменной колонке с анионитом из водного экстракта кислот) приводит к резкому снижению содержания в дыме анализируемых соединений. В связи с этим становится более ясной роль ди- и трикарбоновых кислот в формировании состава дыма.

Среди водорастворимых веществ находятся углеводы, которые тесно связаны с качественными особенностями табака. В результате исследований, при проведении которых табак обогащали глюкозой, фруктозой и сахарозой, было установлено, что эти углеводы при пиролизе дают некоторое увеличение нелетучих и резкое возрастание летучих карбонильных соединений.

Проблема определения предшественников кислот дыма решалась главным образом путем изучения прямого перехода кислот табака в дым. Основное количество жирных кислот попадает в дым благодаря их перегонке из табака. Доля перехода кислот типа паль-

митиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой и линоленовой для разных табаков находится в пределах 16—32 %.

Достаточно подробные данные по этому вопросу были получены в лаборатории химии НИИ табака и махорки. Сравнение летучих жирных кислот в табаке и дыме позволило доказать идентичность их качественного состава. Для всех проанализированных образцов табака наблюдалась связь между суммарным содержанием летучих кислот в табаке и его дыме, хотя уровень летучих кислот в дыме был почти в 2 раза выше, чем в табаке. Все это доказывает, что часть летучих кислот табака, безусловно, попадает в дым, но в основном они все же образуются во время пиросинтеза. В пользу этого говорит и тот факт, что в количественном распределении кислот табака и дыма имеются различия. На кислоты $C_1—C_3$ в табаке приходится 70—90 %, в дыме — 44—60 % (их доля уменьшается за счет увеличения фракции $C_4—C_6$). Видимо, эта фракция образуется главным образом в результате пиролитических процессов из нелинейных частей табака.

Аналогичные исследования с эфирорастворимыми нелетучими кислотами (в основном высшими жирными кислотами) также показали возможность частичного перехода этих веществ в дым. В то же время процесс пиролиза ведет к уменьшению удельного веса высокомолекулярных кислот в дыме: в табаке доля кислот с числом углеродных атомов более 16 составляет 74 %, в дыме — 24 %. Незначительная часть эфирорастворимых нелетучих кислот образуется при пиросинтезе.

Содержание водорастворимых кислот в дыме во много раз меньше, чем в табаке. Если последний имел 10—13 % водорастворимых кислот, то в дыме их содержание не превышало 0,14 % массы сгоревшего табака. Вне всякого сомнения, основным предшественником этих веществ в дыме являются аналогичные вещества табака.

Исследование групповых предшественников летучих кислот показало, что петролейный и серный эфиры удаляют из табака соединения, дающие преимущественно при сгорании кислоты $C_5—C_6$. Вещества, оставшиеся в табаке после экстракции, продуцируют в дым главным образом кислоты $C_1—C_4$. По-видимому, клетчатка табака и другие полисахариды являются основными предшественниками низкомолекулярных кислот типа муравьиной и уксусной.

Значительная часть нелетучих эфирорастворимых кислот образуется из нейтральной фракции экстрактов, извлекаемых петролейным и диэтиловым эфирами в результате пиролитического разрушения и окисления.

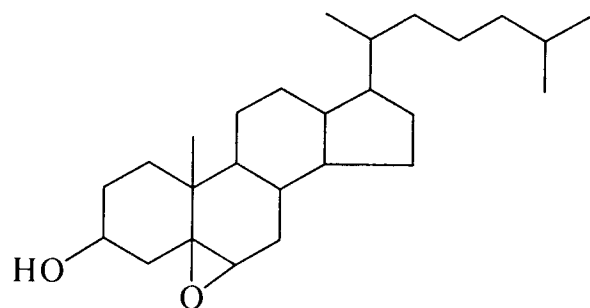
Опыты с пиролизом индивидуальных веществ показали, что сложные эфиры различных кислот и углеводы продуцируют значительные количества летучих кислот. В то же время бариевые соли яблочной и лимонной кислот вообще не образовывали при пиролизе кислот.

В табаке обнаружены фенолы, мало отличающиеся в качественном отношении от фенолов дыма, и можно полагать, что часть их без изменения переходит из табака в дым. По-видимому, главным источником слаболетучих фенолов дыма (скополетина, скополина и др.) являются эти же вещества табака. Но что касается летучих фенолов, то в табаке их намного меньше, чем в дыме, — 15—30 мкг на 1 г табака.

С помощью меченой глюкозы установлено, что углеводы являются важнейшим предшественником летучих фенолов. Кроме них такую же роль играют сильнополярные вещества, белковоподобные соединения и пектины.

Исследования, выполненные в НИИ табака и махорки, показали, что табак, отмытый петролейным и серным эфирами и водой, способен при пиролизе продуцировать до 30 % летучих фенолов от суммы, полученной при пиролизе исходного неэкстрагированного табака. В известной мере нейтральные фракции экстрактов петролейного и серного эфиров при пиролизе продуцируют фенолы, но наибольшее значение имеют, конечно, вещества, экстрагируемые водой. Проведенные эксперименты подтвердили роль углеводов в образовании летучих фенолов. В то же время было установлено, что органические кислоты не оказывают на этот процесс существенного влияния.

И наконец, рассмотрим источники образования некоторых других веществ табачного дыма. В среднем переход в дым стеролов составлял 15 % содержания их в табаке. То же самое можно сказать об эпоксидах, о пероксидах и гидропероксидах:



α-эпоксихолестерол

Большая часть обнаруженных в табаке терпенов, к которым относятся прежде всего соланезол, неофитадиен и соланезены, способна при сгорании переходить в дым.

В табаке присутствует значительное количество первичных нормальных спиртов C_{17} — C_{23} . Такие же спирты найдены в табачном дыме, что говорит о возможности их прямого перехода. Предшественником метилового спирта являются пектиновые вещества, легко освобождающие при сгорании этот компонент из метоксилированных групп.

Исследования, выполненные в лаборатории химии ВИТИМа, показали, что нейтральная часть табачной смолы — один из основных предшественников летучих сложных эфиров, куда входят муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты.

В дыме удалось обнаружить высокомолекулярные азотсодержащие пигменты. В табл. 35 приведены сравнительные данные по содержанию пигментов в табаке и дыме, полученные Димики в 1969 г. (в каждом случае брали 10 г пигмента).

Хотя пигменты дыма существенно отличаются от пигментов табака, это не отрицает участия последних в образовании пигментов дыма. С помощью термогравиметрического анализа удалось доказать, что кислород активно участвует в термической деструкции пигментов. В результате во время затяжки переход пигментов в дым происходит после существенного изменения их состава.

Металлы, обнаруженные в дыме, в большей или меньшей степени переходят в него из табака. Степень перехода зависит от индивидуальных свойств катиона и характеризуется для некоторых из них следующими величинами (%): К — 0,5, Са — 0,001, Си — 0,4—1,7, As — 3,5—5,3.

В дыме содержатся также продукты, продуцируемые различными добавками к табаку. Имеются, например, данные о составе газовой фазы дыма, получаемого от сигаретной бумаги. По сравнению с табачным дымом в ней значительно больше метанола и насыщенных карбонильных соединений.

Для улучшения технологических свойств табака к нему добавляют в небольших количествах (до 4 %) различные гликоли (глицерин, диэтиленгликоль и др.). В процессе курения до 5 % их переходит в дым. Для определения способности умягчителей и других добавок продуцировать при сгорании токсичные вещества предложена методика испытания указанных веществ на установке для искусственного пиролиза с последующим полным химическим анализом полученного конденсата. С помощью этой методики доказано, например, что наибольшие количества 3,4-бензпирена образуются из триэтиленгликоля. Оказалось, что с увеличением

Таблица 35

Содержание пигментов, г

Вещества	Дым	Табак
Неомыляемая часть	6,10	2,70
Основания	0,09	0,16
Нейтральные вещества	0,13	0,09
Летучие кислоты	0,60	0,21
Нелетучие кислоты	0,36	0,40
Водорастворимые вещества	1,80	4,30
Прочие	0,92	2,10

молекулярной массы полиэтиленгликолей также резко возрастает степень образования в дыме 3,4-бензпирена.

Глава 12. ДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ ТАБАЧНОГО ДЫМА НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА

Влияние табачного дыма на организм человека определяется в основном двумя факторами:

органолептическими свойствами, связанными с ароматом, вкусом и другими показателями курительных достоинств табачного дыма; токсическими свойствами, оказывающими неблагоприятное влияние на здоровье курильщика.

Вполне возможно, что одни и те же вещества, весьма ценные с точки зрения формирования аромата и вкуса, могут обладать токсическими свойствами. В связи с этим оценка качества дыма должна осуществляться комплексно.

Органолептические свойства компонентов табачного дыма

Какие же вещества табачного дыма оказывают влияние на его аромат и вкус? Исчерпывающего ответа на этот вопрос нет. Известно, что большинство алкалоидов обладает горьким вкусом. При повышенном содержании никотина горечь может ухудшить вкус дыма. Во многих работах подчеркивается отрицательное действие миозмина на ароматические свойства дыма.

Интенсивным и стойким неприятным запахом обладают пиридин и его гомологи, присутствующие в табачном дыме в достаточно больших количествах. Эти вещества вызывают раздражение слизистой оболочки верхних дыхательных путей и отрицательно действуют на курительные свойства дыма.

Изучение роли углеводов в формировании курительных свойств дыма показывает, что парафины в значительной степени смягчают вкусовую крепость. Вероятно, они образуют защитную пленку на слизистой оболочке дыхательных путей, предохраняя их от раздражающего действия других компонентов дыма. О влиянии углеводов газовой фазы дыма на его курительные свойства известно мало. Некоторые эксперименты показали, что эти вещества обладают неприятным запахом. Что касается полициклических углеводов, то вряд ли они играют существенную роль в формировании курительных свойств, так как присутствуют в дыме в ничтожно малом количестве.

Интересные результаты получены при изучении ароматических свойств карбонильных соединений. Их разделяли на две части: летучие, присутствующие в газовой фазе, и нелетучие, присутствующие в твердой фазе. Оказалось, что нелетучие карбонильные

соединения обладают сильно выраженным приятным ароматом. Значительная часть летучих карбонильных соединений (ацетальдегид, акролеин, ацетон и др.) имеет неприятный кислый запах.

Кислотам дыма принадлежит решающая роль в снижении щелочности дыма и улучшении тем самым его вкусовых свойств. Поскольку состав кислот весьма разнообразен, можно ожидать самого различного влияния отдельных фракций на курительные свойства. Например, муравьиная и уксусная кислоты обладают резким запахом и вкусом. Другие летучие жирные кислоты резких запаха и вкуса не имеют, а β -метилвалериановая кислота обладает хорошим ароматом.

Высшие жирные кислоты смягчают раздражающее действие некоторых компонентов дыма, проявляя эффект, аналогичный парафинам. Фракция же фенолокислот обладает довольно приятным табачным ароматом, который частично напоминает запах сушеных фруктов и жженого сахара.

Фенольные вещества, вероятно, положительно влияют на аромат табачного дыма. В пользу этого говорят хотя бы данные Триеста, который, обосновывая целесообразность применения синтетических ароматизаторов для табака, считал возможным таким путем компенсировать потери фенолов дыма при фильтрации.

Прямые эксперименты с летучими фенолами, выделенными из табачного дыма, показали, что в целом они способствуют улучшению курительных свойств. Обратная картина наблюдается для серосодержащих веществ дыма: они, как и следовало ожидать, имеют крайне неприятный запах.

Проблема определения влияния индивидуальных веществ дыма на его курительные свойства остается и в настоящее время достаточно актуальной и требует дальнейшего исследования.

Токсические свойства компонентов табачного дыма

Вопросам, связанным с токсическим действием компонентов дыма, посвящено много работ, особенно за последние годы. Во всех этих работах прежде всего ставится задача установить взаимосвязь между числом выкуренных сигарет и заболеванием органов дыхания, в частности раком легких. На основании многочисленных данных исследователи пришли к выводу о том, что курение способствует возникновению рака легких, причем это действие усиливается с увеличением потребления сигарет и с возрастом (табл. 36).

Аналогичная динамика получена для случаев сердечных заболеваний, ангины, тромбоза и др. Все это заставляет специалистов табачной промышленности изыскивать средства снижения токсических свойств дыма.

Следует отметить, однако, что статистические данные, основывающиеся на зависимости частоты заболеваний от числа выку-

Взаимосвязь табакокурения и заболевания раком легких

Число сигарет, вы- куриваемых в день	Число случаев заболевания на 100 тыс. человек в возрасте		
	от 35 до 54 лет	от 55 до 69 лет	от 70 до 84 лет
Некурящие	6	19	25
1—9	38	68	134
10—19	24	168	243
20—39	58	264	446
Более 40	47	334	754

риваемых сигарет, имеют существенный недостаток. Они не учитывают, как справедливо указывал Вальтц, индивидуальных особенностей курильщиков. На выход дыма оказывают большое влияние, например, объем и частота затяжек, длина окурка и некоторые другие факторы. По расчетам Вальтца, изменение объема затяжки от 17 до 51 мл увеличивает выход конденсата от одной сигареты с 13,9 до 31,6 мг. При изменении длины окурка от 17 до 36 мм выход конденсата уменьшается с 30,1 до 19,4 мг. Увеличение же числа затяжек на сигарету с 5 до 25 повышает количество конденсата с 9,2 до 46,3 мг. Таким образом, при выкуривании одной сигареты можно направить в легкие от 9 до 46 мг конденсата, что, конечно, по-разному отразится на уровне риска возможного заболевания. Кроме того, важное значение имеет степень удерживания веществ дыма организмом человека, которая зависит от глубины затяжки и колеблется от 10 до 80 %. Столь резкие различия в индивидуальных особенностях выкуривания сигарет указывают на то, что для поглощения организмом человека, например, 20 мг конденсата дыма одному курильщику потребуется 1 сигарета, а другому 39.

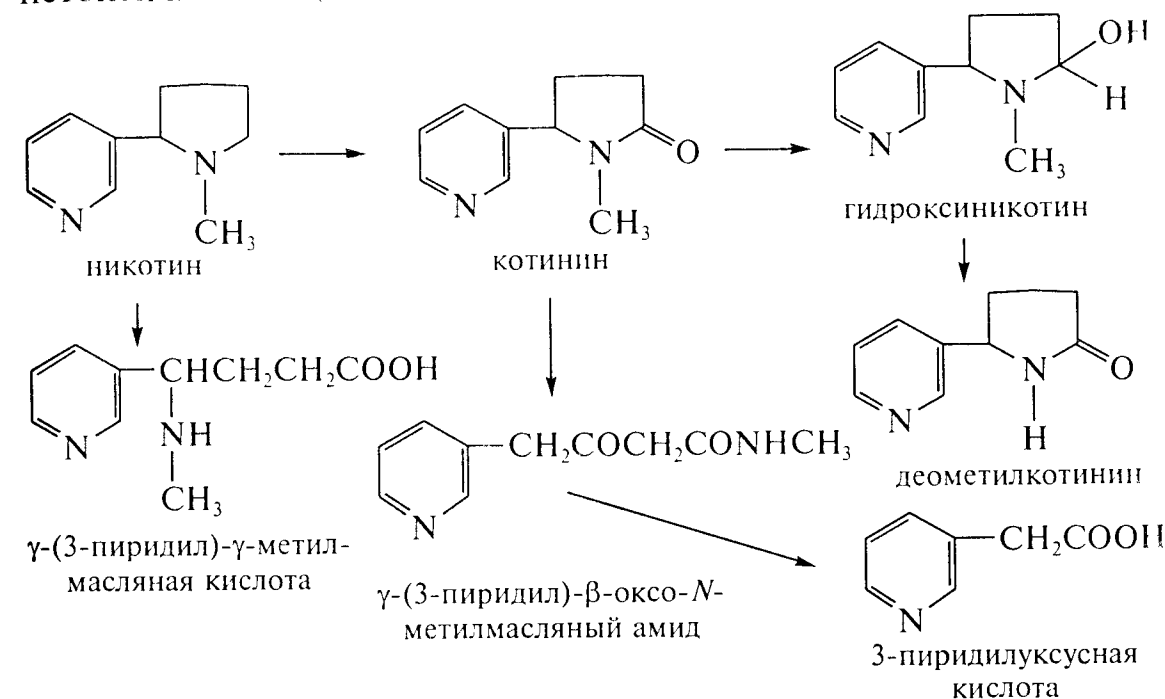
Приведенные данные получены косвенными методами изучения токсичности табачного дыма. Более достоверные и наглядные результаты могут быть достигнуты с помощью прямых методов, широко применяемых в лабораторной практике. Существуют установки для биологических экспериментов с кроликами и другими животными путем принудительной ингаляции дыма в их дыхательные пути. Разработаны методы определения содержания в крови и различных органах животных никотина, оксида углерода и других компонентов дыма. Во многих случаях при изучении способности дыма вызывать раковые заболевания конденсат непосредственно наносят на кожный покров животных.

Для определения токсических свойств компонентов газовой фазы дыма работы проводят с различного рода микроорганизмами, моллюсками и другими живыми объектами.

Первоначальные исследования токсических свойств табачного дыма основывались на изучении действия никотина на организм

человека. Легко попадая через слизистую оболочку и дыхательные пути в кровь, никотин отрицательно действует на нервную, сердечно-сосудистую, дыхательную, эндокринную и пищеварительную систему. В малых дозах он вызывает возбуждение нервной системы, в больших — торможение. Возбуждая сосудодвигательный центр, никотин способствует повышению кровяного давления. Летальная доза никотина, по данным разных авторов, от 10 до 80 мг.

В организме человека никотин очень быстро разрушается. Возможный механизм превращения никотина в малотоксичные или нетоксичные вещества показан ниже.



Позже, когда проблема «Курение и никотин» была вытеснена другой проблемой — «Курение и раковые заболевания», началось исследование веществ с явно выраженными канцерогенными свойствами, соединений, усиливающих активность этих веществ, а также подавляющих активность мерцательных ресничек дыхательных путей.

Механизм вредного воздействия табачного дыма на организм человека заключается прежде всего в ингибировании компонентами газовой фазы колебательных движений ресничек дыхательных путей. В результате аэрозольные частицы дыма приобретают возможность значительно дольше контактировать с поверхностью дыхательных путей и глубже проникать в организм, где и проявляется канцерогенная активность компонентов твердой фазы. Этот процесс в значительной степени усиливается коканцерогенными веществами, которые, возможно, выполняют две функции: предохраняют канцерогенные вещества от разрушения и усиливают их активность, например вследствие предварительного воздействия на клетки организма.

Таблица 37

Компоненты конденсата табачного дыма, влияющие на активность мерцательных ресничек

Вещество	Количество, необходимое для подавления 50 % активности ресничек, мкг	Приблизительная концентрация в газовой фазе сигаретного дыма, мкг/сиг.
Синильная кислота	20	50
Акролеин	50	20
Ацетальдегид	1300	140
Аммиак	70	10
Диоксид азота	50	20
Фенол	50	12

Действие компонентов дыма на активность мерцательных ресничек дыхательных путей. Некоторые составные части конденсата дыма, и особенно его кислая фракция, подавляют активность мерцательных ресничек. Возможно, что определенная роль в этом принадлежит свободным радикалам и заряженным частицам дыма, но основное подавляющее действие оказывают вещества газовой фазы дыма.

Из приведенных в табл. 37 веществ наибольшей подавляющей активностью обладает цианистый водород, однако эти данные далеко не исчерпывают весь набор компонентов газовой фазы дыма с высокой биологической активностью. Наряду с диоксидом азота в табачном дыме присутствует в 5 раз менее токсичный оксид азота, но содержание его в газовой фазе во много раз больше, что, бесспорно, имеет немаловажное значение.

Некоторые кислоты табачного дыма (муравьиная, уксусная, пропионовая, *n*-масляная и бензойная) также обладают выраженной способностью подавлять мерцательную активность ресничек.

Канцерогенные вещества. Наибольшее внимание исследователей привлекают полициклические углеводороды — «классические» представители соединений, вызывающих раковые заболевания. Наиболее сильной канцерогенной активностью среди полициклических углеводородов, обнаруженных в дыме, обладают 3,4-бензпирен и 1,2,5,6-дibenзантрацен. Но было бы неправильно считать, что 3,4-бензпирен в основном определяет канцерогенные свойства дыма. Биостатистические вычисления показали, что канцерогенная активность конденсата сигаретного дыма только на 3 % может быть обусловлена полициклическими углеводородами. Следовательно, необходимо предположить наличие в дыме других канцерогенных веществ.

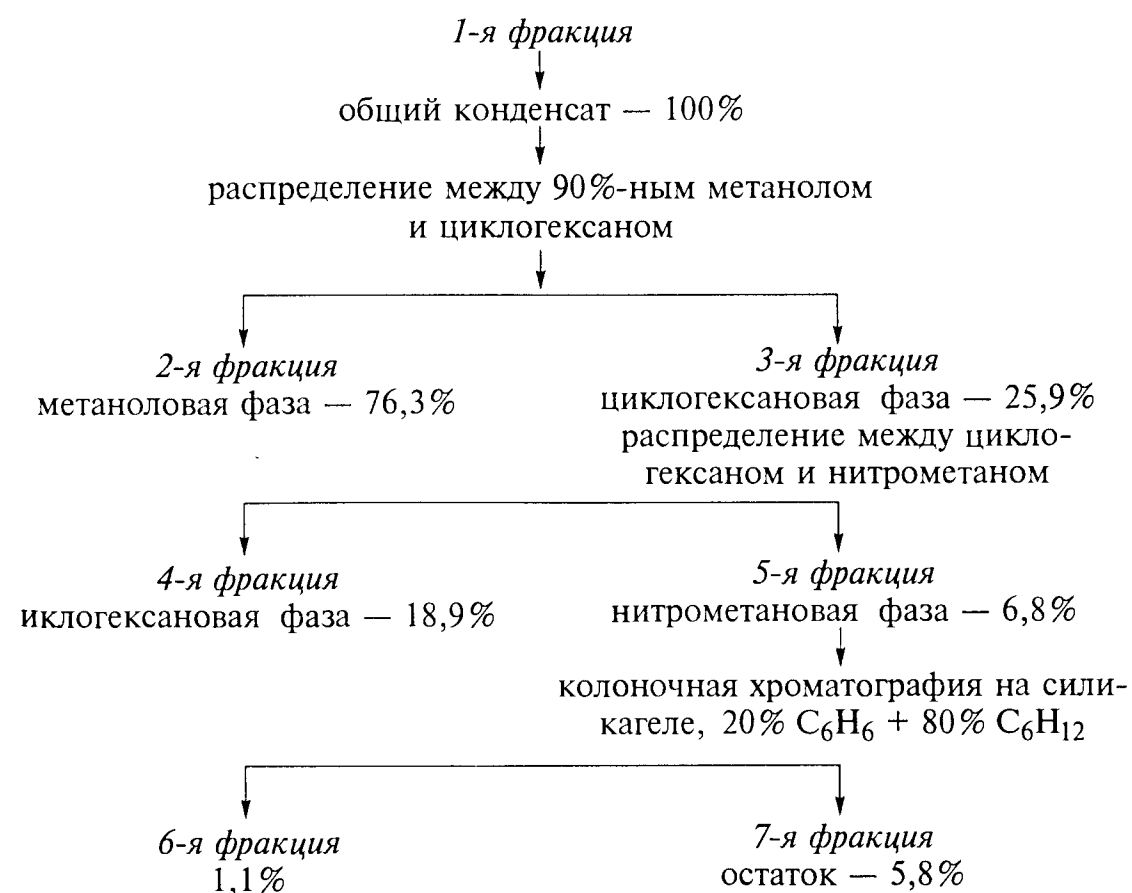
В последние годы очень большое внимание уделяется нитрозоаминам, присутствие которых в дыме доказано. Несмотря на то что эти вещества находятся в ничтожном количестве и их можно обнаружить только с помощью специальных высокочувствительных приборов, необходимо учитывать их высокую канцерогенную

активность. Многие исследователи не без основания считают данную группу веществ главной причиной образования раковых опухолей, вызванных курением.

Имеются некоторые сведения и о других канцерогенных веществах табачного дыма — гетероциклических углеводородах (1,2,5,6-дibenзоакридин, 1,2,7,8-дibenзоакридин, 3,4,5,6-дibenзокарбазол), различных стеролах.

В дыме обнаружены обладающие канцерогенной активностью изотопы ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{40}K . Такими же свойствами обладает никельтетракарбонил, пестициды, способные переходить в значительных количествах из табака в дым. Некоторые исследователи отмечают также канцерогенное действие пигментов табачного дыма.

На основании сказанного можно прийти к заключению, что в табачном дыме присутствуют канцерогенные вещества самого различного строения и активности, обуславливающие общий биологический эффект. Поэтому попытки объективно оценить канцерогенные свойства дыма по содержанию в нем каких-то отдельных веществ (например, 3,4-бензпирена) не увенчались успехом, так как при этом не учитывалось действие других веществ с аналогичными свойствами. На это же указывает Донтенвил, который после многочисленных биологических опытов с животными определил канцерогенную активность следующих фракций дыма:

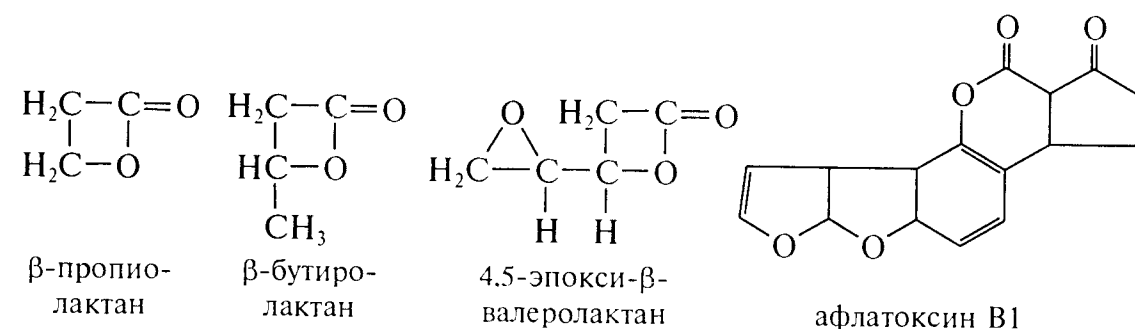


Если исходный конденсат дыма (1-я фракция) обладает слабой канцерогенной активностью, то 5-я фракция (содержит полициклические углеводороды и полярные вещества) оказывается в 17 раз активнее ее (сравнивались одинаковые количества). 6-я включает почти все полициклические углеводороды и другие неполярные вещества и по активности в 50 раз превышает общий конденсат. Таким образом, из 5-й фракции в 6-ю переходит около 50 % канцерогенной активности. В 6-й фракции около 3—4 % составляют полициклические углеводороды. На основании работ Донтенвила в лаборатории химии табака ВИТИМа была разработана спектрофотометрическая методика быстрого определения в конденсате 5-й фракции — нитрометановой.

Коканцерогенные вещества. Эксперименты на животных убедительно показали, что канцерогенная активность, например, чистого 3,4-бензпирена резко возрастает в сочетании с конденсатом дыма. Следовательно, последний содержит коканцерогенные вещества, стимулирующие действие 3,4-бензпирена. Определенная роль как коканцерогенным веществам отводится высокомолекулярным алифатическим углеводородам. Предполагают, что они как бы окружают полициклические углеводороды, вследствие чего такой комплекс легче преодолевает физический барьер для достижения места, где может проявиться его активность. Возможно, в этом случае комплекс защищает канцерогенный углеводород от каких-то процессов метаболизма, в результате которых образуются неканцерогенные углеводороды.

Сильную коканцерогенную активность проявляют в табачном дыме фенол, крезолы и диметилфенолы. У остальных фенолов активность либо небольшая, либо отсутствует.

Имеются указания на коканцерогенную активность некоторых терпенов (неофитадиена и др.), а также следующих лактонов:



Опыты с высшими жирными кислотами (лауриновая, олеиновая, линолевая, линоленовая), проводившиеся на животных, показали, что все эти кислоты в целом и каждая в отдельности обладают коканцерогенной активностью. То же можно сказать о некоторых эфирах и спиртах (соланенсоле, фитостероле, фитоле и др.).

Определение и пути снижения общей токсичности дыма. Как можно видеть из изложенного выше, результаты многочисленных

исследований свидетельствуют о безусловной токсичности табачного дыма. Рассмотрев возможное участие компонентов табачного дыма в формировании токсических свойств, необходимо остановиться на некоторых вопросах, связанных с методами определения его общей токсичности. Наиболее широкое распространение получили методы определения содержания в дыме сухого конденсата и никотина. Более точно токсичность дыма можно определить не по общему конденсату, а по содержанию в нем нитрометановой фракции.

Важнейшим показателем токсичности дыма является содержание в газовой фазе оксида углерода. Это вещество, вероятно, способно стимулировать возникновение многих заболеваний.

В данной главе было показано, что токсичность табачного дыма обусловлена присутствием в нем не только никотина, но и целого ряда других веществ. На предприятиях и в лабораториях табачной промышленности проводятся постоянные изыскания по разработке эффективных способов снижения вреда, приносимого курением. Специалисты отрасли дифференцированно подходят к проблеме токсичности табачного дыма, учитывая и выделяя два основных обуславливающих ее фактора: токсичность от никотина и токсичность от других веществ. Для того чтобы поддерживать потребительские свойства сигарет на высоком уровне и уменьшать токсичность табачного дыма, необходимо соблюдать при конструировании и производстве сигарет новых марок следующие условия: учет результатов входного контроля химического состава табачного сырья и дегустационных свойств; использование восстановленного табака и расширенной жилки; применение селективных фильтров; обеспечение вентиляции сигарет за счет использования сигаретной бумаги повышенной воздухопроницаемости и перфорированной ободковой бумаги.

Глава 13. ОСНОВЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОСТАВА ТАБАЧНОГО ДЫМА

Для уменьшения токсичности табачного дыма, а также улучшения его курительных свойств разрабатываются методы изменения состава дыма в заданном направлении. При этом надо четко представлять, что речь идет о главной струе дыма, о веществах, которые попадают в легкие курильщика во время затяжки.

Состав главной струи непостоянен и зависит от ряда факторов: индивидуальных привычек курильщиков, находящих отражение в таких показателях, как объем и число затяжек, длина окурка;

свойств табака, зависящих от сортотипа и товарного сорта табака, условий его выращивания и особенностей послеуборочной технологии;

технологических свойств курительных изделий — влажности табака, ширины волокна, линейных размеров папиросы или сигареты, сопротивления затяжке и др.;

свойств фильтра, определяемых составом материала, из которого он изготовлен, а также технологическими показателями фильтра: свойств сигаретной бумаги (горючесть, воздухопроницаемость). Рассмотрим действие этих факторов более подробно.

Индивидуальные привычки курильщиков

Начиная с 1960-х годов проводятся систематические наблюдения за режимами курения сигарет в естественных условиях. При этом преследуется цель не только получить статистически усредненные данные для последующего моделирования курения в лабораторных условиях, но и изучить эффективность воздействия различных приемов направленного изменения качества курительных изделий на характер их потребления, определить тенденцию в изменении индивидуальных привычек курильщиков, накопить материал медико-биологического характера, связанный с психологией курения и риском заболеваний.

Изучение и наблюдение за индивидуальными привычками курильщиков связаны со значительными трудностями. Относительно просто, например, определить количество потребляемых сигарет и длину окурка, но режимы самого курения (объем, продолжительность затяжки и другие показатели) не всегда удается установить прямым наблюдением за курильщиками в естественных условиях. В связи с этим применяют различные методы и приборы, позволяющие дать в какой-то мере объективную оценку измеряемым факторам. Для того чтобы определить влияние того или иного режима курения на выход дыма, прибегают к машинному прокуриванию табачных изделий при различных условиях.

Интерес прежде всего представляет зависимость выхода дыма от затяжки к затяжке. Оказалось, что выход любого компонента дыма зависит от порядкового номера затяжки и возрастает с его увеличением. Это позволило математически описать прогрессирующий выход веществ дыма от одной затяжки к другой:

$$Q_{\Sigma}^n = Q_1 n^{\beta},$$

где Q_{Σ}^n — общий выход компонента после n затяжек; Q_1 — выход после первой затяжки; β — коэффициент выхода изучаемого вещества.

Для одного из образцов сигарет по выходу конденсата были получены следующие данные: в 1—4-й затяжках содержалось 25 % конденсата, в 5—8-й — 35, а в 8—11-й — 40 %. Следовательно, последние затяжки по содержанию дыма отличаются более высокой концентрацией веществ, в связи с чем увеличение длины

окурка (уменьшение числа затяжек) снижает потребление табачного дыма курильщиком.

Выход главной струи дыма в значительной степени увеличивается с повышением объема затяжки. То же самое происходит при уменьшении паузы между затяжками и увеличении продолжительности затяжки. Данные по выходу конденсата для одних и тех же сигарет представлены в табл. 38.

Данные табл. 38 наглядно показывают, что характер потребления сигареты оказывает большое влияние на выход табачного дыма. Это, в свою очередь, связано с тем, сколько дыма «усвоится» организмом курильщика. Но в этом случае необходимо учитывать и другой фактор: до какой степени глубокую затяжку делает курильщик и сколько времени дым находится в его организме. В одних случаях дым удерживается на 20—50 %, в других, если он находится в легких от 5 до 30 с, — на 82—97 %. Однако исследований в этом направлении проводилось мало.

Изучение индивидуальных особенностей потребления сигарет позволило установить следующую тенденцию: систематически увеличивается длина окурка, закономерно растет число потребляемых сигарет на одного курильщика, но одновременно с этим снижается потребление курильщиком никотина и конденсата. Последнее определяется не только увеличением длины окурка, но и рядом других причин, способствующих значительному уменьшению выхода дыма.

Таблица 38

Выход конденсата при курении

Характер курения	Число затяжек	Выход конденсата, мг/сиг.
Объем затяжки, мл/с:		
5	15	11,1
17,5	12	32,8
25	12	44,5
Частота затяжек в минуту:		
1	12	36,3
2	17	51,0
3	19	57,0
Продолжительность затяжки, с:		
2	12	36,3
4	9	69,5
6	8	82,3
непрерывно	1	139,3
Длина сгоревшего табачного штранга, мм:		
25	8	19,6
40	12	32,8
55	17	51,3

Долгое время возможность воздействовать на привычки курильщиков совершенно не принималась во внимание, так как считалось, что здесь действуют неуправляемые факторы. Однако характер потребления курительных изделий отнюдь не является стабильной величиной и на него можно по ряду признаков оказывать вполне ощутимое влияние.

Влияние на состав дыма свойств табака

Накоплен значительный экспериментальный материал по составу дыма различных табаков. Например, при анализе некоторых образцов выход конденсата варьировал от 24 до 48 мг на 1 г сгоревшего табака. Это определяется многими причинами, в том числе ботаническим сортом табака. По данным американских исследователей, табак сортотипа Брайт продуцирует конденсат в количестве 32,8 мг/сиг., Берлей — 14,6, Восточный — 25,2 мг/сиг. Имеются также сведения об объемной доле СО в дыме некоторых сортотипов табаков (%): Берлей — 5,2, турецкий — 2,9, греческий — 1,8, африканский — 3,9.

Состав дыма в значительной степени зависит от ярусности листа (ломки), и выход конденсата закономерно увеличивается от нижней ломки к верхней.

Многие специалисты табачной промышленности не без основания утверждают, что выход компонентов дыма в большей мере зависит от агроэкологических условий выращивания табака, чем от его ботанического сорта. В результате орошения, например, можно резко снизить содержание в табаке никотина. В лаборатории химии ВИТИМа проводилось изучение комплексного влияния водоснабжения и минерального питания табачного растения (сорт Самсун 93, выращенный в Армении). Путем варьирования этих факторов удалось добиться изменения содержания ряда соединений табачного дыма в следующих пределах: парафины — 1,69—3,8 мг/г, нелетучие карбонильные соединения — 5—9,1 мг/г, нелетучие кислоты — 50,9—125,1 мг/г, летучие фенолы — 302—610 мкг/г. Эти данные достаточно убедительно подчеркивают значимость агроэкологических факторов. Столь же существенное влияние на состав дыма оказывают степень зрелости табачного листа и наличие на нем прозелени.

Внимание исследователей привлекло также влияние способа сушки на состав дыма. В лаборатории химии НИИ табака и махорки анализировали состав дыма от табака сорта Американ 572, высушенного различными способами. Были получены образцы следующей окраски: красная, оранжево-красная и оранжево-желтая. При анализе состава дыма результаты оказались следующими (мг/г): парафины — 1,16—4,2, нелетучие карбонильные соединения — 7,43—17,64, летучие карбонильные соединения — 3,69—5,26.

Кроме того, были проанализированы характеристики сигарет, произведенных в России с 1994 по 2001 г. (табл. 39).

Во время ферментации в зависимости от ее режимов заметно изменяется состав табака и соответственно табачного дыма. Исследования, проводившиеся в лаборатории химии ВИТИМа, показали, что дым неферментированного и ферментированного табаков, а также табака, подвергавшегося различным режимам ферментации, существенно отличается по содержанию отдельных групп веществ и компонентов: алкалоиды — 1,22—1,71 мг/г, индольные вещества — 52,2—180 мкг/г, нелетучие кислоты — 149,3—205,9 мкг/г, летучие кислоты — 458,4—542,5 мг/г, летучие фенолы — 502—692 мкг/г.

Изменения в составе табака и дыма наблюдаются при паротермической обработке на табачных фабриках, а также при использовании других технологических процессов.

Вышесказанное подтверждает то, что состав табака не является постоянной величиной, на него можно воздействовать в широких пределах и изменять в заданном направлении. Изменить состав дыма можно путем обогащения табака различными добавками. Например, для искусственного улучшения ароматических и вкусовых свойств применяют довольно разнообразный ассортимент веществ натурального происхождения и продуктов химического синтеза. Используя отдельные фракции веществ, извлеченных органическими растворителями из табачных отходов, можно в значительной степени улучшить курительные свойства табака. Хорошие результаты дало применение экстракта из табака, полученного с помощью сжиженного диоксида углерода. Широко используют для улучшения аромата и вкуса дыма экстракты из нетабачных материалов. Следует отметить, что применение природных ароматизаторов приводит, как правило, к существенному (на 70—80 %) увеличению содержания в дыме малолетучих карбонильных соединений, улучшающих его ароматические свойства.

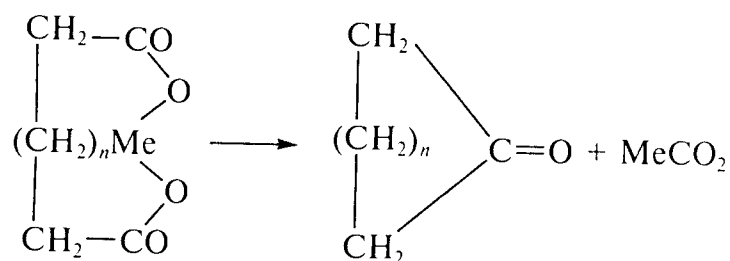
Таблица 39

Динамика изменения качества сигарет

Год	Содержание, мг/сиг.	
	смолы	никотина
1994	23	1,5
1995	22	1,3
1996	20	1,2
1997	18	1,1
1998	15	1,0
1999	15	0,9
2000	13	0,9
2001	12	0,8

Обогащение табака ментолом для ароматизации приводит к появлению этого компонента в значительном количестве в дыме. Это же наблюдается при использовании кумарина и его производных.

Для повышения концентрации в дыме карбонильных соединений заданного состава (нелетучих) табак можно обработать солями органических кислот и двухвалентных металлов (Ca, Ba, Sr и др.). Например, при высокой температуре возможно образование и появление в дыме кетона:



Таким путем количество карбонильных соединений в дыме удастся повысить на 10—50 %. Неплохой эффект по улучшению курительных свойств наблюдается при использовании малоната бария, а также смеси стеарата и формиата бария.

Для уменьшения содержания в табачном дыме 3,4-бензпирена к табаку добавляют вещества, которые в условиях, характерных для зоны горения, должны ингибировать каталитические и цепные реакции пиросинтеза 3,4-бензпирена, обогащать зону горения табака кислородом в целях разрушения 3,4-бензпирена, уменьшать его концентрацию за счет снижения температуры горения табака. В этом направлении проводилось очень много работ. Для снижения температуры в зоне горения, например, предлагается использовать $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, глицерин и другие вещества. Обработка табака NaNO_3 приводит к резкому снижению содержания в дыме 3,4-бензпирена и других токсичных веществ.

На практике, однако, использование таких рекомендаций затруднено, так как наряду с уменьшением содержания в дыме 3,4-бензпирена могут образовываться повышенные количества канцерогенных веществ типа нитрозоаминов. Это еще раз говорит о том, что любая добавка к табаку должна оцениваться по комплексному влиянию ее на состав дыма, а не только по содержанию какого-то одного компонента. Примером этому могут служить исследования Бенера, который добился снижения в дыме конденсата (с 36,8 до 30,4 мг/сиг.) путем обработки табака борной кислотой и тетраборатом натрия, но при этом почти в 2 раза увеличилось содержание фенолов и 3,4-бензпирена.

Довольно значительные изменения в составе дыма наблюдаются после экстракции табака различными растворителями, в частности существенно снижается концентрация в дыме полициклических углеводородов и конденсата. Но в технологическом от-

ношении эта операция неудобная и практического применения пока не нашла.

В заключение следует остановиться на свойствах восстановленного табака и взорванной жилки. При сгорании они продуцируют на 30—40 % меньше конденсата дыма и других токсичных веществ, чем натуральный табак. Поэтому применение восстановленного табака является одним из наиболее эффективных и перспективных способов воздействия на состав главной струи дыма.

Влияние на состав дыма технологических свойств курительных изделий

Пожалуй, ни один из технологических показателей не изучался так подробно, как влияние на состав дыма влажности табака в сигарете. Исследования проводились в довольно широком диапазоне влажности: от 3 до 22 %. Было установлено, что по мере повышения влажности значительно увеличивается количество табака, дым при сгорании которого образует главную струю (45—58 %). За счет этого несколько увеличивается выход сухого конденсата (26,7—29,7 мг/сиг.), но снижается содержание в дыме никотина (1,73—1,47 мг/сиг.) и летучих фенолов (250—150 мкг/мг). Снижение выхода никотина и фенолов обусловлено, вероятно, тем, что при увеличении влажности табака повышается сопротивление затяжке несгоревшего сигаретного штранга и в результате возрастает его удерживающая способность к веществам дыма. Следует отметить, что для газообразных продуктов (CO) этого не наблюдалось.

Определенный интерес представляет влияние на выход дыма таких взаимосвязанных показателей, как сопротивление затяжке и масса сигареты (рис. 13). Следует обратить внимание на то, что сигареты меньшей массы продуцируют больше дыма.

На состав дыма значительное влияние оказывает ширина табачного волокна (табл. 40). Наблюдается отчетливая закономерность: с увеличением ширины волокна растет выход веществ дыма. Такую же картину наблюдали при исследовании никотина.

Формат папирос также связан с выходом дыма, что было показано исследованиями в лаборатории хи-

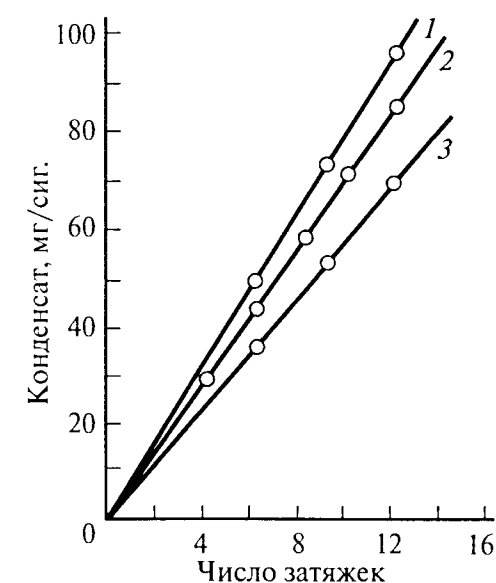


Рис. 13. Влияние сопротивления затяжке и массы сигареты на выход влажного конденсата:

1 — (431 ± 24) Па, 0,97—0,985 г;
2 — (588 ± 24) Па, 1,045—1,055 г;
3 — (931 ± 4) Па, 1,19—1,205 г

Таблица 40

Взаимосвязь состава дыма и ширины табачного волокна

Ширина табачного волокна, мм	Конденсат, мг/сиг.	3,4-Бензпирен, мкг/100 сиг.
0,37	23,0	2,1
0,45	24,4	2,3
0,75	25,4	3,3
1,12	27,3	3,4
2,80	29,1	3,7

Таблица 41

Состав дыма при выкуривании различных курительных изделий

Вещество	Трубка	Сигарета
Конденсат, мг/г	135,0	76,0
Никотин, мг/г	5,8	4,2
Фенолы, мкг/г	923,0	582,0
3,4-Бензпирен, мкг/100 г	29,2	7,1

мии ВИТИМа. Результаты получали в расчете на 1 г сгоревшего табака. С увеличением формата наблюдалось уменьшение содержания оснований, но значительное увеличение количества карбонильных соединений, кислот и спиртов.

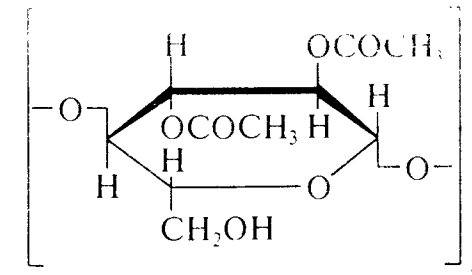
Заметное влияние на состав дыма оказывает вид курительной продукции (табл. 41).

При выкуривании сигарет и папирос дым будет иметь также различный состав.

Влияние на состав дыма фильтрующих материалов

Одно из наиболее эффективных средств уменьшения токсичности табачного дыма — применение фильтрующих материалов. Вопросы, связанные с применением фильтров, достаточно подробно изучались еще в 1930-х годах А. А. Шмуком и его сотрудниками. Широкое практическое применение фильтры получили в 1950—1960-е годы, в настоящее время основная масса курительной продукции выпускается с фильтрами.

Для изготовления фильтров используют различные материалы: бумагу, вискозу, адсорбенты, полимерные волокна и др. На основе таких материалов изготавливают и составные фильтры (например, частицы угля с ацетатным волокном). Около 80 % всех фильтров выпускают из ацетатного волокна, преимущественно диацетилцеллюлозы:



Ацетатные фильтры относительно дешевы и эффективно удерживают многие вредные вещества табачного дыма. Более высокой эффективностью обладают фильтры, изготовленные из очень тонких волокон: если вначале использовали волокно 16 денье*, то в настоящее время используются волокна 1,5 денье. Сечение волокон может иметь различную форму. Фильтры должны не только уменьшать количество дыма, поступающего с главной струей в организм человека, но и избирательно удалять наиболее токсичные вещества, т. е. обладать селективной способностью.

При прохождении аэрозольных частиц табачного дыма в промежутках между волокнами фильтра некоторые из них сталкиваются с поверхностью волокна и прочно удерживаются волокном за счет межмолекулярных сил. Процесс удерживания сложен и недостаточно изучен. Доказано, что он основан на ряде эффектов: инерционном, диффузионном, седиментационном, ситовом, электростатическом притяжения, касания. Проявление того или иного эффекта зависит от диаметра аэрозольной частицы. Если считать средний диаметр частицы табачного аэрозоля равным 0,23 мкм, то, вероятно, главную роль в удерживании частицы будут играть эффекты инерционный, диффузионный и касания.

Степень улавливания частиц табачного аэрозоля при прохождении через ацетатный фильтр зависит от среднего диаметра частиц (рис. 14). Частицы более крупные лучше задерживаются фильтром — последний действует подобно механическому сити. Однако в основе ситового эффекта фильтра лежат совсем другие явления. Это видно хотя бы из того, что у обычного фильтра рассто-

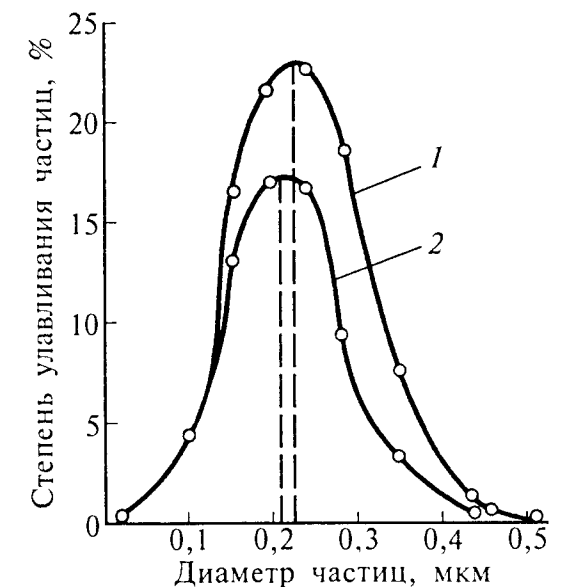


Рис. 14. Изменение диаметра частиц дыма после прохождения ацетатного фильтра:

1 — нефильтрованный дым; 2 — фильтрованный дым

* Денье — масса 9 км волокна в граммах.

Таблица 42

Удерживающая способность фильтров, %

Компонент дыма	Фильтр	
	ацетатный	целлюлозный
Конденсат (сухой)	17--44	24--47
Основания	16--52	24--47
Фенолы	36--89	26--51

ние между волокнами в поперечном сечении составляет около 100 мкм, в то время как средний диаметр аэрозольной частицы табачного дыма почти в 400 раз меньше. Следовательно, просеивания частиц по размерам, как это имеет место на обычном сите, в этом случае наблюдаться не будет.

Важнейшей характеристикой фильтра является его удерживающая способность R (%), которую определяют прямым и косвенным способами по формулам

$$R = E/(H + E) \cdot 100 \text{ (прямой способ);}$$

$$R = (S - H)/S \cdot 100 \text{ (косвенный способ),}$$

где E — часть компонента, удержанная фильтром; H — часть компонента, прошедшая фильтр; S — общее количество компонента, поступающее на фильтр.

Таким образом, при использовании прямого метода анализу подвергают вещества, задержавшиеся на фильтре и прошедшие через фильтр, косвенного метода — соответственно дым сигарет без фильтра и с фильтром.

Накоплен значительный материал по удерживающей способности фильтров. Для ацетатного и бумажного (целлюлозного) фильтров величина R колеблется в следующих пределах (табл. 42).

Рассмотрим более подробно удерживающую способность фильтра как функцию его физических показателей. Прежде всего фильтр характеризуется сопротивлением затяжке p (Па) для заданного расхода воздуха (обычно 17,5 мл/с):

$$p = \varepsilon L V / A,$$

где ε — коэффициент сопротивления, Па·с/см²; L — длина фильтра, см; V — расход воздуха, мл/с; A — площадь поперечного сечения фильтра, см².

Постоянная величина ε обеспечивает возможность сравнения фильтров на основе их сопротивления затяжке.

Изменение удерживающей способности фильтра R в зависимости от его длины L можно выразить уравнением

$$R = 1 - e^{-\mu L},$$

где μ — коэффициент фильтрации (постоянная величина), см⁻¹.

Справедливость этого уравнения была доказана при анализе никотина, смолы и других веществ, проходящих через фильтры различной длины.

Установлена прямая зависимость между сопротивлением затяжке и удерживающей способностью фильтра. Эту зависимость отражает уравнение

$$\mu = \sigma \varepsilon,$$

где σ — коэффициент удерживания, с⁻¹.

Значения этих постоянных для различных фильтрующих материалов приведены в табл. 43.

При высоком значении σ можно достичь хорошей удерживающей способности при относительно низком сопротивлении фильтра. Так, ацетатный фильтр задерживает 11 % компонентов газовой фазы дыма, фильтр с активным углем — около 80 %.

Разные вещества дыма неодинаково удерживаются одними и теми же фильтрующими материалами. Значение R зависит как от химических свойств материала, так и от физико-технологических параметров фильтра. Абсолютная величина R определяется многими факторами: длиной фильтра, его сопротивлением затяжке, видом пластификатора, применяемого для улучшения технологических свойств фильтра, и т. п.

При рассмотрении механизма удерживания волокнистым фильтром аэрозольных частиц следует учитывать, что определенная часть веществ, задержанных фильтром в предыдущих затяжках, может вытесняться из фильтра во время последующих затяжек. Это явление используется, например, для обогащения табачного дыма ментолом, который предварительно наносят на фильтр. Элюирующей способностью обладает и сам табачный дым. Элюирование никотина, например, может достичь 24 %. При пропускании чистого воздуха элюирование веществ с фильтра не происходит.

Таблица 43

Характеристика фильтрующих материалов

Материал	ε	μ	σ
Ацетилцеллюлоза	0,115	0,232	2,0
Вискоза	0,072	0,183	2,5
Табачный штранг	0,042	0,130	3,1
Бумага с ватой	0,110	0,390	3,5
Бумага	0,045	0,244	5,4

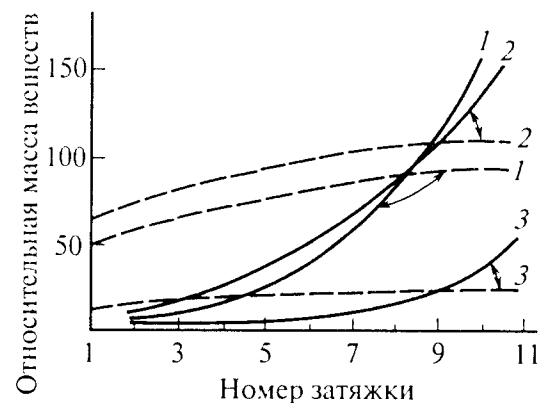


Рис. 15. Эффект вытеснения табачным дымом из ацетатного фильтра с углем веществ, задержанных ранее:

1 — изопрен; 2 — ацетальдегид; 3 — ацетон; ———— сигарета с фильтром; ----- сигарета без фильтра

более вредные вещества избирательно. Приведенные выше данные свидетельствуют о селективном действии ацетатного фильтра в отношении фенолов дыма.

В чем же заключается механизм селективного удаления волокнистым фильтром компонентов, входящих в состав аэрозольных частиц? По этому вопросу существует две точки зрения.

По мнению швейцарского ученого Вальтца, селективное удержание компонентов дыма возможно только в том случае, если они способны во время прохождения аэрозольной частицы через волокнистый фильтр испаряться из нее и переходить в газовую фазу. Находясь в парообразном состоянии, эти вещества хорошо контактируют с волокнами фильтра и удерживаются за счет различного рода физико-химических связей. Предполагается, что таким образом фенолы избирательно удерживаются ацетатными волокнами. В то же время малолетучие компоненты дыма (3,4-бензпирен, скополетин и др.) не должны селективно удерживаться фильтром, поскольку они не присутствуют в газовой фазе дыма.

Однако многочисленные результаты экспериментальных исследований, выполненных в нашей стране и за рубежом, говорят о том, что разработанные Вальтцем теоретические основы селективной фильтрации табачного дыма не могут объяснить полностью все многообразие процессов, протекающих при фильтрации, и заставляют предполагать, что наряду с избирательным удерживанием веществ из газовой фазы существует еще какой-то механизм селективности.

Сотрудниками ВИТИМа в 1970 г. выдвинуто предположение о возможности селективной фильтрации компонентов, входящих в состав аэрозольных частиц, без перехода их в газовую фазу. Это

вытеснение адсорбированных веществ из фильтра наглядно показано на рис. 15. Если ацетатный фильтр, содержащий 20 % активного угля, вначале очень сильно поглощал некоторые компоненты газовой фазы, то в последних затяжках их продуцировалось значительно больше, чем в контрольных сигаретах без фильтра.

Повышение удерживающей способности фильтра в общем не представляет особых затруднений. Это достигается, в частности, путем увеличения его длины или сопротивления затяжке. Но чтобы при этом не ухудшались курительные свойства, важно удалять наи-

более вредные вещества избирательно. Приведенные выше данные свидетельствуют о селективном действии ацетатного фильтра в отношении фенолов дыма.

В чем же заключается механизм селективного удаления волокнистым фильтром компонентов, входящих в состав аэрозольных частиц? По этому вопросу существует две точки зрения. По мнению швейцарского ученого Вальтца, селективное удержание компонентов дыма возможно только в том случае, если они способны во время прохождения аэрозольной частицы через волокнистый фильтр испаряться из нее и переходить в газовую фазу. Находясь в парообразном состоянии, эти вещества хорошо контактируют с волокнами фильтра и удерживаются за счет различного рода физико-химических связей. Предполагается, что таким образом фенолы избирательно удерживаются ацетатными волокнами. В то же время малолетучие компоненты дыма (3,4-бензпирен, скополетин и др.) не должны селективно удерживаться фильтром, поскольку они не присутствуют в газовой фазе дыма.

Однако многочисленные результаты экспериментальных исследований, выполненных в нашей стране и за рубежом, говорят о том, что разработанные Вальтцем теоретические основы селективной фильтрации табачного дыма не могут объяснить полностью все многообразие процессов, протекающих при фильтрации, и заставляют предполагать, что наряду с избирательным удерживанием веществ из газовой фазы существует еще какой-то механизм селективности.

Сотрудниками ВИТИМа в 1970 г. выдвинуто предположение о возможности селективной фильтрации компонентов, входящих в состав аэрозольных частиц, без перехода их в газовую фазу. Это имеет место в том случае, если аэрозольные частицы неоднородны не только по своим размерам (это доказано), но и по химическому составу. Здесь следует указать, что Вальтц, разрабатывая теорию селективной фильтрации, исходил из того, что состав аэрозольных частиц по соотношению компонентов совершенно идентичен. Следовательно, хотя фильтры и проявляют ситовый эффект, соотношение компонентов в дыме не меняется и селективного удаления того или иного вещества, находящегося в аэрозольной частице, не происходит.

Как показали исследования, выполненные в лаборатории химии ВИТИМа, состав аэрозольных частиц неидентичен. С помощью установки аэрозольные частицы удалось разделить на две условные фракции: крупную и мелкую. Конденсация твердой фазы проходила в двух последовательно соединенных ударных ловушках, различавшихся диаметром сопла и его расстоянием от ударной поверхности. Полученные фракции конденсата подвергали анализу на содержание оснований, углеводов, кислот, карбонильных соединений, фенолов и других веществ. В результате было установлено, что по соотношению компонентов данные фракции существенно отличаются друг от друга. В связи с этим сделан следующий вывод: поскольку фильтры оказывают селективное действие на изменение среднего размера частиц аэрозоля (ситовый эффект), а химический состав мелких и крупных частиц неоднороден, то не исключена возможность селективной фильтрации компонентов твердой фазы (аэрозольных частиц).

Каким же образом рассчитывать селективное удержание того или иного компонента? Для этой цели в качестве эталона сравнения предлагается брать вещества или группу веществ, которые отличаются низкой упругостью паров, т. е. не могут по теории Вальтца удерживаться селективно. В качестве эталонных веществ в дыме используют сухой конденсат, никотин, скополетин и др. Для расчета можно воспользоваться формулой

$$S_i = (1 - R)/(1 - R_i),$$

где S_i — селективность фильтра по отношению к компоненту i ; R и R_i — удержание соответственно эталонного и анализируемого веществ.

Во всех случаях, если вещество удерживается селективно, наблюдается превышение R_i над R . Например, анализ ацетатных фильтров показал, что их селективность по отношению к фенолам находится в пределах 1,5 — 3,3.

Что же касается компонентов газовой фазы, то наибольшую селективность проявляют так называемые «реакционные» фильтры. Например, в опытах с пропиткой силикагеля солянокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина, являющимся специфиче-

ским реагентом на карбонильные соединения, удалось удалить из газовой фазы дыма значительные количества ацетальдегида, акролеина и других веществ этого класса. Использование других реагентов позволит расширить сферу применения «реакционных» фильтров.

Влияние на состав дыма свойств сигаретной бумаги

Свойства сигаретной бумаги ранее практически не учитывались среди факторов, влияющих на состав дыма. Рассматривался лишь вопрос о ее горючести, которая связывалась с поддержанием тления сигареты между затяжками. Воздухопроницаемость же бумаги в расчет не бралась. Однако, начиная с 1960-х годов, этот показатель стал привлекать внимание исследователей. Оказалось, что он интересен с точки зрения регулирования состава дыма. Воздухопроницаемость сигаретной бумаги определенным образом связана с ее горючестью, а также со степенью вентиляции сигарет.

Воздухопроницаемость сигаретной бумаги зависит от двух факторов: пористости сигаретной бумаги, образующейся в процессе ее изготовления, и перфорации — искусственного увеличения количества и размера отверстий в бумаге механическим, электрическим или другим способом. О воздухопроницаемости бумаги судят обычно по объему воздуха (мл), проходящего в течение 1 мин при постоянной разнице давлений 980 Па через поверхность бумаги площадью 1 см². Используются и другие показатели.

Выход конденсата для сигарет, изготовленных из бумаги с природной пористостью, меньше, чем в случае применения перфорированной бумаги, при одном и том же показателе воздухопроницаемости. Оказалось, что при

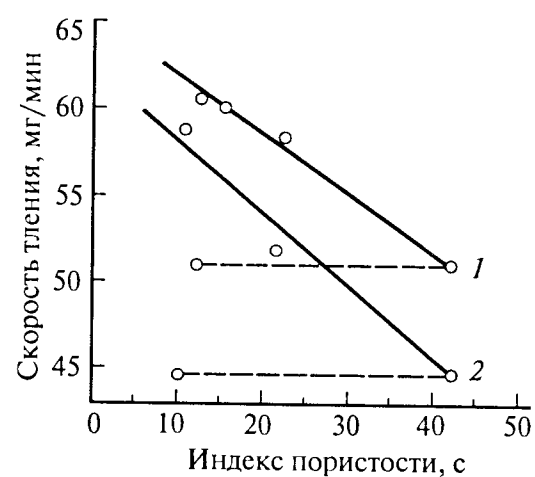


Рис. 16. Влияние свойств бумаги на скорость тления сигарет:

1 — цитрат калия; 2 — фосфат аммония; — пористость; - - - перфорация

этих условиях пористая бумага обладает значительно большей скоростью тления. В результате увеличивается количество табака, дым при сгорании которого направляется в боковую струю, и уменьшается поступление твердой фазы в главную струю. На рис. 16 показана зависимость скорости тления сигареты от свойств бумаги.

В табл. 44 приведены данные о влиянии пористости бумаги на выход никотина и конденсата.

Поскольку сигареты с высокопористой бумагой обладали боль-

Таблица 44
Зависимость выхода никотина и конденсата от пористости бумаги

Сорт бумаги	Среднее число затяжек на 1 сигарету	Содержание никотина в дыме, мг/сиг.	Выход конденсата, мг/сиг.
C	12,2	1,06	20,6
D	11,7	0,93	18,3
E	11,3	0,90	17,7
F	10,7	0,78	14,1

Примечание. Воздухопроницаемость снижается по вертикали: C < D < E < F.

шей тлеющей способностью, то для их прокуривания требовалось меньшее число затяжек. И хотя число затяжек уменьшилось на 12 %, снижение выхода никотина было значительно большим — на 26 %, а конденсата — на 32 %.

По тлеющей способности сигареты с перфорированной и неперфорированной бумагой различаются. В первом случае вследствие разбавления дыма во время затяжки прокуривается меньше табака, а число затяжек оказывается большим, чем во втором. В результате выход никотина уменьшается примерно на 5 %.

По мнению Мюллера, использование перфорированной бумаги более предпочтительно, поскольку в этом случае легко получить образцы с любыми заданными свойствами по воздухопроницаемости без ухудшения ее механических свойств, в то время как пористую бумагу трудно перерабатывать на сигаретных машинах. При совместном использовании фильтров и перфорированной бумаги удавалось снижать выход конденсата и никотина более чем на 40 %.

Эффективность действия перфорированной бумаги объясняется изменением соотношения количеств табачного штранга, продуцирующих дым в главную и боковую струи. С увеличением воздухопроницаемости при давлении 980 Па все большее количество табака продуцирует дым в боковую струю (рис. 17).

Особенно интересные результаты получены Рикардом, который обнаружил значительное уменьшение компонентов газовой фазы при использовании бумаги с высокой воздухопроницаемостью. Применение бумаги с перфорацией, представляющей собой две и более прерывистые линии, которые проходят вдоль главной оси сигареты и на равном расстоянии друг от друга,

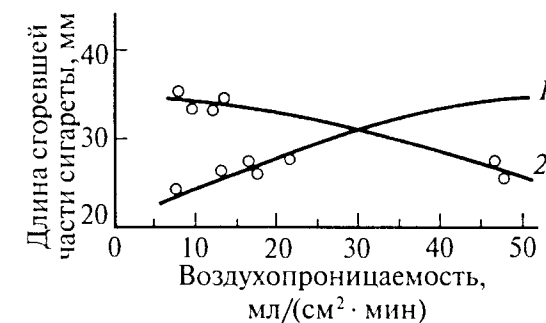


Рис. 17. Влияние воздухопроницаемости бумаги на сгорание сигаретного штранга:

1 — боковая струя; 2 — главная струя

позволило снизить газовую фазу на 20—65 %. В этом случае перфорированная бумага обладала явными преимуществами по сравнению с фильтрами, содержащими адсорбенты для поглощения газообразных веществ. На рис. 18 показано влияние вида перфорации бумаги на выход CO и CO₂ от затяжки к затяжке.

При использовании перфорированной бумаги компоненты газовой фазы уменьшаются в гораздо большей степени, чем конденсат и особенно никотин (рис. 19). Это объясняется диффузией газообразных веществ через поры сигаретной бумаги во время затяжек. Таким образом, увеличение воздухопроницаемости бумаги дает возможность улучшить состав дыма, особенно в отношении газообразных и высоколетучих веществ.

Применение перфорированной бумаги представляет большой интерес, так как оно не связано с существенным изменением технологии изготовления бумаги и достигается относительно простыми средствами. При этом существенную роль играют форма и расположение отверстий. Особенно эффективно применение перфорированной бумаги совместно с ацетатными фильтрами.

Эффект применения сигаретной бумаги с повышенной воздухопроницаемостью приводит в конечном итоге к разбавлению табачного дыма воздухом. В практике изготовления сигарет применяют дополнительную систему разбавления дыма через отверстия в фильтре, которые лучше всего получать с помощью лазера (рис. 20).

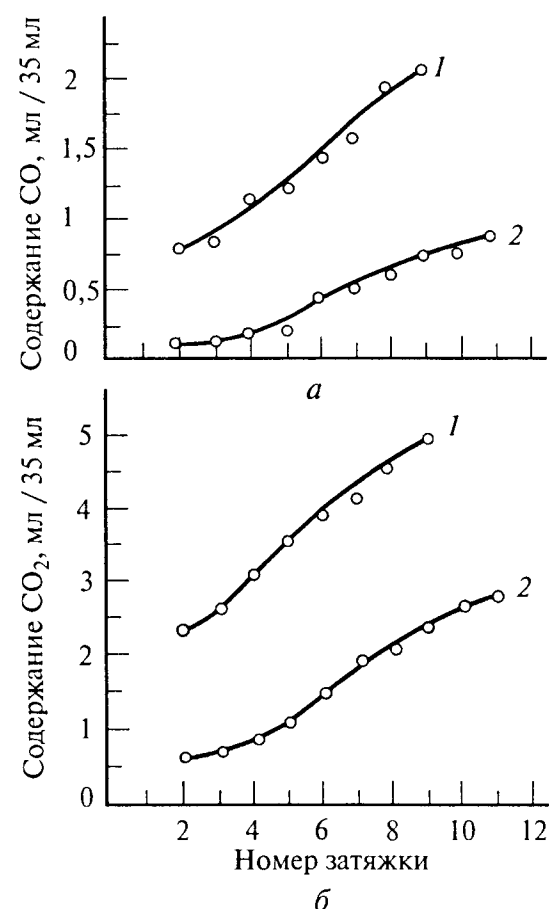


Рис. 18. Влияние перфорации сигаретной бумаги на выход CO (а) и CO₂ (б) от затяжки к затяжке: 1 — неперфорированная бумага; 2 — бумага с двойной линейной перфорацией

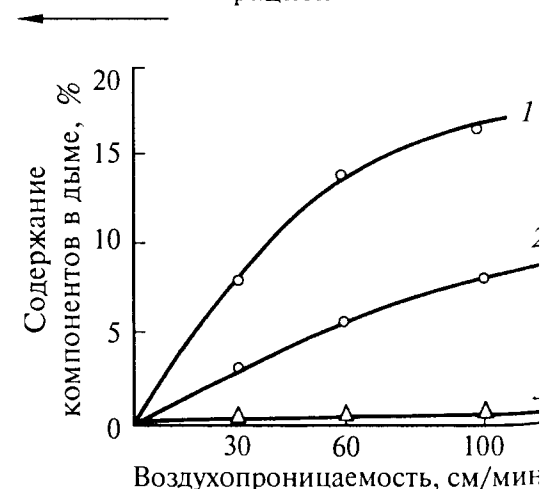


Рис. 19. Влияние перфорации сигаретной бумаги на выход компонентов дыма: 1 — CO; 2 — конденсат; 3 — никотин

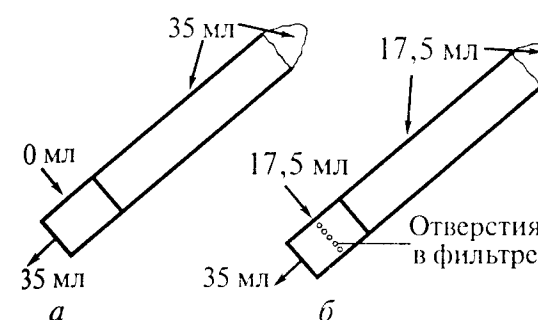


Рис. 20. Разбавление дыма сигарет воздухом за счет использования фильтра без перфорации (а) и с перфорацией (б)

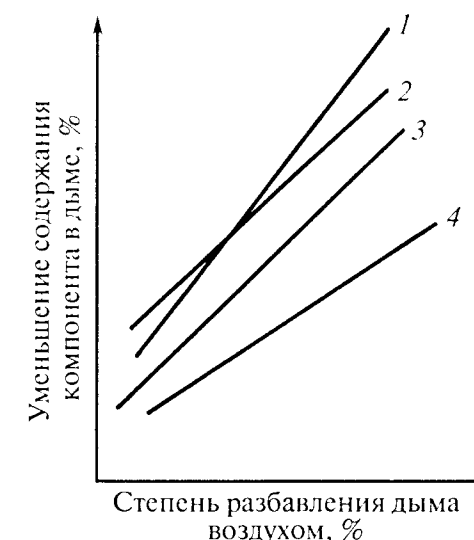


Рис. 21. Влияние степени разбавления дыма на концентрацию его компонентов: 1 — CO; 2 — NO; 3 — смола; 4 — никотин

Регулируя количество и величину отверстий, можно достичь степени разбавления дыма от 0 до 75 % и за счет этого оказывать прямое влияние на выход компонентов дыма (рис. 21). Установлено, что при одинаковом разбавлении дыма содержание летучих компонентов (CO, NO) снижается гораздо больше, чем содержание смол. В свою очередь, содержание никотина снижается в меньшей степени, чем содержание смолы. Это обеспечивает селективное снижение содержания некоторых составляющих дыма.

Глава 14. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА И ПОКАЗАТЕЛИ БЕЗОПАСНОСТИ ТАБАКА

Одной из основных задач науки о химии табака является разработка объективных показателей качества табачного материала и курительных изделий. В связи с этим рассмотрим способы объективной оценки курительных свойств по химическому составу табака.

Выдающуюся роль в разработке объективных методов оценки качества табака сыграли труды А. А. Шмука. Обширные исследования, которые проводила его лаборатория по химическому анализу самых различных табаков, завершились разработкой ряда «чисел качества». К ним относятся:

общее содержание никотина в табаке — показатель физиологической крепости;

общее содержание «свободных» оснований на уровне содержания никотина более 1,5 % — показатель вкусовой крепости;

содержание аммиака — показатель вкусовой крепости;
азотное число — показатель вкусовой крепости изделий, представляющий собой отношение содержания азота никотина к содержанию аммиачного азота (с повышением этого числа качество табака улучшается);

общее содержание белка — показатель вкусового ощущения горечи (с повышением содержания белков вкусовые свойства табака ухудшаются);

общее содержание углеводов — показатель качества вкуса (с повышением содержания углеводов качество табака улучшается);

число Шмука — показатель общих курительных достоинств табака, за исключением ароматичности, представляющий собой отношение количества углеводов к количеству белков (не является универсальным и применяется к табакам одного сорта и района произрастания);

общее содержание золы — показатель общих курительных достоинств табака (с повышением содержания золы качество табака ухудшается).

Предложенная А. А. Шмуком система показателей качества и в настоящее время не потеряла своего значения. Широко, например, используется число Шмука. Как мы видим, А. А. Шмук впервые предложил принцип построения качественного числа: отношение содержания благоприятно действующих веществ к содержанию неблагоприятно действующих. Более поздние работы других ученых в данном направлении явились, по существу, развитием этого принципа и представляют в настоящее время лишь исторический интерес.

Заметным шагом вперед явились исследования болгарского ученого Л. Гюзелева. Используя усовершенствованный метод дегустации и вариационно-статистическую обработку экспериментальных данных, он предложил два числа (%) для определения качества:

$$\text{Число аромата} = \frac{\text{Содержание сырой золы}}{\text{Содержание белков}}.$$

$$\text{Число вкуса} = \frac{\frac{\text{Содержание углеводов} + \text{Содержание золы} + \text{Содержание никотина}}{\text{Содержание белков} + \text{Содержание золы} + \text{Содержание углеводов} + \text{Содержание никотина}}}{\frac{\text{Содержание белков} + \text{Содержание золы} + \text{Содержание углеводов} + \text{Содержание никотина}}{(\text{выше } 15\%) \quad (\text{выше } 1,6\%)}}.$$

Дальнейшие исследования по разработке методов объективной оценки курительных свойств табака нашли отражение в трудах И. Г. Мохначёва и А. И. Смирнова, которые исходили из того, что между химическим составом табака и его курительными свойствами, безусловно, существует связь, которая вряд ли представляет собой простое отношение одних компонентов к другим. В этой связи

лежит гораздо более сложная зависимость, установление которой без современных методов математической статистики и использования ЭВМ невозможно. На основе такого подхода были обработаны многолетние данные по химическому составу и дегустационным оценкам в промышленности. В результате удалось получить уравнения регрессии, позволяющие по содержанию в табаке углеводов (У), белков (Б) и смолы (С) расчетным путем определить аромат (А) и вкус (В). Например, для скелетной группы табаков:

$$\left. \begin{aligned} A &= 18,9 + 0,414U - 0,0135U^2 - 0,278B \\ B &= 19,0 + 0,264U - 0,0080U^2 - 0,266B \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{уравнения по двум химическим} \\ \text{показателям — } U \text{ и } B; \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} A &= 17,3 + 0,480C - 0,2050U - 0,0062U^2 - 0,225B \\ B &= 17,1 + 0,370C - 0,1880U - 0,0058U^2 - 0,205B \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{уравнения по трем} \\ \text{химическим показателям — } C, U \text{ и } B. \end{array}$$

Подобного рода уравнения были получены также для ароматических табаков Самсун и Дюбек. Сходимость дегустационных данных с расчетными была высокой и характеризовалась стандартной ошибкой около 2,5 %. Преимущество такого подхода к объективной оценке качества очевидно. Полученные уравнения позволяют на основании небольшой информации о химическом составе табака дать конечную оценку аромата и вкуса в балльной системе, которая используется в промышленности.

Последующие работы в этом направлении позволили разработать экспресс-метод определения аромата и вкуса. При спектрофотометрическом изучении спиртовых экстрактов из различных табаков с известной дегустационной оценкой было установлено, что величина коэффициента пропускания T при $\lambda = 665$ нм имеет тесную корреляцию с А и В. Для количественных расчетов применяются уравнения регрессии

$$A = 13,3 + 0,063 T_{665}; \quad B = 13,8 + 0,052 T_{665}.$$

Стандартная ошибка оценки уравнений находится в пределах 3 %. В целях упрощения метода эти уравнения в виде номограмм были нанесены на стандартный бланк к записывающему спектрофотометру, что позволило производить прямой съем показаний оценок аромата и вкуса с помощью одного и того же бланка для нескольких образцов табака.

Определение курительных свойств по химическому составу табачного дыма

Первым качественным показателем, который установил А. А. Шмук, была реакция главной струи дыма. Оказалось, что с улучшением качества табаков восточного типа рН сдвигается в

кислую сторону. На этом основании табаки восточного типа были отнесены к так называемой кислой группе, в то время как сигарные табаки, у которых реакция струи дыма всегда щелочная, были отнесены к щелочной группе. Таким образом, величина рН дыма уже в определенной мере характеризует качество. За рубежом этот показатель используется очень широко.

Второй показатель, также предложенный А. А. Шмуком, — редуцирующая способность дыма (содержание в нем карбонильных соединений), которая оказалась связанной с его вкусовыми свойствами. Установлено, что с повышением качества табака увеличивается редуцирующая способность дыма. На основании этого положения румынский исследователь Трифу предложил использовать отношение общей редукции дыма к содержанию в дыме общего азота. Он считал, что эта величина более тесно коррелирует с качеством табака.

Японский ученый Оби использовал данные газохроматографического анализа газовой фазы дыма. Для оценки качества применен показатель

$$K = F/E \cdot 100,$$

где F — сумма всех площадей пиков веществ, которые, как полагает Оби, образовались при пиролизе углеводов и смолы (изопрен, 2-метилфуран и др.); E — то же, для компонентов, которые образовались при пиролизе клетчатки (ацетальдегид, фуран, ацетонитрил и др.).

Величина K для разных табаков находилась в пределах 60—120. Можно видеть, что здесь также использован принцип А. А. Шмука: отношение содержания благоприятно действующих веществ к содержанию веществ, действующих неблагоприятно.

Несколько другой подход к этому вопросу предложил Сугавара, который с помощью газовой хроматографии разделил вещества твердой фазы и обозначил каждый пик буквенным символом. Используя соотношения пиков для различных показателей органолептической оценки, он получил уравнения типа

$$A = 6,78(V/E) + 2,56(O/M) + 14,94(P/K) + 15,06 \text{ (для аромата),}$$

где A — аромат дыма, баллы; V , E , O , M , P и K — условные обозначения пиков.

Однако дальнейшая проверка показала большие расхождения между расчетными и дегустационными данными. Одна из основных причин этого заключалась в плохой воспроизводимости данных газохроматографического анализа веществ твердой фазы. Более стабильные результаты получены И. Г. Мохначёвым при использовании данных анализа дыма по ряду веществ: влажному конденсату (ВК), летучим кислотам (ЛК), никотину (Н), летучим

фенолам (ЛФ), метанолу (М), карбонильным соединениям (КС). После соответствующей обработки данных на ЭВМ были получены следующие уравнения:

$$A = -0,0096BK - 0,1844LK + 0,1667H + 11,3049ЛФ + 0,9866M + 0,1553КС;$$

$$B = -0,0087BK + 0,1944LK + 0,1490H + 10,9868ЛФ + 0,9796M + 0,1532КС.$$

Следует отметить, однако, что, хотя эти уравнения и позволяют достаточно объективно оценить курительные достоинства по составу дыма, их практическое применение затруднительно из-за необходимости проведения большого числа анализов. В этом направлении и следует искать более рациональные пути, на которых мы остановимся ниже.

Дегустационная оценка

Успех разработки объективных методов оценки курительных достоинств во многом зависит от совершенства дегустационной оценки. Очень важно, чтобы она отражала важнейшие показатели качества в баллах. Но при этом возникает вопрос, какова же точность дегустационной оценки.

По мнению Весеро, правильность работы экспертов может быть проверена после статистической обработки результатов повторных зашифрованных дегустаций, что позволяет определять степень ошибки дегустатора (лимит доверия). Для этого каждая дегустация проводится при десятикратной повторности.

Сущность дегустации заключается в том, что вначале эксперт должен указать, какой из образцов в одном определенном отношении отличается от второго. После этого эксперт знакомится с образцом A , а затем в зашифрованном виде должен выделить его из пары образцов A и B . Повторяют то же самое, но с образцом B . И, наконец, эксперт, которому дают два основных образца и третий, отличающийся от них, должен выделить этот третий образец. Для определения порога чувствительности эксперта последовательные дегустации проводятся с постоянным уменьшением интенсивности проверяемого показателя. Было установлено, что увеличение числа дегустаторов (10—15 человек) не дает положительных результатов и не отражает мнения массового потребителя. Оказалось более целесообразным использовать небольшую группу высококвалифицированных экспертов.

Для определения ошибки дегустации были проанализированы результаты 90 заседаний Центральной дегустационной комиссии Минпищепрома СССР, состоявшей в среднем из 7 человек. Рас-

Таблица 45

Частота расхождений при оценке вкуса и аромата

Оценка, баллы	Аромат	Вкус
1	51	69
2	23	19
3	16	2

пределение максимальных расхождений в работе комиссии при оценке вкуса показано в табл. 45.

Таким образом, при оценке аромата грубые ошибки встречаются чаще, чем при оценке вкуса. Средняя ошибка составляет соответственно 1,6 и 1,4 балла. Для определения стандартных ошибок оценки были найдены процентные отклонения данных отдельных дегустаторов от средних значений в пределах каждого заседания комиссии (рис. 22).

Анализ полученных графиков показывает, что кривая распределения ошибок дегустации по вкусу является двухвершинной, по аромату — трехвершинной. Это говорит о том, что по степени восприятия вкуса члены комиссии делятся на две, а по аромату — на три существенно различные группы. Стандартные ошибки оценки составили 3,95 % по аромату и 3,62 % по вкусу. Но поскольку стандартные ошибки полученных уравнений определения A и B по содержанию в табаке смолы, углеводов и белков не выходят за пределы стандартной ошибки дегустации, то, следовательно, возможна оценка аромата и вкуса табачного сырья по любому из этих уравнений.

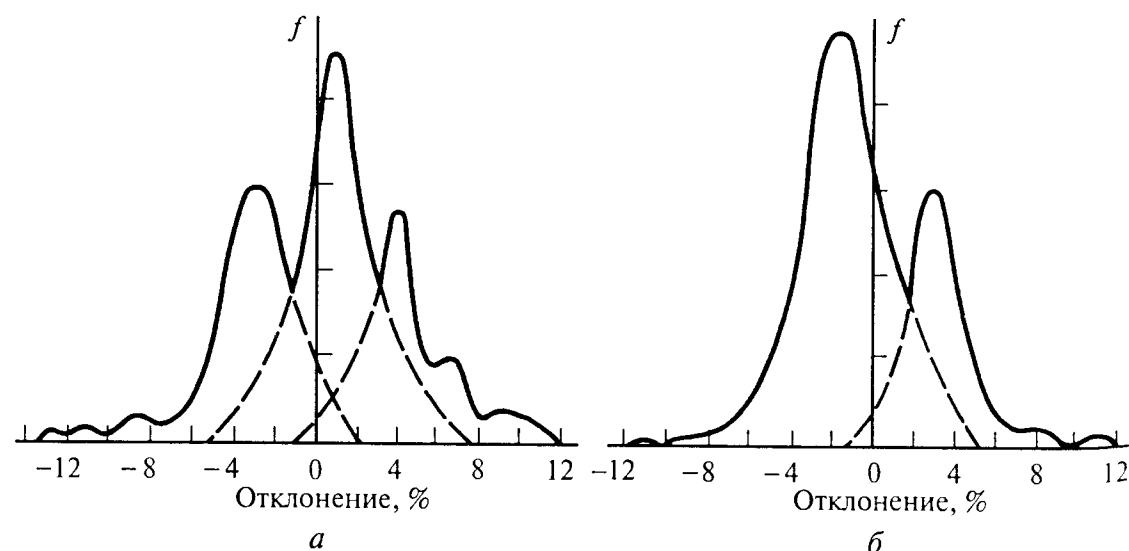


Рис. 22. Плотность распределения ошибок дегустации по аромату (а) и вкусу (б)

Разработка более совершенных способов дегустации, которые позволили бы с гораздо большей точностью оценить все разнообразие курительной продукции, является неперенным условием дальнейшего совершенства методов объективной оценки качества с помощью соответствующих уравнений.

Оценка качества табака по относительным показателям

Как мы уже говорили, в уравнения качества входят показатели химического состава табака. Следует отметить, что определить содержание отдельных компонентов в табаке — задача достаточно трудная. Поэтому представляет интерес поиск таких методов, которые позволяли бы получать значительный объем информации за один анализ. Без сомнения, химический состав любого растительного материала, в том числе табака, можно характеризовать не только по содержанию в нем тех или иных компонентов, но и по относительным показателям. Последние могут быть получены при использовании инструментальных методов в сочетании с фактором интенсивного воздействия (например, высокой температуры) на табак.

Возникает вопрос, с помощью каких средств можно достаточно быстро получить относительные показатели. Для этих целей можно, например, использовать метод пиролизной газовой хроматографии. Пиролиз табака осуществляют в специальном устройстве при массе навески измельчаемого материала 50 мг, температуре $(400 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, продолжительности пиролиза 20 мин. Маленькую стеклянную пробирку с навеской табака помещают в контейнер, закрывая его заворачивающейся крышкой. Пускают воду для охлаждения резинового уплотнения в крышке и вставляют контейнер в печь. После заданной экспозиции через резиновое уплотнение отбирают шприцем 1 мл газообразных веществ и вводят их в газохроматографическую колонку. Результаты анализа свидетельствуют о том, что различные табаки дают один и тот же набор идентичных в качественном отношении веществ, но отличающихся по их количественной пропорции. При выбранных условиях пиролиза состав любого табака можно за один анализ характеризовать по меньшей мере 15 показателями. Объем получаемой информации можно было бы существенно увеличить, если использовать в хроматографе не обычную набивную, а капиллярную колонку.

Поисковые эксперименты показали, что хорошие результаты можно получить также с помощью масс-спектрометрии и спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой частях спектра. Таким образом, после соответствующей математической обработки для различных органолептических показателей могут быть получены уравнения качества, основанные на использовании относительных показателей.

Показатели безопасности табака

Согласно Закону «Об ограничении курения табака» от 10.07.2001 г. за № 87-ФЗ, который вступил в силу с 01.01.2003 г., показатели количества вредных веществ в дыме сигареты лимитированы:

для сигарет с фильтром — содержание смолы 14 мг/сиг. и никотина 1,2 мг/сиг.;

для сигарет без фильтра — содержание смолы 16 мг/сиг. и никотина 1,3 мг/сиг.

Содержание смолы определяется как разность между массой влажного конденсата и содержанием воды и никотина в основной струе табачного дыма в расчете на одну сигарету.

ПДУ, предназначенные для предприятий, объединений и иных хозяйственных субъектов, организаций и учреждений, занимающихся производством и реализацией табачных изделий, НИИ, центров Госсанэпиднадзора, сертифицирующих и испытательных центров в системе ГОСТ Р. Регламентируемые уровни смолы и никотина разработаны отделением эпидемиологии опухолей Онкологического научного центра РАМН.

Кроме утвержденных показателей безопасности нормируется содержание вредных веществ в основной струе табачного дыма, табаке и сигарной мешке: влажный конденсат — по ГОСТ 30571—98, вода — по ГОСТ 30622.1—98, оксид углерода — по ГОСТ Р 51358—99 (все не нормируются).

Эти показатели не являются обязательными для списка контролируемых соединений, однако имеют важное значение при изучении воздействия табака на организм человека, о чем свидетельствуют мировой опыт, данные эпидемиологических исследований зарубежных и отечественных научных центров. За основу их расчета приняты среднесуточные ПДК вредных веществ, которые установлены для атмосферного воздуха, с экстраполированием данных ПДК на одну сигарету, с учетом, что курильщик выкуривает в день 10 сигарет общим объемом затяжек 350 мл, являющимся стандартным при анализе сигарет на курительной машине.

Принятые в настоящее время в РФ методы оценки безопасности табака и табачных изделий должны быть направлены на соответствие требованиям ИСО/ТК 126 и международных стандартов. По международным требованиям к испытанию табака и табачных изделий для улавливания дыма в курительных машинах применяют кембриджский фильтр.

Отбор сигарет для анализа производится с товарных складов. Обязательным пунктом является соблюдение схемы отбора проб по ГОСТ 30039—98. Подготовка сигарет для анализа проводится по ГОСТ Р 50021—92, в котором определены обязательные условия, необходимые для стабилизации условий горения табака и определения показателей качества табачных изделий.

Раздел II. ХИМИЯ ЧАЯ

Глава 15. ВОДА И СУХИЕ ВЕЩЕСТВА. ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Молодые побеги чайного растения являются сырьем для производства байхового чая. По степени развития они могут быть нормальными и глухими (глушки), по количеству листьев — одно-, двух-, трехлистными и т.д., по нежности — нежными, огрубевшими и грубыми. Обычно сырье, предназначенное для производства черного и зеленого чая, наряду с нормальными побегами содержит определенное количество глушковых и отдельных листьев со стеблями разной степени зрелости.

Соотношение отдельных элементов сырья изменяется в зависимости от условий произрастания и сорта растения, почвенно-климатических особенностей, применяемой агротехники, методов сбора и т.д. Поступающее на чайные фабрики сырье весьма неоднородно по своему механическому составу, химическим и биохимическим показателям. Части нормального чайного побега различаются морфологически и химически. 1-й лист и почка чайного побега дают продукт самого высокого качества, 2-й лист с нежным стеблем — пониженного, 3-й лист — еще более низкого и т.д. Это обусловлено тем, что нежные части побега содержат больше тех веществ, в результате ферментативных и химических превращений которых формируются все основные качественные показатели готового продукта.

Технологические свойства чайного сырья в основном зависят от количественного и качественного составов содержащихся в нем химических веществ.

Вода

По количеству вода является главной составной частью листа и той средой, в которой происходит взаимодействие веществ. Содержание воды в побеге сильно зависит от периода сбора, погодных условий, географического и других факторов. Вода является средой, в которой протекают все процессы живой клетки, — синтез и гидролиз, а также биохимические превращения при технологической переработке сырья. Вода участвует в окислительно-восстановительных и гидролитических реакциях.

Высокое содержание воды в чайном листе способствует энергичному протеканию биохимических реакций. Ее дефицит приво-

дит к снижению активности ферментных систем и, следовательно, к замедлению скорости протекания реакций.

В чайном листе влага может быть свободной и связанной. Свободной называется влага, скорость испарения которой равна скорости испарения воды со свободной поверхности. Связанной называется влага, которая с различной степенью прочности связана с коллоидами клетки, и ее испарение требует дополнительной тепловой энергии.

Для более полного представления форм связи влаги в чайном листе рассмотрим вкратце классификацию, предложенную акад. П. А. Ребиндером. По этой классификации различают три формы связи влаги с материалом: химическую, физико-химическую и физико-механическую.

Химическая влага наиболее прочная. Удалить такую влагу можно только с помощью химических взаимодействий и реже — при прокаливании материала. Эта влага прочно связана с коллоидами, не удаляется в процессе тепловой обработки (сушки) материала, не принимает участия в обычных химических реакциях, не является растворителем и не используется микроорганизмами.

Физико-химическая влага, в свою очередь, делится на три группы: адсорбционно связанная, осмотическая и структурная. Адсорбционно связанная влага довольно прочно удерживается мицеллами — твердым скелетом материала. Она замерзает при низкой температуре (-50°C), является плохим растворителем и не используется микроорганизмами. Осмотическая и структурная влага менее прочно связана с твердым скелетом материала, и ее удаление не представляет особой трудности при тепловой сушке материала.

Физико-механическая влага находится в макро- и микрокапиллярах и сравнительно легко удаляется. В отличие от других форм связи эта связь удерживает воду в неопределенных количествах.

При тепловой сушке в первую очередь удаляется осмотическая влага, затем влага, находящаяся в макро- и микрокапиллярах. Эти формы влаги перемещаются в материале в виде жидкости под влиянием концентрационного градиента. Затем удаляется структурная и в последнюю очередь — адсорбционно связанная влага. Данные формы влаги перемещаются во влажном материале в виде пара и, попадая в зону испарения на поверхности материала, удаляются.

Согласно классификации влажных материалов, предложенной акад. А. В. Лыковым, чай относится к капиллярно-пористым коллоидным телам. Это наиболее сложные тела, в которых имеются все формы связи влаги с материалом, поэтому процесс удаления из чайного листа влаги носит нестационарный характер и требует особого подхода.

В условиях Западной Грузии ее содержание в побеге составляет 72—76 % и уменьшается одновременно с ростом листа. На долю связанной воды в чайном листе приходится около 55 %. По мере старения чайного листа содержание связанной воды уменьшается. Соотношение влаги и сухого вещества в чайном побеге имеет решающее значение при установлении нормы расхода сырья на единицу готовой продукции.

В процессе технологической переработки чайного сырья вода больше других веществ подвергается количественным изменениям. Например, при производстве черного чая в процессе завяливания количество воды с 76—78 % в зеленом листе уменьшается до 62—64 %, т. е. на 15—19 %. При двух последующих процессах — скручивании и ферментации — содержание воды практически не изменяется, в процессе сушки уменьшается почти на 90—94 % и в сырье и готовом продукте составляет 4—6 %.

Сухие вещества

Сухие вещества можно условно разделить на растворимые в горячей воде и нерастворимые.

К первой группе относятся вещества, положительно влияющие на качество: фенольные соединения (таннин, катехины, флавоновые и антоциановые гликозиды, фенолкарбоновые кислоты и т. д.), эфирные масла и альдегиды, кофеин, теобромин и теофиллин, аминокислоты, витамины, ферменты, водорастворимые углеводы, гидропектин, микро- и макроэлементы и др.

Ко второй группе относятся балластные вещества, т. е. отрицательно влияющие на качество: высокомолекулярные полимеры (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, протопектин, пектиновая кислота), хлорофиллы, нерастворимые белки и т. п. Большая их часть участвует в создании оболочки клетки. Содержание этих веществ в зрелой почке и 1-м листе минимальное и постепенно возрастает во 2, 3, 4-м и т. д. Высокий процент упомянутых веществ в чайном листе ухудшает биохимические и технологические свойства сырья и затрудняет его обработку.

При огрублении чайного сырья содержание веществ первой группы постепенно уменьшается, а второй группы — увеличивается. В грубом чайном листе высокое содержание сухого вещества обуславливается главным образом возрастанием количества балластных веществ.

Экстрактивные вещества

Водорастворимую фракцию сухого вещества в технологии чая называют экстрактивными веществами или экстрактом. Нерастворимая фракция — это балластные вещества, которые представле-

ны целлюлозой, гемицеллюлозой, протопектином, лигнином, гидрофобными белками и пр.; они остаются в чае после заваривания. В технологии чая эту часть называют разваркой.

Экстрактивные вещества определяют качество чайного сырья. Содержание их изменяется в зависимости от периода сбора, возраста листа, его качества и т.д. В нежном материале больше экстрактивных веществ, чем в огрубевшем и грубом. В производственном сырье их количество составляет 35—45 % в пересчете на сухое вещество.

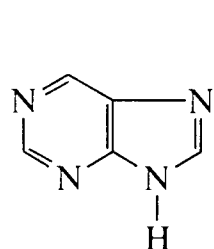
Нерастворимая фракция сухого вещества в меньшем количестве содержится в растущей почке и 1-м листе побега, а в большем — в 5, 6, 7, 8-м и одревесневших частях чайного растения. Высокое содержание нерастворимой фракции сухого вещества, в первую очередь целлюлозы и гемицеллюлозы, значительно затрудняет технологическую переработку, снижает производительность машин и агрегатов, пропускную способность чайных фабрик и экономические показатели промышленности в целом.

На экстрактивные вещества приходится около половины сухого вещества. К ним относятся фенольные соединения, или таннинокатехиновая смесь (ТКС), кофеин, теобромин и теofilлин, эфирные масла, аминокислоты, водорастворимые белки и углеводы, витамины, пектиновые и минеральные вещества и пр. Чем больше экстрактивных веществ, тем выше его качество и биологическая ценность.

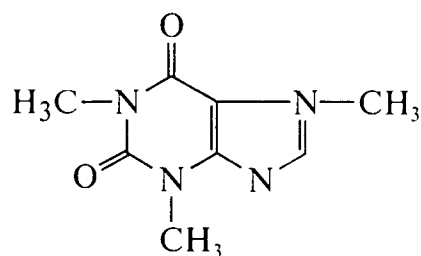
Глава 16. АЛКАЛОИДЫ

Алкалоиды — азотсодержащие вещества чайного листа. Они принадлежат к гетероциклическим соединениям, являются органическими основаниями и дают соли с кислотами (винной, яблочной, лимонной и др.). В виде солей алкалоиды растворимы в воде.

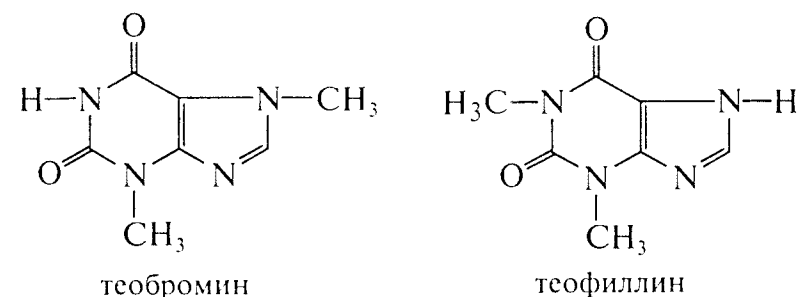
По своему строению алкалоиды весьма разнообразны. В зависимости от химической природы входящего в состав азотного гетероцикла они разделяются на производные пиридина, пурина, индола и др. В чайном листе изучены производные пурина — кофеин и сопровождающие его теобромин и теofilлин:



пурин



кофеин



теобромин

теofilлин

В чайном растении образуется и накапливается преимущественно кофеин, больше всего его в молодых растущих листьях. На его содержание значительно влияют возраст чайного листа, сорт растения и количество вносимых удобрений, особенно азотных. В сортовом чайном листе содержание кофеина составляет 2—3 %, а теofilлина и теобромина — 0,6—0,8 %. Высокое содержание кофеина в чае указывает на его качество. В процессе переработки чайного листа содержание кофеина практически не меняется, а при сушке под действием высокой температуры он частично сублимируется.

В процессе переработки чайного листа кофеин вступает в реакцию с фенольными соединениями. При этом образуется таннат кофеина, выпадающий в осадок при охлаждении концентрированного экстракта чая. Комплексное соединение содержит главным образом продукты окисления катехинов (теофлавины и теорубигины) и кофеин.

Кофеин широко применяется в медицине как стимулятор центральной нервной системы, вызывает повышение жизнедеятельности всех тканей организма, усиливает общий обмен, дыхание и кровообращение, возбуждение корковых процессов, обладает также диуретическим действием. Помимо самого кофеина в тех же случаях применяют его двойное соединение с бензоатом натрия (лучше растворяется в воде и быстрее выводится из организма) и 8-метилкофеин, который аналогичен по действию, но технически более доступен, чем кофеин.

Субъективно общий эффект от физиологического действия кофеина на организм человека часто описывают как «подъем», чувство бессонницы и способность сосредоточиться на утомительных работах. Такой эффект длится примерно 30 мин.

Кофеин в организме не накапливается, он разрушается и выводится. Для характеристики этого процесса учитывается время, которое потребуется для разрушения половины кофеина, попавшего в организм. Обычно оно колеблется от нескольких часов до нескольких суток и зависит от многих факторов.

Многочисленные медико-биологические исследования воздействия кофеина на организм человека свидетельствуют о том, что его умеренное потребление не оказывает отрицательного действия на сердечно-сосудистую систему и не способствует возникнове-

нию онкологических заболеваний. Однако чрезмерное потребление (более 600 мг кофеина в день, что соответствует примерно 6 чашкам чая) может привести к своеобразному наркологическому заболеванию — «кофенизму» (беспокойство, сердцебиение, бессонница, головная боль и т.п.). Смертельная доза кофеина для человека составляет около 10 г, но отравиться путем потребления чая невозможно, так как для этого необходимо выпить около 200 чашек за один раз.

По органолептическим свойствам кофеин представляет собой вещество, обладающее горьким вкусом. Однако дегустационная оценка различных образцов чая, в которых содержание кофеина колебалось от 1,55 до 3,1 %, показала отсутствие корреляции между горечью настоев чая и содержанием кофеина. Видимо, этот органолептический показатель определяется присутствием в настоях чая других групп веществ.

Комплексное соединение кофеина с таннином (таннат кофеина) обладает приятным вкусом и ароматом, хотя отдельные компоненты комплекса такими свойствами не обладают. Особенно важное значение имеют продукты полимеризации кофеина с теофлавином, которые придают чайному настою вкус свежести.

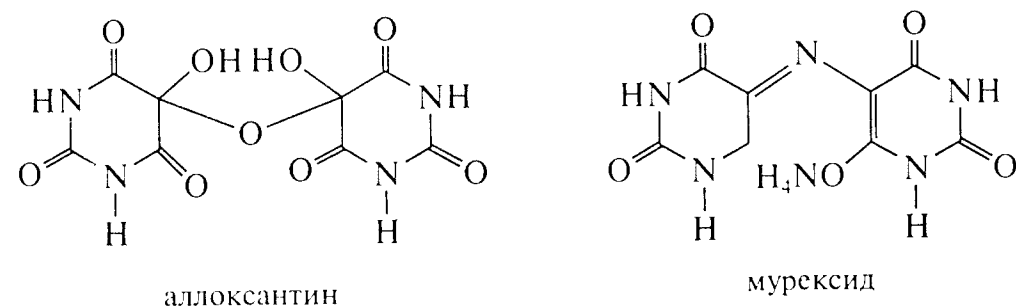
Рассмотрим физико-химические свойства кофеина. В чистом виде это бесцветные кристаллы, имеющие температуру плавления 235—237 °С и температуру возгонки 180 °С. С водой образует моногидрат, который при 100 °С теряет кристаллизационную воду. При комнатной температуре растворимость в воде и спирте составляет 2 %, в серном эфире — 0,3 % и в хлороформе — 12,5 %. Хорошая растворимость кофеина в хлороформе (и в других веществах, подобных дихлорэтану) используется, например, для извлечения и концентрирования этого вещества в случае его количественного определения либо в процессах декофеинизации. Растворимость кофеина в воде может достичь 50 %-ной концентрации при повышении температуры до 100 °С.

Растворимость кофеина в воде сильно повышается в присутствии некоторых солей, например бензоата натрия, с которым он образует двойное соединение. Кофеин — слабое основание, дает неустойчивые соли с кислотами.

В готовом чае кофеин находится не только в свободной форме, но и в виде танната кофеина: соотношение кофеина и таннина около 1:4. Это соединение вызывает образование так называемых чайных сливок — помутнение крепкого настоя хорошего черного чая при остывании. Образование комплексных соединений таннина с кофеином, возможно, происходит в силу основных свойств кофеина и кислых свойств таннина (смесь фенольных соединений).

Реакция окрашивания служит для качественного обнаружения кофеина. При сильном окислении кофеина либо бромной водой, либо пергидролом, либо азотной кислотой частично образуется

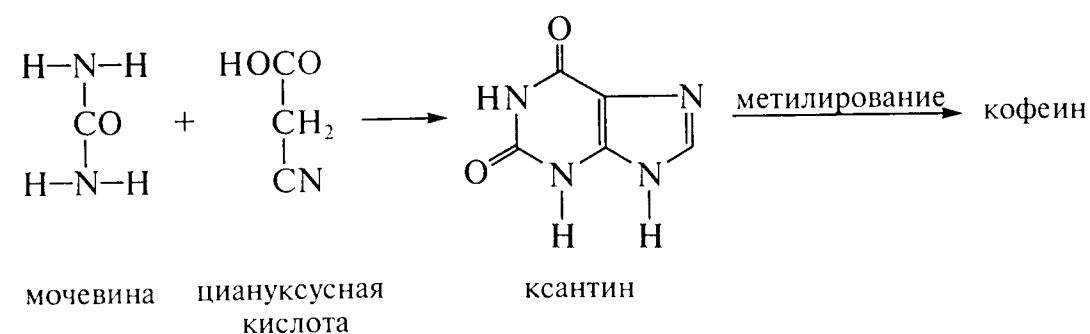
аллоксантин. Последний при взаимодействии с аммиаком дает мурексид с пурпурно-фиолетовой окраской (мурексидная реакция):



С хлоридом оксида ртути кофеин образует крупные шелковистые бесцветные иглообразные кристаллы. Другая реакция кофеина — с раствором золотобромистоводородной кислоты — позволяет получить осадок оранжево-красного цвета. При микроскопическом исследовании наблюдаются крупные желтовато-коричневые и бесцветные иглы. И, наконец, следует также указать на реакцию с реактивом Драгендорфа (раствор йодвисмута калия), когда образуются характерные игольчатые кристаллы темно-красного цвета, собранные в пучки.

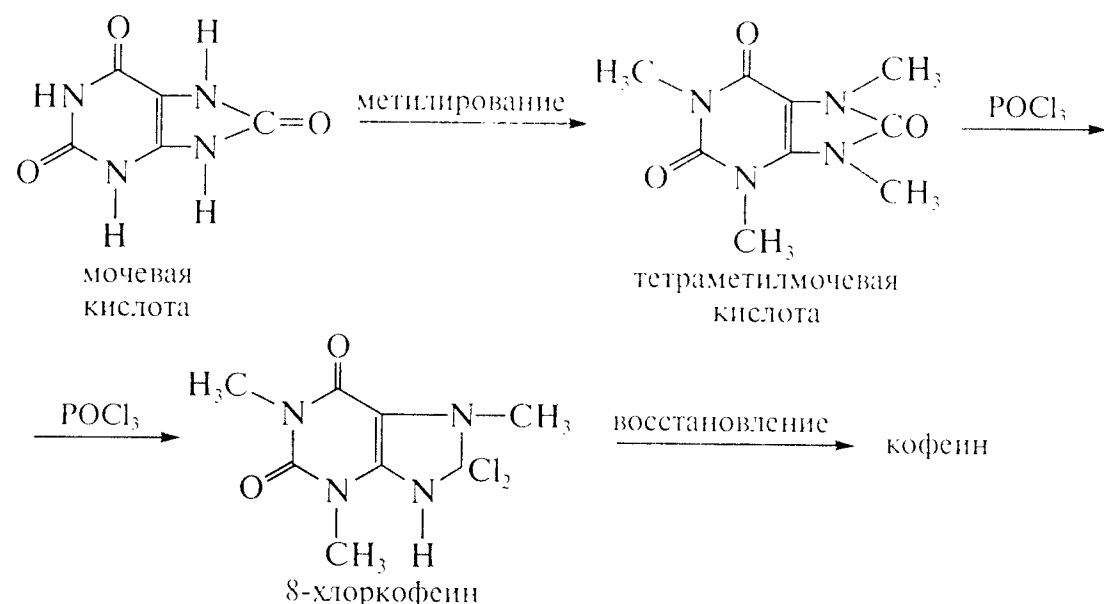
Важнейшим физическим свойством кофеина является способность его растворов поглощать световые волны в ультрафиолетовом спектре. Так, в хлороформе кофеин имеет характерный максимум поглощения при длине волны 276 нм. Это свойство может быть использовано в методах по определению концентрации кофеина в чае.

Получают кофеин как из природного сырья (отходы чайного производства — чайная пыль, формовочный материал и т.п.), так и полным или частичным синтезом. При выделении кофеина из отходов чайного производства последние экстрагируют водой, а из водной вытяжки кофеин извлекают дихлорэтаном (коэффициент распределения кофеина между дихлорэтаном и водой 1,88). Полный синтез кофеина осуществляют по методу Траубе из мочевины и циануксусной кислоты с образованием ксантина. Его подвергают метилированию, в результате чего получают кофеин:



Синтез кофеина можно осуществить на основе мочевины. Для этого осуществляют метилирование до тетраметилмоче-

вой кислоты, дающей при действии POCl_3 8-хлоркофеин (с отщеплением CH_3Cl), который затем может быть восстановлен в кофеин:



В последнее время в США и других странах получает распространение чай без кофеина или с небольшим его содержанием под влиянием пропаганды о вреде кофеина для здоровья. Для декофеинизации чая используют различные методы. Особенно широко применяется экстракция из увлажненного чая (15—50 %) жидким или сверхкритическим диоксидом углерода при давлении 255—350 атм (25,5—35 МПа) и температуре 50—80 °С с последующим отделением кофеина от CO_2 на адсорбенте (активный уголь). После этого диоксид углерода вновь возвращается в технологический цикл. Например, в чае с исходным содержанием кофеина 2,9 % после обработки CO_2 оставалось 0,48 % кофеина.

Однако при таком способе извлечения кофеина из чая будет происходить потеря ароматических веществ, которые также хорошо экстрагируются сжатым или жидким диоксидом углерода. Чтобы это исключить, было предложено в начале процесса проэкстрагировать сухой чай жидким диоксидом углерода (6—6,5 МПа, 20—70 °С). При этом ароматические вещества (без кофеина) переходят в мисцеллу. Оставшийся чай увлажняют и подвергают обработке CO_2 таким образом, как описано выше. После извлечения кофеина на чай наносят ароматические вещества, извлеченные при первой экстракции из сухого чая.

Определенный интерес представляют вопросы, связанные с биосинтезом кофеина в чайном растении. С помощью метода вакуум-инфильтрации А. В. Благовещенский показал возможность образования кофеина из аргинина, гистидина и мочевины. Например, при инфильтрации мочевины в свежий чайный лист содержание кофеина повышалось на 17 %.

При помощи изотопного метода Г. П. Серенков установил, что при инфильтрации в листьях чая аминов (метиламин, этиламин и бутиламин) содержание кофеина значительно повышается. При этом молекула метиламина целиком включается в синтезируемый кофеин.

Накопление и содержание кофеина в чае зависят от многих, зачастую неуправляемых факторов (особенно от агроэкологических условий). Статистические данные свидетельствуют о том, что среднее содержание кофеина в грузинском чайном сырье составляет 2—4 %, в индийском — 3—5 % и китайском — 2,6—3,6 % в пересчете на сухую массу. Содержание кофеина в различных частях побега грузинского чайного растения, по данным В. Е. Воронцова, следующие (% сухой массы): 1-й лист — 3,39; 2-й лист — 4,2; 3-й лист — 3,4; 4-й лист — 2,1; 5-й лист — 1,7; старые листья — 0,79; стебель — 0,36.

При переработке чайного листа существенного уменьшения содержания кофеина не наблюдается. Однако в процессе сушки чая могут быть незначительные потери в результате сублимации кофеина.

Для определения концентрации кофеина в чае в настоящее время используются самые разнообразные методы. Их можно разделить на три группы: титрометрические, спектральные и хроматографические.

Наиболее старым и распространенным является йодометрический метод определения кофеина. Он основан на полном осаждении кофеина раствором йода в йодиде калия с последующим разрушением этого соединения спиртом. Выделяющийся при этом йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия. В другом варианте после отделения осадка кофеина непосредственно оттитровывается избыток йода, пошедшего на эту реакцию. И в том, и в другом случае содержание кофеина легко рассчитать по количеству связанного йода.

Несмотря на свою относительную простоту, метод имеет существенный недостаток: чрезмерно громоздкую и длительную процедуру извлечения и концентрирования из чая кофеина, которая, в свою очередь, связана с большим расходом хлороформа. Это не только ограничивает оперативность быстрого получения информации о содержании кофеина в чае, но также понижает точность результатов. При многократных экстракциях, фильтрациях и упариваниях повышаются потери кофеина.

В целях значительного ускорения и упрощения процедуры определения кофеина иногда используется довольно простой и быстрый спектрофотометрический метод. Из водного экстракта чая кофеин одноразовым путем экстрагируется хлороформом. После этого на спектрофотометре при длине волны 276 нм измеряют оптическую плотность, а по калибровочной кривой, построен-

ной на чистом растворе кофеина в хлороформе, рассчитывают содержание кофеина. Недостаток этого метода — отрицательное влияние на точность анализа примесей, попадающих из чая в хлороформный раствор, которые также могут поглощать волны длиной 276 нм.

К спектральным методам, имеющим весьма большую перспективу, относится метод, основанный на применении приборов типа инфралайзеров. Сущность такого измерения заключается в том, что после измельчения образца чая до пылевидного состояния измеряют спектры отражения в ближней инфракрасной области (1200—2800 нм). Из полученного спектра выбирают точки, в наибольшей степени коррелирующие с содержанием кофеина, и по ним составляют соответствующие уравнения регрессии для расчета концентрации кофеина. Все это осуществляется в полностью автоматизированном режиме.

И, наконец, третья группа методов — хроматографические — предусматривает применение главным образом газовой хроматографии либо высокоэффективной жидкостной хроматографии. В первом случае анализ выделенного экстракта из чая осуществляют на газовом хроматографе при высокой температуре (190 °С). Неподвижной фазой служит силиконовое масло, в качестве внутреннего стандарта, используемого для количественных расчетов, применяют пентабарбитал.

Тремя независимыми методами классической аналитической химии проводили количественное определение кофеина в 13 сортах чая. Анализ каждого образца повторялся трижды. Контроль правильности осуществлялся методом добавок. Полученные различными методами результаты сопоставимы и близки между собой. Содержание кофеина в чае колеблется от 0,44 до 3,08 %. Наибольшее содержание кофеина в исследуемых образцах наблюдалось в зеленом чае Хуан шан му Ван — 3,08 %.

В качестве стандартного (арбитражного) используется метод жидкостной хроматографии, позволяющий производить разделение компонентов при комнатной температуре.

Дж. Найк и др. провели модернизацию существующей методики определения кофеина в продуктах из чая, основанной на прямом введении пробы в колонку жидкостного хроматографа с обращенной фазой C_{18} с последующим детектированием кофеина с помощью УФ-детектора при длине волны 245 нм.

Дж. Оздемир и др. разработали простой способ корректировки базовой линии при определении содержания кофеина в настое чая методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектированием при длине волны 254 нм и спектрофотометрии (СФМ) при длине волны 279 нм. Показано, что применение этого способа позволяет улучшить воспроизводимость и правильность результатов определений кофеина в чае методами ВЭЖХ

и СФМ. Однако при использовании СФМ указанный способ не устраняет мешающего влияния ксантиновых алкалоидов.

Определение кофеина в чае методом УФ-спектроскопии исследовалось также Ван Бигином и др. В работах М. Гидотти и др. приведены результаты определения кофеина в напитках (чай, кофе) методом твердофазной микроэкстракции и газовой хроматографии — масс-спектрометрии. Описана также возгонка кофеина, получаемого из листьев черного чая.

В ходе исследований влияния типа чая и способа заварки на содержание метилксантинов (кофеина, теобромина и теофиллина) в напитке установлено, что уровень кофеина изменялся в диапазоне 23,8—36,6 мг на 1 г сухого листа, теобромина — 0,65—1,69 мг/г. При этом теофиллин ни в одной из проб не был обнаружен.

Глава 17. ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Эта группа составляет наиболее ценную часть зеленого чайного листа и представлена в основном катехинами (флаванол-3-олы) и их галловыми эфирами. Фенольные соединения включают в себя свыше 30 близких по природе соединений, достигая до 25 % сухой массы чайного листа. На катехины приходится 60—70 % всех фенольных соединений. Принимая участие в окислительно-восстановительных процессах, которые протекают при ферментации чайного листа, фенольные соединения тем самым влияют на формирование показателей качества — вкуса, цвета настоя и частично аромата готового чая.

Общая характеристика и методы выделения

Фенольные соединения (полифенолы) — основной компонент экстракта чая. Это сложная смесь низкомолекулярных катехинов, таннинов, флавонолов, антоцианов, лейкоантоцианов, фенолкарбоновых кислот, а также продуктов их ферментативного окисления — теафлавинов, теарубигинов, их галловых производных, теафлавиновых кислот. Названные вещества в чайном листе или готовом напитке не образуют между собой комплексных соединений и в отличие от высокомолекулярных полифенолов не обладают сильно выраженными дубильными свойствами, т.е. не вызывают дубление свежей кожи. Фенольные соединения чая называют таннинокатехиновой смесью (ТКС).

Для суммарного выделения чайного таннина обычно используют два метода, причем оба они основаны на способности таннина экстрагироваться этилацетатом (рис. 23).

Молекулярная масса чайного таннина колеблется от 300 до 2000 и выше. Таннин хорошо растворяется в воде (особенно горячей), а

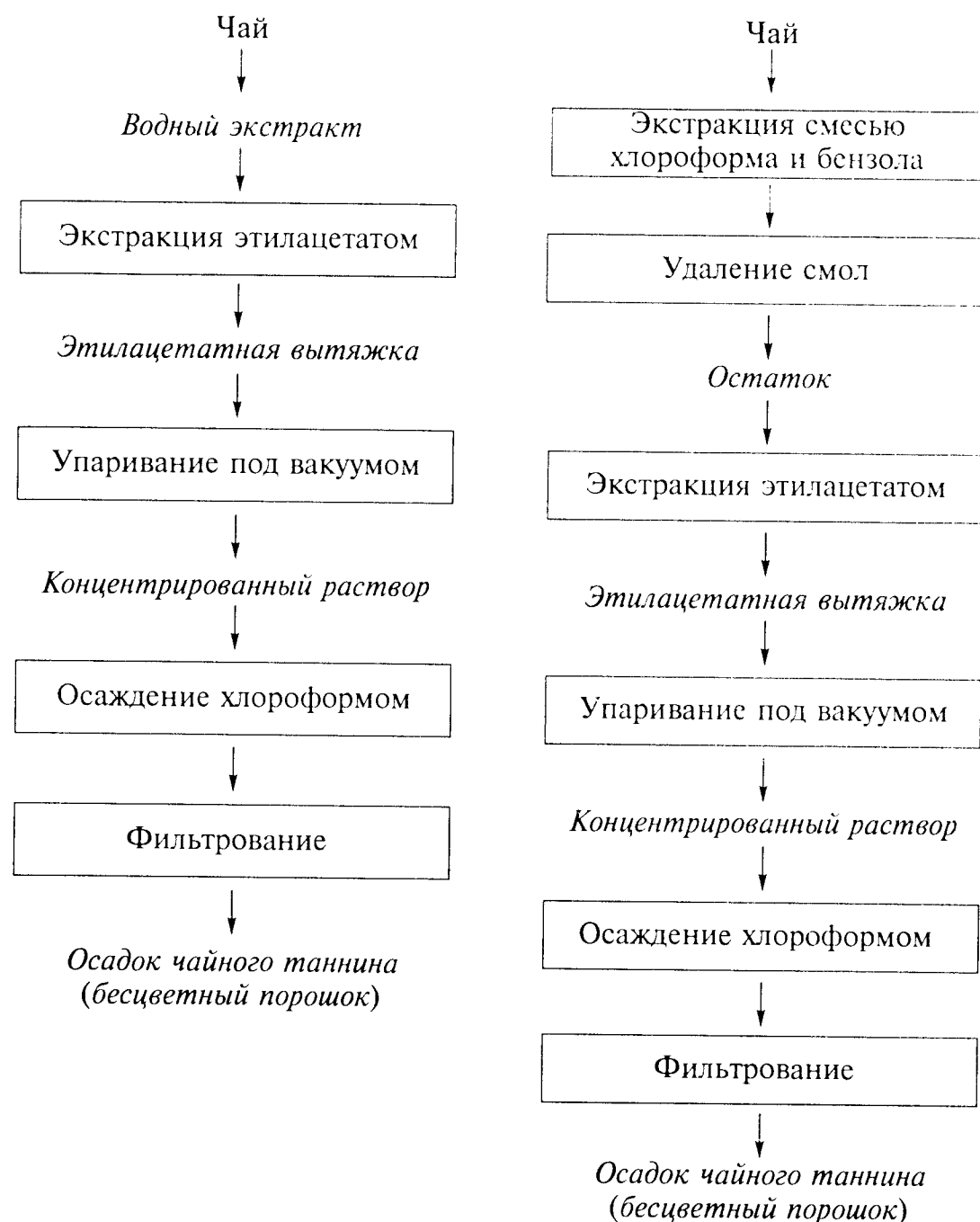


Рис. 23. Схема выделения чайного таннина

также в ацетоне, спирте и этилацетате; не растворяется в хлороформе, петролейном эфире, сероуглероде. Осаждается нерастворимыми белками, алкалоидами, желатином, бентонитными глинами, солями тяжелых металлов. Многие фенолы, составляющие таннин, легко окисляются, образуя продукты красного и коричневого цветов.

Чайный таннин обладает горьковато-вяжущим терпким вкусом. Свойства готового чая (цвет, вкус и аромат) прямо или косвенно связаны с превращениями фенольных соединений. Считается, что чем больше таннина в чайном листе, тем больше возможности получить продукт лучшего качества.

Из качественных реакций на таннин наиболее характерными являются:

взаимодействие с ванилиновым реактивом — смесь окрашивается от розового до интенсивно-красного цвета (реакция на флороглюцин, присутствующий в таннине);

взаимодействие с раствором хлорида железа — возникновение интенсивной темно-синей окраски;

взаимодействие с кожаным порошком — образование стойкого нерастворимого соединения;

окисление фенольных соединений раствором перманганата калия в присутствии индигокармина (метод Левентала для количественного определения таннина);

окисление под действием щелочей — смесь сначала окрашивается в коричневый, а затем в черный цвет.

Таннин является важнейшим компонентом чайного растения, и чем больше этого соединения в чайном листе, тем, как правило, более высокого качества получается чай. Однако важную роль играет не только суммарное содержание таннина, но и его качественный состав. Например, сырье из различных разновидностей чайного растения может иметь одинаковое содержание таннина, но получаемый готовый чай отличается по показателям качества.

Используя различные органические растворители, А.Л. Курсанов разделил чайный таннин на две фракции: таннинную и катехиновую (рис. 24).

Полифенолкатехиновая фракция чайного таннина, обладающая специфической способностью растворяться в серном эфире, состоит преимущественно из смеси катехинов с молекулярной массой 320—360. Молекулярная масса собственно таннинной фракции 420—450.

Полифенолкатехиновая (или просто катехиновая) фракция была выделена в виде белого хлопьевидного порошка с горьковатым вкусом и фруктовым запахом. С кислородом воздуха эта фракция не взаимодействует. Катехиновая фракция является антиоксидантом по отношению, например, к легкоокисляемой собственно таннинной фракции. Окисление катехиновой фракции происходит только под действием соответствующих ферментов.

В результате ферментативного окисления образуются окрашенные продукты, преимущественно красновато-коричневого цвета, которые и обуславливают цвет чайного настоя. Содержание катехиновой фракции в молодых побегах чайного растения доходит до 70 % и более от общего содержания таннина. С огрублением листа оно постепенно уменьшается и может снизиться до 30 %. И, наоборот, противоположные изменения в количественном содержании происходят с другой фракцией таннина.

Собственно таннинная фракция выделяется в виде стекловидного красновато-коричневого порошка. В отличие от катехиновой

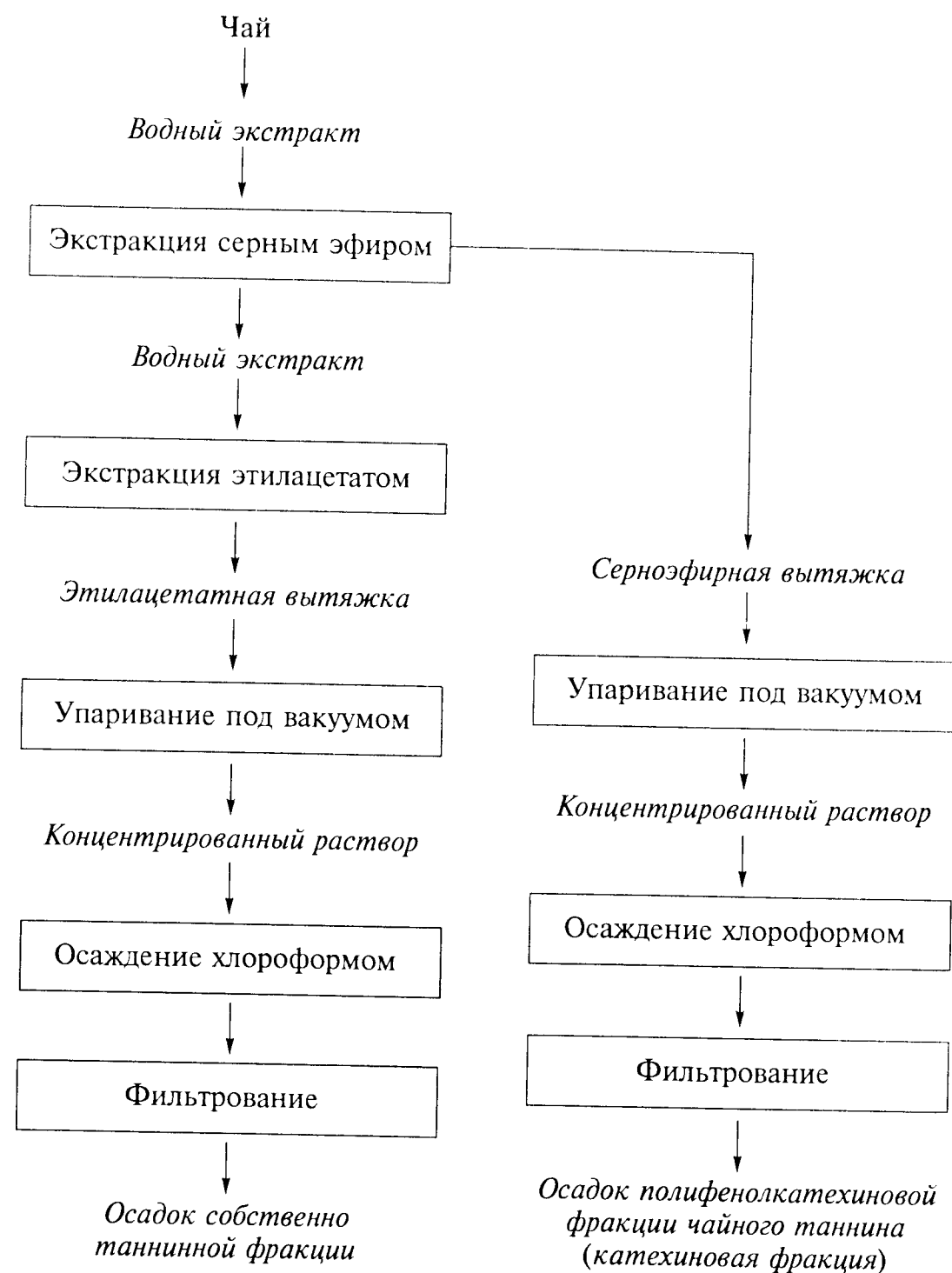


Рис. 24. Схема разделения чайного таннина на таннинную и катехиновую фракции

фракции она легко окисляется кислородом воздуха без участия ферментов, т.е. является самоокисляющимся (аутооксидабельным) веществом. Продукт окисления имеет коричневый цвет, что усиливает интенсивность окраски чайного настоя. Вместе с тем он обладает приятным вяжущим вкусом и гармонично дополняет вкусовую гамму, создаваемую катехиновой фракцией.

В грубых чайных листьях, которые в настоящее время широко используются при производстве чая, не только меньше таннина, но и резко возрастает относительное содержание собственно таннинной фракции. Поскольку в таком сырье практически отсутствует катехиновая фракция, то в нем прекращаются глубокие ферментативные превращения. А для окисления собственно таннинной фракции в силу ее аутооксидабельности проведение ферментации с точки зрения биохимической сущности этого процесса является совершенно ненужным. Считается, что чайное сырье, в котором 50 % и более огрубевших и грубых частей, малопригодно для выработки биологически полноценного и качественного байхового чая.

До сих пор мы говорили о комплексе веществ, составляющих таннин, которые обладают одним общим свойством — способностью растворяться в воде. Однако в процессе переработки чайного листа, особенно на черный чай, содержание таннина существенно снижается. В этой связи можно предполагать, что определенная часть фенольных соединений при окислении расходуется на образование продуктов, обуславливающих качество черного чая, а остальная часть связывается с нерастворимыми в воде белками.

М.А. Бокучава разработал метод извлечения из чая водонерастворимой фракции таннина щелочным раствором. Было установлено, что нерастворимая фракция таннина содержится не только в ферментированном чае, но и в молодых нежных листьях, хотя в значительно меньшем количестве. Количество этой фракции фенольных веществ закономерно повышается по мере огрубления и старения листа, а также с увеличением продолжительности ферментации. Обычно содержание связанной формы таннина в молодых листьях варьирует от 1 до 1,5 % (в пересчете на сухое вещество), в старых листьях — от 3,8 до 5,3 %, а в готовом черном чае (из молодых листьев) — от 7,2 до 7,7 %.

Эти вещества не принимают непосредственного участия в формировании качества чая и теряются для потребителя. Их чрезмерное образование и накопление с точки зрения технологии чая считается отрицательным фактором, снижающим биологическую ценность готового продукта. Поэтому основной технологической задачей является снижение накопления этой группы веществ.

Для суммарного определения таннина в чае обычно используется метод Левенталю, основанный на способности таннина легко окисляться перманганатом калия в кислой среде при комнатной температуре. В качестве индикатора применяется индигокармин. Последний готовят с добавлением серной кислоты, что позволяет во время реакции окисления создать кислую среду. Для анализа используют водный экстракт из чая. Расчеты осуществляют на основе того, что 1 мл 0,1 н. KMnO_4 окисляет 5,82 мг таннина.

Определенный интерес представляет возможность использования спектрофотометрического метода. Известно, что чайный тан-

Таблица 46

Содержание таннина в чайном листе при его переработке, %

Разновидность чая	Зеленый лист	Черный чай
Грузинский	18	13,9
Индийский	22,4	11,6
Китайский	22,5	11,6
Японский	20,4	9,3

нин в водном растворе имеет максимум поглощения при длине волны 276 нм. По этой причине водный экстракт чая предварительно обрабатывают хлороформом для извлечения кофеина, а бескофеинный водный раствор используют для количественного определения суммарного содержания таннина.

Наибольшее количество таннина синтезируется в 2—3-летних побегах, поэтому они используются для приготовления высококачественного чая. В условиях субтропиков Грузии в таких побегах количество таннина составляет 14—26 % в пересчете на сухую массу. Оно зависит от многих факторов: разновидности и сорта растения, возраста листа, продолжительности вегетационного периода и времени сбора, географических и агроэкологических условий.

Особенно сильное влияние на накопление таннинов в вегетативных органах чайного растения оказывает возрастной фактор. Интенсивный синтез таннина совпадает с ранними стадиями развития чайного листа. С увеличением возраста листа синтез фенольных соединений резко снижается. Например, если 1-й лист побега содержал 18,2 % таннина, то в 6-м его содержание падало до 11 %. В еще большей степени уменьшается содержание катехиновой фракции.

На динамику изменения таннина больше всего влияет географический фактор: например, в чайном сырье Краснодарского края в среднем на 1—2 % меньше таннина, чем в сырье аналогичного сорта, собранного в Западной Грузии. Кроме того, содержание таннина увеличивается с продвижением чайного растения в высокогорные местности.

Во время фабричной переработки зеленых чайных листьев в полученном из них черном чае резко снижается общее содержание таннина (табл. 46).

Классификация фенольных соединений

Современная классификация фенольных соединений разработана К. Фрейденбергом и основывается на различии их химического состава. Все фенольные соединения подразделяются на две основные группы: гидролизуемые и конденсированные.

Гидролизуемые фенольные соединения. В них бензольные ядра обычно соединены при помощи атомов кислорода сложноэфирными или гликозидными связями. Эти смеси непрочные, и фенольные соединения при ферментативном или кислотном гидролизе легко распадаются на основные вещества.

К гидролизуемым фенольным соединениям относятся сложные эфиры фенолкарбоновых кислот с другими кислотами (депсиды); сложные эфиры фенолкарбоновых кислот с галловой кислотой, многоатомными спиртами, а также сахарами; эллаговые фенольные соединения, в которых эллаговая кислота (а не галловая) соединена с сахарами или другими веществами сложноэфирной или гликозидной связью.

Конденсированные фенольные соединения. В них все входящие в молекулу фенолы соединены между собой не слабыми кислородными, а прочными углеродными связями. Поэтому при нагревании с разбавленными кислотами они не распадаются на простые составные части, а, наоборот, конденсируются в сравнительно высокомолекулярные фенольные соединения красновато-коричневого цвета. Типичным представителем этой группы является катехин.

Чайный лист содержит 7 кристаллических катехинов: 4 простых — (±) катехин и (–) эпикатехин ($C_{15}H_{14}O_6$), (±) галлокатехин, (–) эпигаллокатехин ($C_{15}H_{14}O_7$); 3 сложных галлированных катехина: (–) эпикатехингаллат ($C_{22}H_{19}O_{10}$), (–) эпигаллокатехингаллат и (±) галлокатехингаллат ($C_{22}H_{19}O_{11}$). В молодых листьях чайного побега галлированные катехины составляют 65—70 % суммы катехинов.

Количество катехинов, входящих в состав фенольных соединений чайного листа, непостоянно. Оно изменяется в зависимости от географического расположения плантаций, биологической разновидности чайного растения, периода сбора, вида и доз вносимых под плантации минеральных удобрений. В середине лета (июль—август), когда имеются наилучшие условия для развития побега, происходит максимальное накопление катехинов с энергичным синтезом галловых эфиров.

Во всех частях молодого чайного побега по количеству преобладают (–) эпикатехингаллат и (–) эпигаллокатехингаллат, ими наиболее богаты 1-й и 2-й листья. С увеличением возраста листа суммарное содержание катехинов уменьшается при одновременном резком снижении количества (–) эпигаллокатехингаллата и (–) эпикатехингаллата. Рост и развитие листьев сопровождаются накоплением (±) катехина и (±) галлокатехина. В молодых, быстрорастущих тканях чайного растения интенсивно протекают процессы синтеза и образования (–) эпигаллокатехингаллата. Самое низкое содержание этих веществ в стебле.

По мере старения чайных листьев меняются качественный и количественный составы катехинов, уменьшается их суммарное содержание. Что касается отдельных катехинов, здесь вырисовы-

вается определенная закономерность. По мере роста и развития чайных побегов содержание простых катехинов возрастает до 4-го листа включительно, а количество галлированных катехинов резко уменьшается от почки и 1-го листа до нижних частей стебля.

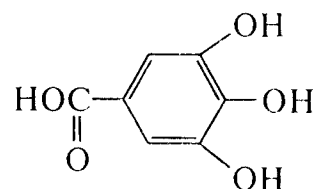
В чайном листе около 2 % нерастворимых и труднорастворимых в воде форм фенольных соединений. В процессе переработки чайного листа их количество возрастает в 1,5 – 3 раза, что обусловлено связью фенольных соединений с нерастворимыми веществами, в основном с белками.

Флавонолглюкозиды и другие фенольные соединения. Наряду с катехинами, в результате окислительных превращений которых в процессе ферментации формируются основные свойства черного чая, побеги чайного растения содержат флавонолглюкозиды. Они являются производными трех агликонов: мирицетина, кверцетина и кемпферола. В листьях грузинского чая обнаружено более 15 представителей этой группы. Наибольшее их количество приходится на нежные листья — 1,63 % сухой массы, с возрастом которых флавоноидов становится меньше — до 1,2 %. Они вносят определенный вклад в образование аромата чая, так как при распаде могут образовываться ароматнесущие соединения (спирты, альдегиды).

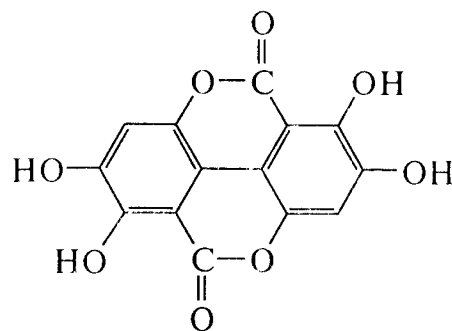
Кроме катехинов в чайном листе присутствуют гликозиды, а также простые полифенолы — фенолкарбоновые кислоты, роль которых в формировании качества сырья и готового чая до сих пор изучена недостаточно.

Из идентифицированных простых полифенольных соединений чая рассмотрим галловую, эллаговую, кофейную, хлорогеновую, *м*-дигалловую, *п*-кумаровую, хинную и шикимовую кислоты, теагаллин.

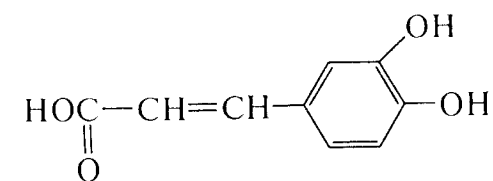
Галловая кислота в чайном растении содержится как в свободной, так и в связанной форме. Она легко выделяется при щелочном или ферментативном гидролизе сложных катехинов:



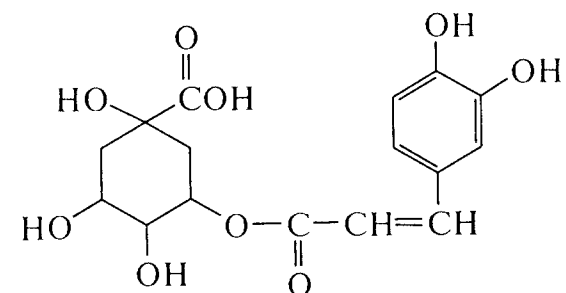
Эллаговая кислота в незначительном количестве обнаружена в японском чае:



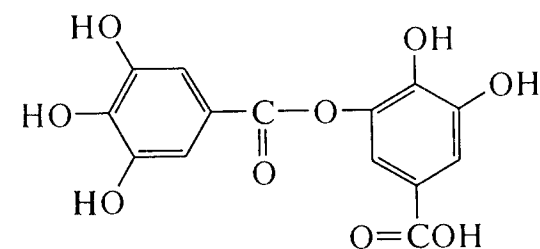
Кофейная кислота обнаружена в составе индийского чайного листа ассамской разновидности:



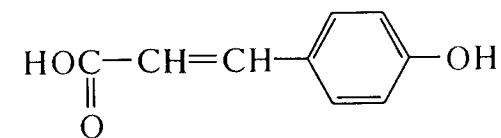
Хлорогеновая кислота — депсид, состоящий из связанных между собой хинной и кофейных кислот. Она обнаружена в составе чайного листа ассамской разновидности:



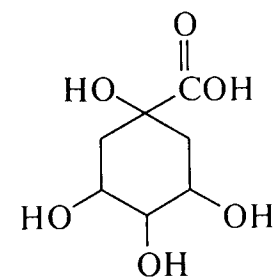
м-Дигалловая кислота обнаружена в соке нежных флешей чайного листа ассамской разновидности:



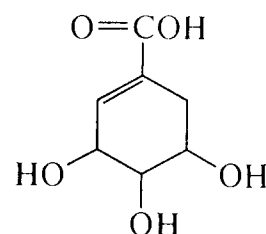
п-Кумаровая кислота также выделена из чайного листа ассамской разновидности:



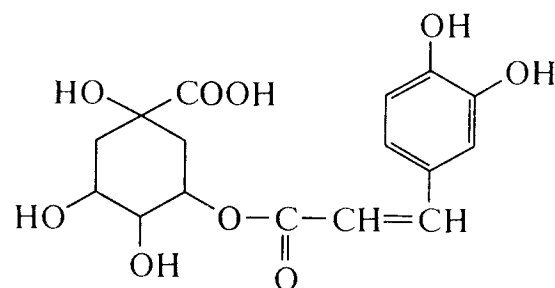
Хинная кислота впервые была выделена из хинного дерева. Является промежуточным продуктом биосинтеза ароматических соединений — катехинов, флавонолов, фенолкарбоновых кислот и т.д.:



Шикимовая кислота является важнейшим соединением при биосинтезе ароматических соединений как основной промежуточный продукт:



Теагаллин впервые был обнаружен в чайном листе ассамской разновидности. В процессе технологической переработки сырья до 30 % исходного содержания теагаллина подвергается окислительным превращениям:



Глава 18. УГЛЕВОДЫ

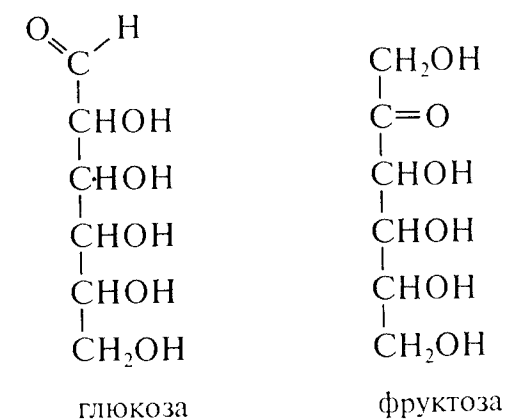
Углеводы являются важной группой химических соединений, входящих в состав чайного растения. Углеводы чая весьма разнообразны.

К углеводам относятся соединения, содержащие альдегидную или кетонную группу и несколько спиртовых гидроксидов. Углеводы обычно делят на три основные группы: моно-, олиго- и полисахариды. Наиболее важными и распространенными моносахаридами являются пентозы и гексозы. Ди-, три- и тетрасахариды легко растворяются в воде и в чистом виде являются кристаллическими веществами.

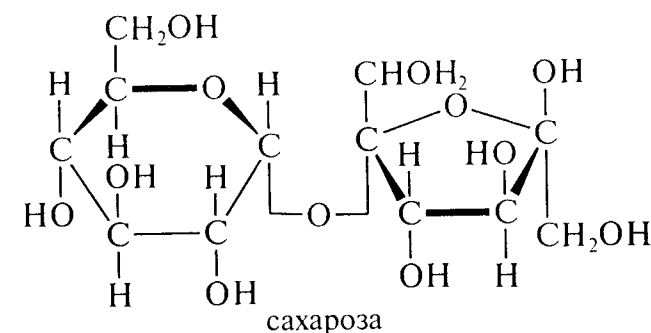
Углеводный состав чайного листа условно можно разделить на три группы: водорастворимые углеводы (моно-, ди-, три- и тетрасахариды), полисахариды (целлюлоза, гемицеллюлоза и крахмал) и пектиновые вещества. Растворимые углеводы играют положительную роль в формировании качественных показателей чая (аромата, вкуса и цвета). В 2- и 3-листных нежных флешах грузинской разновидности растения были выделены: глюкоза — 0,2—0,6 %, фруктоза — 0,1—0,3, сахароза — 0,5—1,9, раффиноза — 0,2 %, а также стахиоза.

Водорастворимые углеводы

Глюкоза и фруктоза имеют одинаковую эмпирическую формулу $C_6H_{12}O_6$. Они отличаются тем, что в глюкозе содержится альдегидная группа CHO , а во фруктозе содержится кетонная группа CO :



При соединении одной молекулы глюкозы и одной молекулы фруктозы образуется дисахарид сахароза:



С возрастом чайного листа увеличивается содержание моносахаридов и сахарозы. Между накоплением углеводов и фенольных соединений на протяжении вегетационного периода имеется обратная корреляция. Меньше всего растворимых углеводов в молодой растущей почке и 1-м листе. По мере увеличения возраста листа их содержание повышается. В чайном сырье майского сбора количество углеводов максимальное, а затем их содержание постепенно уменьшается до минимума в августе, после чего вновь наблюдается повышение.

При завяливании чайного сырья в результате гидролитических процессов общее содержание водорастворимых углеводов повышается (сахарозы практически не изменяется). Однако при скручивании, ферментации и сушке содержание этой группы углеводов уменьшается вновь: зеленый лист — 3,92 %, завяленный лист — 4,14, черный чай — 2,45 %.

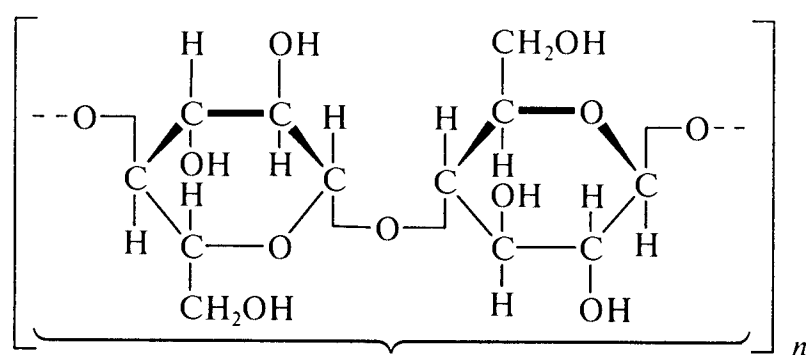
Чайное растение характеризуется сложным качественным составом растворимых углеводов. В нем содержатся пентозы (рамноза, рибоза, ксилоза, арабиноза), гексозы (фруктоза, глюкоза), диса-

хари́ды (сахароза, мальтоза, мелибиоза), трисахарид раффиноза и тетрасахарид стахиоза. По мере роста чайных побегов и старения листьев количество растворимых углеводов заметно повышается, а пентоз незначительно увеличивается (0,39—0,58 %). Интенсивно накапливаются фруктоза (0,07—1,32 %), глюкоза (0,12—2,2 %), раффиноза (от следовых величин до 0,54 %), стахиоза (0,23—0,8 %) и особенно сахароза (1,5—6,8 %). В нижних листьях побега резко снижается содержание мелибиозы, что вызвано ее непосредственным участием в синтезе раффинозы.

Полисахариды

Среди полисахаридов в чае обнаружены целлюлоза, гемицеллюлоза и крахмал.

Целлюлоза. Она является основным структурным полисахаридом клеточной стенки растения. Целлюлоза в химическом отношении представляет собой линейный полимер с большой молекулярной массой, построенный из глюкозидных остатков, которые соединены β -1,4-глюкозидными связями:



остаток целлобиозы

В зависимости от вегетационного периода содержание целлюлозы в 2- и 3-листных флешах чая составляет 6—10 %. По мере старения листа ее количество резко увеличивается. В производстве чая целлюлоза считается балластным веществом, так как не участвует в формировании качественных показателей продукции.

Ферментная система, катализирующая гидролитическое расщепление природной целлюлозы, получила название целлюлазного комплекса. Согласно современным представлениям индивидуальными компонентами целлюлазного комплекса являются *эндо*-1,4- β -глюконазы, *экзо*целлобиогидролазы, *экзо*-1,4- β -глюкозидазы, целлобиазы.

Гидролиз целлюлозы происходит через образование целлобиозы, которая, в свою очередь, расщепляется целлобиазой или β -глюкозидазой.

Первой стадией ферментативного превращения целлюлозы является адсорбция целлюлолитических ферментов на поверхность

нерастворимого субстрата. Так как *эндо*- и *экзо*ферменты целлюлазного комплекса реагируют практически только с растворимой целлюлозой, адсорбция представляет собой необходимое условие для их действия. *Эндо*глюконазы начинают с поверхности гидролизовать субстраты с высокой степенью полимеризации (без заметного появления растворимых продуктов), а затем вновь готовят субстрат к последующей биodeградации. С уменьшением степени полимеризации наблюдается образование большого количества нерастворимых частиц или коротких волокон субстрата, которые постепенно исчезают с образованием растворимых сахаров.

Гемицеллюлозы. Гемицеллюлозы растворяются гораздо легче, чем целлюлоза, что определяется более рыхлым строением их молекул, большей доступностью для растворителей. Представляют собой гетерополисахариды, содержащие остатки различных гексоз, пентоз, их производных.

Наименьшее содержание гемицеллюлоз в почке и 1-м листе побега, с возрастом листа оно увеличивается. В 2- и 3-листных флешах на долю гемицеллюлозы приходится 5—10 %. Наличие повышенного количества гемицеллюлозы и целлюлозы в чайном листе является признаком его старения и показателем низкого качества.

В зависимости от состава основной цепи полисахаридов и соотношения моноз, составляющих полисахарид, различают следующие группы гемицеллюлоз: арабаны, ксиланы, глюканы, галактаны, маннаны, фруктозаны, галактуронаны, маннуронаны.

Целлюлоза и гемицеллюлоза — главные опорные вещества стенок растительных клеток и основная составная часть древесины. Эти соединения очень стабильны, и их частичный гидролиз можно осуществить лишь под действием концентрированных минеральных кислот или соответствующими гидролитическими ферментами.

Крахмал. Состоит из двух полимеров: линейного — из амилозы и разветвленного — из амилопектина. В молекуле амилозы остатки глюкозы связаны α -1,4-связями, образуя длинную цепочку. В отличие от амилозы в молекуле амилопектина глюкозные остатки соединены не только α -1,4-связями, но и α -1,6-глюкозидными связями, образуя разветвленную структуру. Составные элементы крахмала при кислотном и ферментативном гидролизе образуют только D-глюкозу.

С возрастом чайного листа содержание крахмала увеличивается, однако не превышает 2,3 %. В процессе хранения и завяливания чайного листа создаются благоприятные условия для биodeградации крахмала.

На первых стадиях гидролиза крахмала получают декстрины — полисахариды разной молекулярной массы. Различают 4 вида дек-

стринов: амило-, эритро-, ахро-, мальтодекстрины. В целом механизм биодegradации крахмала можно представить следующим образом.

α -Амилаза вызывает быстрое уменьшение молекулярной массы крахмала, превращая его в низкомолекулярные декстрины. Дальнейший гидролиз декстринов до составного мономера глюкозы осуществляется α -глюкозидазой (глюкоамилаза).

Пектиновые вещества. Входят в состав клеточных стенок растения. Известны растворимые пектиновые вещества (гидропектин) и нерастворимые (протопектин). С точки зрения технологии чая гидропектин играет важную роль в формировании клейкости скрученного листа и гигроскопичности чая. Гидропектин представляет собой метилированную полигалактуроновую кислоту.

Максимальное количество гидропектина содержится в растущей почке и 1-м листе: 1-й лист — 3,08 %, 2-й — 2,63, 3-й — 2,21, 4-й — 2,01, нежный стебель — 2,62 %.

По мере огрубления листа содержание растворимого пектина постепенно снижается, а протопектина — достигает 9 %. Содержание гидропектина существенно изменяется в процессе переработки чайного листа: зеленый лист — 2,74 %, завяленный лист — 3,05, ферментированный лист — 2,73, полуфабрикат — 1,74 %.

Нерастворимые пектиновые вещества называются протопектинами. Нерастворимость пектина вызвана связью с другими полисахаридами, например арабином. Под действием протопектиназ они переходят в растворимую форму.

Основу всех пектиновых веществ составляет D-галактуроновая кислота, соединенная α -1,4-глюкозидными связями, карбоксильные группы которой частично метилированы. Пектинэстераза легко отщепляет метиловый спирт. В чайном листе содержание растворимого пектина составляет 2,5—5,5 %, а протопектина — до 7 %. Разница в содержании протопектина в грубом чайном листе и нежном незначительна.

Существует прямая зависимость между качеством чая и содержанием в нем пектиновых веществ. Молодые нежные листья гораздо богаче растворимыми пектиновыми веществами, чем огрубевшие и грубые. На содержание пектиновых веществ влияют период сбора чайного листа, географическое расположение плантаций и другие факторы.

В ходе переработки чайного листа пектиновые вещества подвергаются изменениям. В процессе его завяливания благодаря активации протопектиназ содержание растворимого пектина увеличивается. При скручивании и ферментации количество растворимых пектиновых веществ уменьшается на 30—35 % из-за их гидролиза пектолитическими ферментами. Содержание всех фракций пектиновых веществ заметно снижается в период высокотемпературной сушки ферментированного чайного листа.

По мере роста и развития чайного побега содержание в нем целлюлозы заметно повышается (от 13,8 % в почке и 1-м листе до 20,7 % в 7-м), а гидропектина снижается (4,7—3,3 %). Количество протопектина практически находится на одном уровне и изменяется в небольшом интервале, например во 2-м листе 6,5 %, а в 7-м 7,4 %.

В зависимости от химического состава чайного листа по элементам побега можно определить направление технологической обработки сырья для получения того или иного вида продукта. Так, от 1-го листа до 5-го сырья пригодно для получения черного чая. Остальную часть многолистного чайного побега нужно считать сырьем для производства концентратов различного назначения, т.е. собираемое сырье надо использовать комплексно для выработки байхового чая и концентратов.

Лигнин. Является одним из основных компонентов клеточных стенок чайного листа. В отличие от других компонентов клеточных стенок — полисахаридов — лигнин относится к ароматическим соединениям фенольной природы. Высокое содержание лигнина характерно для одревесневших стенок.

В продуктах окисления лигнина обнаруживаются ароматические альдегиды: винилин, сиреневый альдегид, *n*-оксibenзальдегид. В клеточной стенке между различными ее компонентами и лигнином существует ковалентная связь. В клеточной оболочке лигнин играет роль аморфного инкрустирующего вещества.

В молодых чайных побегах лигнин присутствует в довольно большом количестве — до 6 %. По мере роста чайного листа содержание лигнина увеличивается до 10 %.

Глава 19. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ВЕЩЕСТВА НЕАЛКАЛОИДНОЙ ПРИРОДЫ

Это белковые вещества, аминокислоты и амиды чая. Азотсодержащие вещества занимают большую часть химического состава чайного листа. В них первостепенная роль по биологическому значению принадлежит белкам.

Белки

Белки представляют собой сложные высокомолекулярные природные соединения (полипептиды), построенные из остатков α -аминокислот. Белки делятся на простые, или протеины, и сложные, или протеиды. Протеины состоят из остатков аминокислот, а протеиды — из протеинов, с которыми прочно связаны соединения небелковой природы (углеводы, липиды, нуклеиновые кислоты, металлы и т.д.).

Протеины по растворимости делятся на 6 групп: альбумины (водорастворимые), глобулины (растворимые в слабых растворах нейтральных солей), проламины (спирторастворимые), глютелины (щелочнорастворимые), протамины и гистоны (растворимые в органических растворителях).

В чайном листе встречаются главным образом протамины, альбумины, глютелины и глобулины. Содержание общего белка в нежных листьях достигает 30 % сухой массы, а в зрелых листьях его значительно меньше. Во время сушки чайного листа под действием температуры происходит денатурация белка.

Аминокислоты

При переработке листа, особенно в процессе завяливания, белки частично гидролизуются и образуются свободные аминокислоты. Они содержат карбоксильную группу (COOH), придающую кислотные свойства, а также аминогруппу (NH₂), придающую щелочные свойства.

Свободные аминокислоты играют важную роль в жизнедеятельности чайного растения, а также в формировании ароматических и вкусовых свойств готовой продукции. В листьях грузинского чая обнаружены следующие аминокислоты: лизин, гистидин, аргинин, аспарагиновая кислота, треонин, серин, глутаминовая кислота, глутамин, пролин, глицин, аланин, цистин, валин, метионин, изолейцин, лейцин, тирозин, фенилаланин и тианинамид (γ-этиламид L-глутаминовой кислоты).

Наибольшее количество свободных аминокислот в почке и 1-м листе, а со старением листа их постепенно становится меньше. Так, нежная фракция производственного сырья содержит 1,44 % свободных аминокислот, огрубевшая — 1, а грубая — 0,74 % сухой массы. По мере старения чайного листа наряду с количественными происходят и качественные изменения в составе свободных аминокислот.

По данным И. А. Хочолавы, содержание азотсодержащих веществ в чае в зависимости от этапа послеуборочной обработки характеризуют следующие данные (табл. 47).

Отсутствуют данные о потерях сухого вещества во время послеуборочной обработки чая, что не позволяет объективно оценить динамику процесса. Например, из табл. 47 видно, что содержание общего азота практически не изменяется на всех этапах технологической обработки. Однако в действительности это не так: потери азота происходят в виде аммиака, летучих оснований. Но в связи с потерей сухого вещества эти потери азотсодержащих веществ маскируются.

И далее, по сравнению со свежим листом после ферментации возрастает содержание белкового азота. Так как в убранным чае

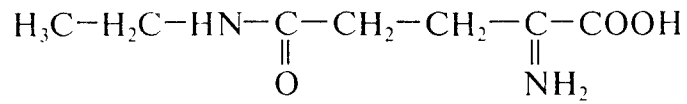
Содержание азотсодержащих веществ при обработке чайного листа, мг/г

Вещество	Свежий лист	Завяленный лист	После 3-го скручивания	После ферментации
Общий азот	44,50	44,8	44,42	44,38
В том числе:				
небелковый	14,73	14,82	15,02	14,21
белковый	29,77	29,66	29,40	30,17
Аммиак	0,98	0,75	0,75	0,50
Амидный азот	2,68	2,98	3,15	3,02
Азот аминокрупп	2,28	3,07	3,67	4,11
Кофеин	29,00	24,60	21,90	21,90

новообразование белков невозможно, то наблюдаемое увеличение азота белка можно связать с потерей сухого вещества и образованием белковоподобных веществ.

Амиды

Амиды представлены аминокислотами, в которых гидроксил в карбоксильной группе замещен аминогруппой. Из указанной группы соединений в чайном листе обнаружены глутамин, аспарагин и тианин. Тианин является самым значительным амидом:



Р. Олецка и др. определяли содержание нитратов и нитритов в сухом чае и настое из 13 сортов черного чая. Количество нитратов изменялось от 48,5 мг% в чае Earl Grey до 1280,5 мг% в индийском гранулированном. В хорошо выработанном чае содержалось меньше нитратов (80 мг% в Pickwick и 55,6 мг% в Labor Silver), чем в дешевом чае (538,9 мг% в Madras и 1087,6 мг% в Ceylon). Из сухого чая 50 % нитратов переходят в настой.

Методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием проведено определение содержания энантиомеров тианина в различных сортах чая. Найдено, что черные и полужелтые сорта чая (за исключением Formosa Oolong) содержат значительно больше тианина, чем сорта зеленого чая. Не обнаружено корреляции между общим содержанием тианина в чае с составом его энантиомеров. Однако отмечено наличие корреляционной зависимости между сортами чая и содержанием D-тианина, которая может являться надежной основой для их классификации.

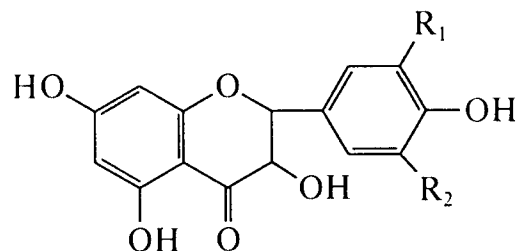
Глава 20. ГЛИКОЗИДЫ И ПИГМЕНТЫ

Гликозиды

Эту группу рассматривают как сложные вещества, которые состоят из двух компонентов, соединенных гликозидным гидроксиком: одного — сахара, а другого — несахара, или агликона. В гликозидах сахарами могут быть глюкоза, фруктоза, рамноза, рутиноза и др. В качестве агликонов могут быть различные соединения: альдегиды, спирты, кетоны, фенолы, производные ксантина, флавоны, антоцианиды и т.д. Агликоны и сахара в гликозидах связаны непрочной гликозидной связью, поэтому под действием минеральных и органических кислот, а также соответствующих ферментов они легко гидролизуются.

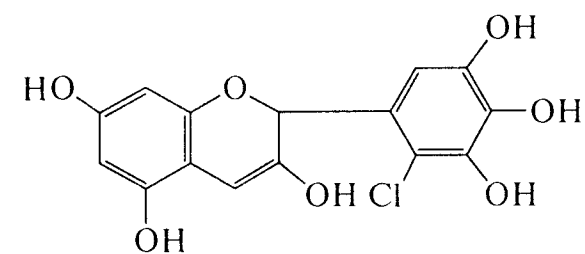
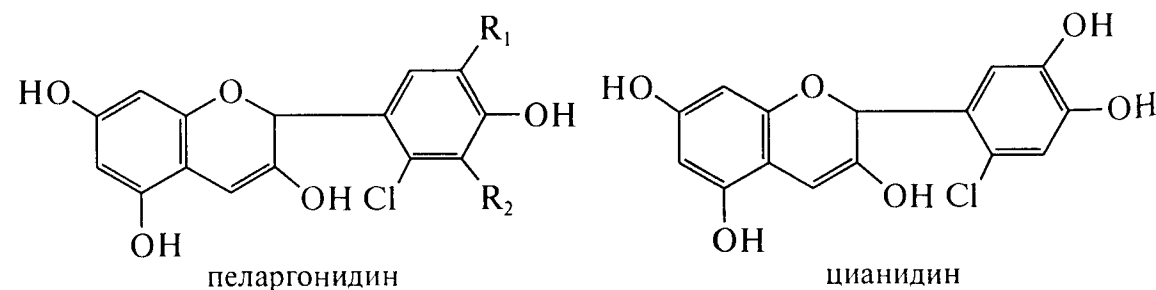
Чайный лист содержит в основном три группы гликозидов: флавонолы, антоцианы и лейкоантоцианы. Все они могут принимать определенное участие в формировании качественных показателей готового чая. Большинство из них являются окрашенными соединениями (кроме лейкоантоцианов); кроме того, все они характеризуются вяжущим, горьковатым вкусом и в различной степени обладают Р-витаминными свойствами.

Флавонолы. В чайном растении они представлены моно-, ди- и тригликозидами трех агликонов — кемпферола, кверцетина и мирицетина:



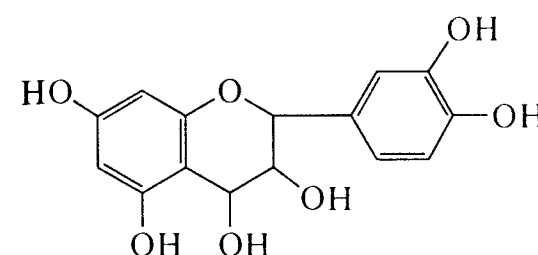
Антоцианы. Это пигмент, объединяющий группу красящих веществ растений, которые обуславливают целую гамму различной окраски плодов, листьев, цветков и других органов растения. Они состоят из агликонов — антоцианидинов и углеводной части, которая в основном представлена глюкозой, рамнозой и галактозой.

Антоцианиды, входящие в состав антоцианов, обычно делят на три группы — пеларгонидина, цианидина и дельфинидина:

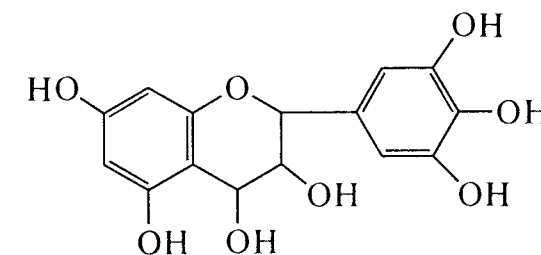


дельфинидин

Лейкоантоцианы. Эти вещества накапливаются в органах чайного растения в сравнительно меньшем количестве, чем другие гликозиды. Агликонами этих гликозидов являются лейкоцианидин и лейкодельфинидин:



лейкоцианидин



лейкодельфинидин

Пигменты

К основным группам пигментов растительного происхождения, принимающих непосредственное участие в фотосинтезе, относятся хлорофиллы и каротиноиды.

Хлорофилл. У высших растений существуют два вида хлорофилла: хлорофилл *a* ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) и хлорофилл *b* ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$). В молекуле хлорофилла имеется 4 пиррольных кольца, соединенных друг с другом с помощью радикалов СН. Хлорофилл является сложным эфиром двухосновной кислоты и двух спиртов — метилового и высокомолекулярного непредельного фитола.

По мере роста и развития листа содержание хлорофиллов в нем увеличивается. Грубые листья намного богаче хлорофиллами, чем молодые, нежные. Содержание зеленых пигментов — один из отрицательных показателей готового черного чая. Хлорофиллы, недостаточно разрушенные в процессе производства, придают готовому продукту зеленоватость, горький привкус и другие отрицательные свойства. В чайном листе содержание хлорофиллов составляет 0,6—0,8 %. Соотношение хлорофиллов *a* и *b* во всех элементах побега остается почти одинаковым и примерно составляет 2:1. Отщепление магния от молекулы хлорофилла вызывает образование феофинитов.

Каротиноиды. Обязательным компонентом фотосинтетического аппарата являются каротиноиды, подразделяющиеся на две груп-

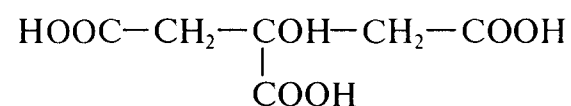
пы: каротины (ненасыщенные углеводороды) и ксантофиллы (лютеин, виолаксантин, неоксантин и др.). Суммарное содержание каротиноидов в чайном листе составляет 0,07—0,08 % и изменяется в процессе технологической обработки сырья, особенно при сушке. Последняя сопровождается значительным уменьшением количества желтых пигментов. В результате окисления каротиноидов образуется ряд ненасыщенных альдегидов и кетонов (β -ионон), которые принимают участие в образовании характерного аромата черного чая.

При исследовании состава пигментов, содержащихся в листьях чая, свежих или подвергнутых энзиматическому и неэнзиматическому окислению, показано, что цвет чая определяется содержанием теарубигена, теафлавона и теабромина. Установлено влияние технологии обработки на свойства чайных пигментов, а кроме того, химический состав, молекулярную массу и антиоксидантную активность пигментов чая.

Глава 21. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

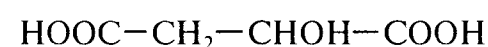
Органические кислоты выполняют в жизни растения весьма важные и многообразные функции. В чае содержатся такие кислоты, как лимонная, яблочная, щавелевая, янтарная, а также уксусная, пировиноградная, кетоглутаровая, щавелевоуксусная и ряд кислот фенольной природы. Содержание органических кислот изменяется в зависимости от возраста и качества листа, а также стадии переработки.

Лимонная кислота. Это трехосновная трикарбоновая оксикислота с эмпирической формулой $C_6H_8O_7$:



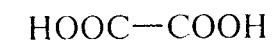
Лимонная кислота присутствует в растениях в свободном виде. Богаты ею листья табака, чая, плоды лимона, апельсина и др. В обмене веществ у животных, растений и микроорганизмов она участвует в виде солей — цитратов.

Яблочная кислота. Это двухосновная дикарбоновая оксикислота с эмпирической формулой $C_4H_6O_5$:



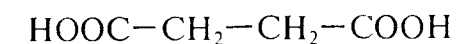
Яблочная кислота в свободном состоянии широко распространена во многих растениях. Ею богаты плоды яблони, вишни, сливы, рябины, но особенно незрелые листья табака и чая. В обмене веществ яблочная кислота участвует в виде солей — малатов.

Щавелевая кислота. Это двухосновная дикарбоновая кислота с эмпирической формулой $C_2H_2O_4$:



В свободном состоянии и в виде солей — оксалатов — щавелевая кислота широко распространена во многих растениях.

Янтарная кислота. Это дикарбоновая кислота с эмпирической формулой $C_4H_6O_4$:



В свободном и связанном виде янтарная кислота обнаружена в тканях растений и животных, в янтаре и др. В больших количествах синтезируется при бактериальном разложении яблочной и винной кислот, образуется при спиртовом брожении.

При прорастании семян чая и по мере развития проростков содержание указанных выше кислот возрастает, а также происходит новообразование янтарной и ряда других органических кислот. В чайном листе содержание яблочной кислоты значительно превосходит содержание других кислот (0,31 % сухой массы).

Установлено, что больше всего органических кислот содержится в 1-м листе чайного побега, а по мере огрубления сырья их количество постепенно уменьшается. Исключение составляет только лимонная кислота, содержание которой в грубых листьях больше, чем в нежных. В процессе технологической переработки сырья количество щавелевой кислоты практически не изменяется, лимонной и яблочной при ферментации почти вдвое увеличивается, а при сушке уменьшается.

В отличие от табака в чае общее содержание ди- и трикарбоновых кислот невелико. Например, в зеленом листе щавелевой кислоты обнаружено 1 %, яблочной — 0,3, лимонной — 0,1, янтарной — 0,006 %. Перечисленные кислоты на разных стадиях производства претерпевают количественные изменения. В чайных листьях и черном чае обнаружена в значительных количествах аскорбиновая кислота (до 1 %).

Глава 22. МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Минеральные вещества содержатся как в чайном листе, так и в готовой продукции. Общий их уровень может быть охарактеризован количеством золы. Минеральные вещества чая составляют 5—6 % сухого вещества чайного листа. В состав минеральных веществ входят калий, фосфор, кальций, магний, сера, железо, марганец, фтор и др. Больше всего калия. По мере старения чайного листа общее количество минеральных веществ увеличивается, а наиболее ценная растворимая часть уменьшается. Существует определенная прямая корреляция между качеством чая и содержанием в нем растворимой части минеральных веществ.

Калий. Его содержание в чайном листе составляет 50—60 % суммы минеральных веществ и во многом зависит от минерального питания растений. Установлено, что оптимальная доза калийных удобрений для чайного растения составляет 80 кг/га. При повышении этой дозы ухудшается качество чайного листа, уменьшается содержание экстрактивных веществ, ТКС и др.

Калий играет огромную роль в жизнедеятельности чайного растения. Ему отводится большое значение как в общем обмене веществ, так и в синтезе углеводов и белковых соединений.

Фосфор. Содержание фосфора в чайном листе порядка 15—20 % массы всех минеральных веществ. Установлена зависимость между количеством в чайном листе фосфора и качеством чайного листа. В почке и 1-м листе этого элемента больше, чем в нижних и грубых листьях чайного побега.

Магний. Как уже отмечалось, магний входит в состав молекулы хлорофилла.

Медь и железо. Несмотря на незначительное содержание, они имеют большое значение для жизнедеятельности чайного растения. Входят в состав некоторых физиологически важных органических соединений, например ферментов ортодифенолоксидазы (медь) и пероксидазы (железо).

Марганец. Существенная роль в окислительно-восстановительных процессах принадлежит и марганцу, содержание которого составляет 1—4 % общего количества минеральных веществ.

Хром. Jang C. и др. исследовали чай промышленного производства сложного состава и его взаимодействие с растворителем. Определяли особенности адсорбции шестивалентного хрома при различных концентрациях, продолжительности настаивания, величине pH и титр раствора смешанного чая. Полученные результаты показали, что количество адсорбированного хрома на использованной в опытах смеси зеленого чая оказалось значительно меньше, чем натурального чая.

Другие минеральные вещества. В различных источниках литературы описано определение следов мышьяка в зеленом чае методом газовой хроматографии, следов металлов — методом атомно-эмиссионной спектроскопии со сжиганием пробы в микроволновой печи при атмосферном давлении или с использованием индуктивносвязанной плазмы, спектрофотометрическое определение следов селена в чае по кинетике катализа, а также полярографическое определение селена в чае с использованием ртутно-капельного электрода. Проводилось также определение микроэлементов в настоях чая методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с предварительной фотодеструкцией образцов.

С помощью ААС изучали содержание цинка, марганца, меди и железа в 20 видах чая и чайной заварки. Причиной повышенного

содержания меди в сухом чае, по мнению исследователей, может быть влияние фунгицидов на плантациях. Элементы не полностью экстрагировались при заварке, степень экстракции была различна для разных видов чая. Более низкая степень экстракции была для железа, затем для меди, марганца и цинка.

Методом ААС в чайных листьях и заваренном чае определяли содержание Zn, Cd, Mn, Cu, Ni и Pb. Было установлено, что при определении перечисленных микроэлементов в листьях чая масса анализируемых образцов должна составлять 1 г, при большей навеске получались заниженные результаты. Обнаружено воздействие продолжительности заваривания и количества вносимых чайных листьев на степень извлечения микроэлементов в чайные напитки. Добавление лимонного сока и кислоты увеличивало выход всех микроэлементов, кроме Cu. От рекомендованных норм суточного потребления чайные напитки удовлетворяли суточную потребность в Zn, Cu, Mn соответственно на 1, 2 и 50 %. Чайные напитки содержали малые концентрации Cd и Pb — около 0,3 %.

Сочетанием методов катионообменного разделения на патронах твердофазной экстракции, эксклюзионной хроматографии, масс-спектрометрии и индукционной плазмой проводилось определение состава элементов в листьях чая и чайном настое. Обнаружено, что в настой чая Mg, Mn и Rb присутствуют в катионной форме, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr и Ba — главным образом в катионной и частично в некаатионной форме, в виде комплексов с органическими высокомолекулярными соединениями массой 4000—6000. В комплексах с соединениями молекулярными массами 4000—6000 и 6500—8500 находится также алюминий.

Содержание фтора в чае определяли методом высокоэффективной хроматографии.

Глава 23. ЭФИРНЫЕ МАСЛА, АЛЬДЕГИДЫ И СМОЛЫ

Один из важнейших показателей качества чая — аромат, который обусловлен наличием эфирного масла и смолистых веществ. Эфирное масло — сложная смесь веществ, относящихся к самым разнообразным классам соединений, растворимых в органических растворителях и обладающих способностью улетучиваться с водяным паром.

В табл. 48 приведены некоторые константы эфирного масла из чайного листа, которое изучалось.

Общее суммарное содержание эфирного масла незначительно, оно определяется долями процента. Например, считают, что ароматичный черный чай содержит около 0,02 % эфирного масла, а неароматичный — 0,01 %. В чайном листе эфирного масла значительно меньше, причем его количество особенно сильно возрастает во время ферментации.

Таблица 48

Физико-химические показатели эфирного масла из чайного листа

Показатель	Эфирное масло из чайного листа	
	зеленого	ферментированного
Коэффициент рефракции	1,4705	1,4600
Кислотное число	20,1000	5,2900
Эфирное число	57,9000	41,5000
Число омыления	78,0000	46,7900
Эфирное число после ацетилирования	100,0000	120,5700

Чистое эфирное масло свежего чайного листа имеет зеленый цвет и сильный запах свежей зелени. Формирование запаха готового продукта происходит в процессе ферментации и сушки. Таким образом, по составу эфирного масла зеленый чайный лист отличается от черного чая. В последнем, по данным Л. Г. Харебавы, возрастает доля низкокипящей фракции.

Общий состав эфирного масла черного чая можно охарактеризовать, например, следующими данными японских исследователей (%): кислоты — 12,78, фенолы — 3,31, основания — 0,2, альдегиды и кетоны — 14,54, нейтральные вещества — 69,17.

Фракции эфирного масла

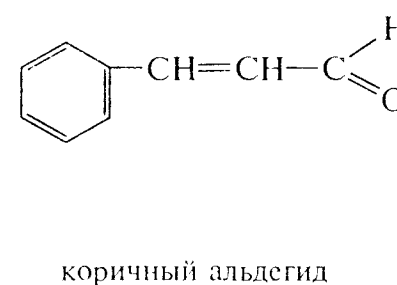
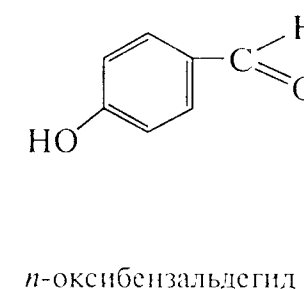
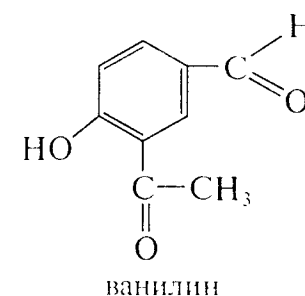
Вещества, входящие в состав эфирного масла, можно разделить на четыре основных класса соединений: кислоты, карбонильные соединения (альдегиды и кетоны), спирты и фенолы. Летучие соединения находятся в чае в ничтожном количестве — 0,01 % сухого вещества, однако их роль в создании специфического аромата чая огромна.

Эфирное масло содержится в зеленом листе и готовом чае. В процессе технологической обработки чайного листа образуются новые ароматические вещества, обуславливающие специфический аромат готового продукта. Отдельные части побега существенно различаются содержанием и составом летучих соединений. Максимальное содержание эфирного масла обнаружено в нежных стеблях и листьях. Верхний лист с растущей почкой и 2-й лист по содержанию эфирного масла примерно равноценны. По мере огрубления чайного листа общее содержание эфирного масла уменьшается. В составе летучего комплекса чая идентифицированы альдегиды, кетоны, спирты, кислоты, эфиры и др.

Из класса веществ, входящих в состав эфирного масла, ведущая роль принадлежит спиртам терпенового и ароматического рядов. В эфирном масле чая обнаружены β - и γ -гексанол, линалоол, фенилэтиловый спирт, цитронеллон, гераниол и др. Во фрак-

ции органических кислот эфирного масла чая идентифицированы уксусная, пропионовая, масляная, каприловая, капроновая, вальериановая кислоты и др.

В образовании аромата чая существенную роль играют ароматические альдегиды. В составе эфирных масел чая содержатся ванилин, *n*-оксибензальдегид, сиреневый, коричный альдегиды и др. При исследовании карбонильных соединений в парах разварки и экстракта чая обнаружены ацетальдегид, ацетон, изомасляный, изовальериановый и капроновый альдегиды. Перечисленные вещества являются непосредственными участниками в создании характерного чайного аромата:



Максимальным содержанием эфирного масла характеризуется нежный стебель флеша (0,12 %), минимальным — 3-й лист (0,006 %). Качественный состав летучего комплекса примерно одинаков во всех частях флеша. Верхний лист с почкой выделяется повышенным содержанием гераниола, бензилацетата и линалоола, для 2-го и 3-го листьев характерны повышенные концентрации *цис*-3-гексан-1-ола, для стебля — *транс*-2-гексен-1-ола и *транс*-фураноидного оксида линалоола.

В результате окислительного дезаминирования аминокислот хинонами катехинов образуются соответствующие альдегиды, которые сами или продукты их превращения обуславливают аромат чая. Под влиянием температуры в процессе сушки и термообработки эти реакции усиливаются.

Различные фракции летучих соединений при переработке чайного листа на черный чай претерпевают значительные изменения. Общее содержание эфирного масла наиболее резко возрастает на первых стадиях скручивания. В процессе заваливания относитель-

ное содержание высококипящих компонентов снижается, а низкокипящих увеличивается. Готовый черный чай содержит значительно больше низкокипящих летучих соединений по сравнению со свежим листом.

Важнейшим показателем каждого пахучего вещества является пороговая концентрация, т. е. минимальная концентрация соединения в том или ином разбавителе, начиная с которой его аромат ощущается органолептически.

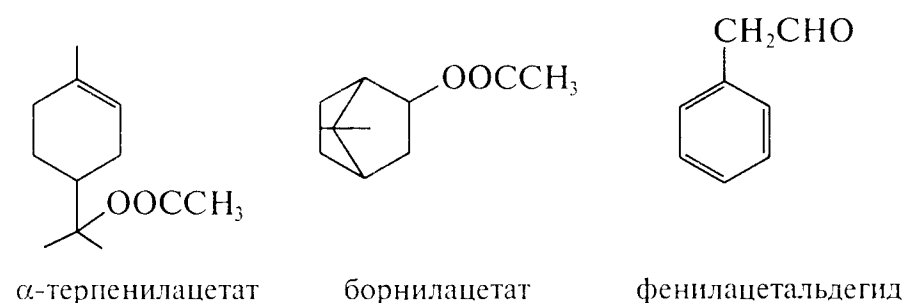
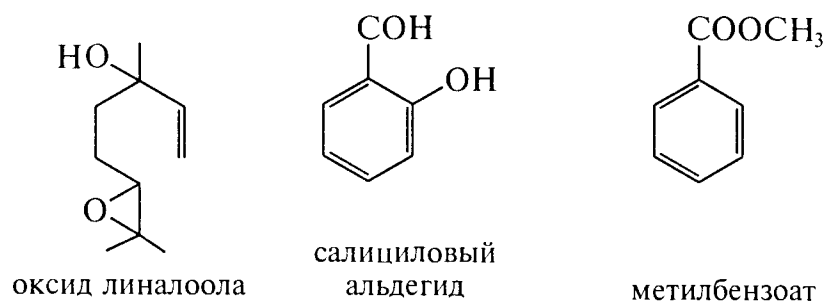
Выделение эфирного масла

При изучении эфирного масла чая следует учитывать одно важное обстоятельство — способ выделения этой группы веществ. Например, при перегонке с паром возможны сильное искажение действительной картины вследствие разрушения некоторых компонентов либо новообразования других под действием относительно высокой температуры и других факторов.

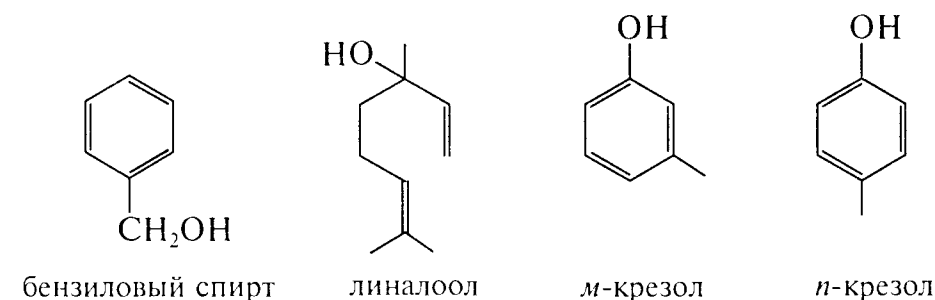
В этом отношении большими преимуществами обладает способ экстракции эфирного масла низкокипящими растворителями (этилхлорид, серный эфир и др.). Но при этом часть эфирного масла теряется при последующей отгонке растворителя, а кроме того, в растворитель переходит часть смолообразных веществ. Поэтому лучшим экстрагирующим веществом является жидкий диоксид углерода. В этом случае, используя для экстракции специальные устройства под высоким давлением, удастся извлечь без изменений весь комплекс веществ эфирного масла и не потерять его во время испарения диоксида углерода. Эфирное масло, выделенное таким образом, имеет характерный аромат чая, подвергнувшегося экстракции.

Роль эфирного масла в формировании аромата чая

Различные исследователи по-разному оценивали роль отдельных компонентов эфирного масла чая в формировании его ароматических свойств. Например, Кожин, используя метод парной корреляции между титестерской оценкой и содержанием тех или иных веществ в эфирном масле чая, указывает на положительное влияние оксида линалоола, салицилового альдегида, метилбензоата, α -терпенилацетата, борнилацетата, фенилацетальдегида:



Отрицательное влияние, по его мнению, оказывают капроновый альдегид ($C_5H_{11}CHO$), а также бензиловый спирт, линалоол, *m*- и *p*-крезолы:



Получено множество других данных о влиянии тех или иных компонентов эфирного масла на формирование ароматических свойств чая, причем многие результаты зачастую противоречат друг другу. Для определения аромата необходимо не только идентифицировать и количественно определить каждый компонент, но и дать органолептическую оценку каждому компоненту (характер аромата и его интенсивность), т. е. определить пороговые концентрации, на которые еще может указать дегустатор. Без этого нельзя дать достоверных ответов, участвует ли компонент в создании аромата чайного напитка и каково влияние его на аромат.

Аромат чая преимущественно создается теми летучими соединениями, концентрация которых в потребительском чайном напитке выше пороговых. Может быть такой случай: вещество присутствует в значительных количествах в эфирном масле, но его концентрация на несколько порядков ниже пороговой. Поэтому данное вещество не может играть существенной роли в формировании аромата. Действительно, стоит ли продолжать оперировать компонентом, запах которого в водном растворе полностью исчезает при концентрации 0,1 мг/л, если его концентрация в чайном напитке всего 0,001 мг/л?

Все вышесказанное позволяет сделать однозначный вывод: вряд ли практически возможно оценивать ароматические свойства чая на основе информации о составе эфирного масла. Эта информация ненадежна и плохо воспроизводима, учитывая сложности с

выделением эфирного масла и хроматографическим разделением многокомпонентной смеси веществ. Еще труднее учитывать индивидуальные сенсорные свойства веществ, о чем говорилось выше. Поэтому работы по изучению состава эфирного масла чая могут представлять определенный практический интерес с точки зрения искусственного улучшения аромата путем добавления некоторых компонентов, присутствующих в эфирном масле.

Смолистые вещества

В создании аромата чая наряду с эфирными маслами существенную роль играют смолистые вещества — носители и фиксаторы аромата. Они находятся в близком химическом родстве с эфирными маслами, представляя собой сложную смесь различных классов органических соединений.

Содержание смолистых веществ в чайном листе составляет 3—6 %. Они разделены на семь фракций: нейтральная, парафины, фенольная, кислотная, щелочная, аморфные соединения и нерастворимые в эфире вещества. Самой ценной для качества чая считается нейтральная фракция, обладающая приятным нежным цветочным ароматом. Количество ее в процессе технологической переработки чайного листа увеличивается. Полуфабрикат содержит на 40 % больше нейтральной фракции смолистых веществ, чем исходный материал.

В процессе термообработки полуфабриката чая общее содержание смолистых веществ увеличивается в основном за счет нейтральных и парафиновых фракций. В составе парафинов обнаружено 17 индивидуальных углеводов нормального строения с числом атомов углерода в молекуле от C_{15} до C_{31} .

В кислотной фракции методом газовой хроматографии были идентифицированы летучие кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, *n*-валериановая и др., а также 13 нелетучих кислот, в том числе пальмитиновая, стеариновая, олеиновая и пр.

По данным Г. И. Харебава, общее количество смол находится в обратной зависимости от качества чайного листа. Однако есть данные, показывающие, что содержание в смоле таких компонентов, как резены, смоляные спирты и эфиры, увеличивается с улучшением качества чая.

При переработке чайного листа содержание смолистых веществ уменьшается, что свидетельствует об их окислении: свежий лист — 3,48 %, завяленный лист — 3,27, после двухчасового скручивания — 2,92, полуфабрикат — 2,35 %.

Известны результаты разделения и идентификации летучих соединений эфирных масел, содержащихся в популярном в Японии зеленом чае (*Sen-cha*), которые выделены перегонкой с водяным паром листьев растений *Camellia sinensis* L. Методами газовой

хроматографии/масс-спектрометрии идентифицировано 36 летучих соединений, различающихся по величине фактора разведения (от 10 до 5000) и имеющих богатую гамму ароматических оттенков. Среди этих соединений обнаружены 4-метокси-2-метил-2-бутантиол, (Z)-1,5-октадиен-3-он, 4-меркапто-4-метил-2-пентанон, (E,E)-2,4-декадиеналь, β -дамасценон, (Z)-метилясмонат, индол, метиональ, 2-этил-3,5-диметилпиразин, (Z)-4-деценаль, 5-октанолд, 2-метокси-4-винилфенол и 2-аминоацетофенол, в основном обуславливающие специфический аромат зеленого чая.

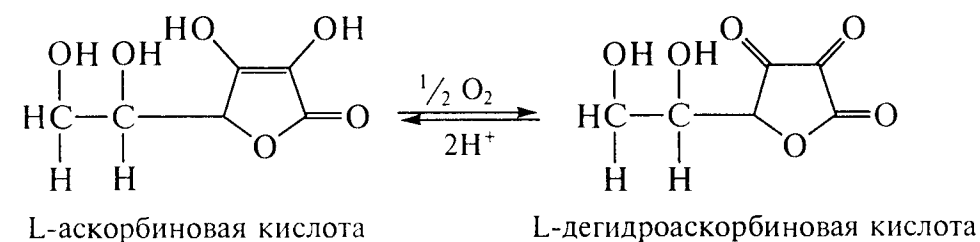
Глава 24. ВИТАМИНЫ

С учетом специфики потребления чая в виде водного экстракта особое внимание уделено водорастворимым витаминам в составе сырья и готовой продукции.

Витамины — это группа сравнительно низкомолекулярных органических соединений разнообразной химической природы. По растворимости они подразделяются на две большие группы: растворимые в жирах и растворимые в воде. К жирорастворимым относятся витамин А, отсутствие которого сказывается в нарушении роста; витамин D — антирахитический фактор; витамин Е (токоферолы) — антигеморрагический фактор; витамин К, необходимый для нормального свертывания крови. К водорастворимым относятся витамины группы В, витамины РР, Р и С, биотин, инозит, *n*-аминобензойная и фолиевая кислоты, витамин U (метилметионин).

Витамин С

Чайный лист богат витамином С (L-аскорбиновая кислота). Нежные листья содержат примерно в 2—3 раза больше витамина С, чем грубые. В процессе переработки чайного листа содержание этого витамина резко уменьшается, особенно при ферментации и сушке. Это вызвано тем, что L-аскорбиновая кислота принимает самое непосредственное участие в окислительно-восстановительных процессах, протекающих во время переработки чайного листа. Она быстро теряет два атома водорода и переходит в дегидроформу — соединение со сравнительно низкой устойчивостью, которое быстро разрушается:

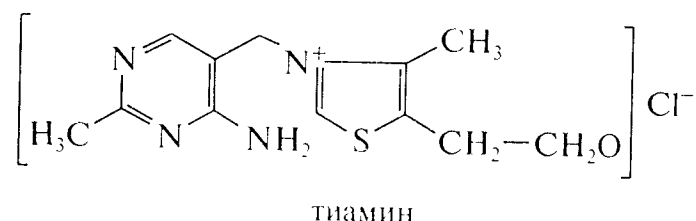


Восстановительные свойства L-аскорбиновой кислоты обусловлены содержанием в составе молекулы так называемой индиоловой группы. При окислении этой группы легко отщепляются два атома водорода и образуется дикетонная группа.

Витамины группы В

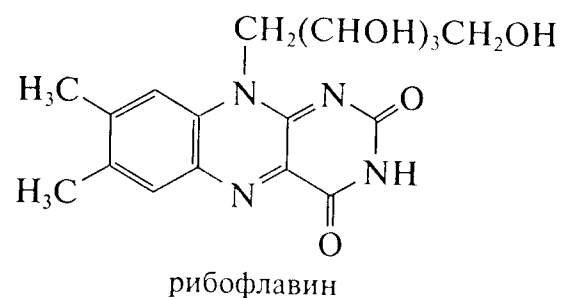
В чае присутствуют следующие представители водорастворимых витаминов: В₁ (тиамин), В₂ (рибофлавин), В₃ (пантотеновая кислота). Кроме этих известны также витамины В₆ и В₁₂.

Витамин В₁ (тиамин, аневрин). Он содержит ядра пиримидина и тиазола. Витамин В₁ является серосодержащим соединением:



Тиамин играет важную роль в процессах превращений углеводов, так как входит в состав пируватдекарбоксилазы. Соединение очень стабильное, в процессе технологической переработки чайного листа не разрушается и без изменения, почти полностью переходит в готовую продукцию. Содержание витамина В₁ в чае, как и в других растительных организмах, невелико — в среднем 0,3—10 мг на 1 кг сухого чая.

Витамин В₂ (рибофлавин, лактофлавин). Это азотистое основание желто-оранжевого цвета, которое содержит остаток пятиатомного спирта рибита:



Рибофлавин в соединении с фосфорной кислотой входит в состав окислительно-восстановительных ферментов — оксиредуктаз. Синтезируется он в растительных организмах, в том числе и в нежных побегах чая. В 2—3-листных флешах чайного растения количество рибофлавина от 6 до 11 мг на 1 кг сухого чая. Рибофлавин является очень стабильным соединением, поэтому в процессе пере-

работки чайного листа не изменяется и почти полностью переходит в готовый чай.

Витамин В₃ (пантотеновая кислота). Принимает участие в синтезе кофермента А. Отсутствие или недостаток этой кислоты замедляет синтез кофермента А, что приводит к серьезным нарушениям обмена веществ в живом организме.

Пантотеновая кислота — это гигроскопическая светло-желтая вязкая жидкость. Химически она представляет собой соединение, которое состоит из двух компонентов: диоксидиметилмасляной кислоты и β-аланина:



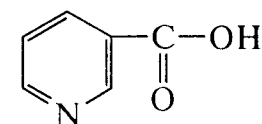
пантотеновая кислота

Пантотеновая кислота синтезируется главным образом в растительных организмах. В 2—3-листных нежных чайных побегах ее содержание достигает всего 1,4—4 мг на 100 г сухого материала. С огрублением чайного листа содержание пантотеновой кислоты постепенно уменьшается. Подобно другим витаминам группы В пантотеновая кислота — соединение стабильное, которое в процессе технологической переработки чайного сырья почти не изменяется и полностью переходит в готовый чай.

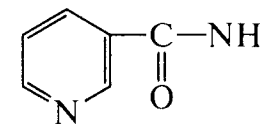
Витамин Р. Наибольшее значение имеет наличие в листьях чая катехинов, обладающих Р-витаминной активностью. Все формы катехинов, а также суммарный препарат фенольных соединений чая характеризуются капилляроукрепляющими свойствами.

В процессе технологической переработки сырья витамин Р подвергается значительным качественным и количественным изменениям. Количество витамина Р (или ТКС) в чайном сырье составляет 20—25 %, а в готовом чае — 8—15 % сухой массы.

Витамин РР (ниацин, витамин В₅). Это антипеллагрический витамин, представляющий собой группу соединений, в которую входят никотиновая кислота и ее производные (например, никотинамид). Витамин РР является коферментом окислительно-восстановительных ферментов:



никотиновая кислота



никотинамид

Витамин РР синтезируется в растительных организмах из аминокислоты триптофана. В чайном растении витамин РР накапливается преимущественно в молодых 2—3-листных флешах, где его содержание достигает 10—16 мг на 100 г сухого материала. С огруб-

лением чайного листа содержание витамина РР постепенно снижается и в сырье для лао-ча не превышает 5—6 мг. Витамин РР химически очень стабилен и почти без изменения переходит из сырья в готовый чай.

В чайном листе установлено присутствие также жирорастворимых витаминов: β -каротина, провитамина А, витамина К, витамина Е (токоферолы).

Глава 25. ФЕРМЕНТЫ

Ферменты играют решающую роль в производстве чая, в основе которого лежат окислительные процессы, катализируемые ферментами чайного листа. Производство чая основано на активном действии этих ферментов (приготовление черного чая) или их инактивации (приготовление зеленого чая).

Ферменты представляют собой каталитически активные белки. Благодаря высокой специфичности действия ферментов в живой клетке поддерживается строго определенный обмен веществ. Для многих ферментов необходимо присутствие коферментов и кофакторов. В качестве коферментов функционируют производные витаминов и кофермент А (биологически активная форма пантотеновой кислоты). В роли кофакторов чаще всего выступают катионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} и др. Существенная разница между коферментами заключается в механизме их действия.

Действие ферментов и их каталитическая активность зависят от многих факторов: концентрации субстрата и рН, температуры, концентрации активаторов и ингибиторов и др. Активаторы ускоряют ферментативный катализ, влияя на скорость реакции, положение установившегося равновесия. Ингибиторы могут действовать обратимо и необратимо. Обратимое ингибирование характеризуется равновесием между ферментом и ингибитором. Необратимое ингибирование обычно сопровождается разрушением или модификацией одной или нескольких функциональных групп фермента.

Обратимое ингибирование бывает двух типов: конкурентное и неконкурентное. Механизм первого типа ингибирования сводится к тому, что ингибитор обратимо связывается с ферментом в том участке его молекулы, в котором присоединяется и субстрат, причем ингибитор может быть вытеснен из комплекса фермент — ингибитор избытком субстрата. При неконкурентном типе ингибитор связывается с ферментом на участке, отличающемся от центра связывания субстрата. Ингибитор может связываться либо со свободным ферментом, либо с комплексом фермент — субстрат.

В живой клетке регуляция ферментативных реакций может осуществляться путем регулирования активности ферментов или их синтеза.

С точки зрения биотехнологических процессов приготовления чайных продуктов важная роль принадлежит оксиредуктазам и гидролазам. Основными ферментами, определяющими скорость и направление биотехнологических процессов при производстве чая, являются фенолоксидаза и пероксидаза.

Фенолоксидаза

Этот фермент катализирует аэробное окисление фенольных соединений с образованием хинонов и воды. Он очень специфичен к акцептору водорода — единственным акцептором водорода служит молекулярный кислород. Фенолоксидаза катализирует окисление большого числа разнообразных фенольных соединений.

Все фенолоксидазы представляют собой медьсодержащие ферменты. В высокоочищенных препаратах фенолоксидазы листьев чая содержание меди равно 0,32 % и каждая молекула фермента содержит 6—8 атомов меди. В фенолоксидазах медь входит в состав активного центра фермента и сама участвует в окислительно-восстановительной реакции, непрерывно принимая электроны от соответствующего субстрата и передавая их кислороду.

Фенолоксидазы в растительной клетке могут находиться как в растворимом, так и в связанном состоянии.

Молекулярная структура фенолоксидазы меняется в зависимости от фазы вегетации, сорта растения, возраста листа. По мере старения чайного листа резко снижается активность фенолоксидаз. В течение листосборного сезона для листьев чая характерно наличие высокомолекулярных форм фенолоксидазы. В сентябре их количество существенно уменьшается, а в октябре и ноябре обнаруживаются лишь низкомолекулярные формы фенолоксидазы.

Низкомолекулярные формы фенолоксидазы локализованы в основном в хлоропластах листьев, а высокомолекулярные сосредоточены лишь в растворимой фракции клетки. Характерным свойством низкомолекулярных форм фенолоксидаз является способность к окислению фенольных соединений, содержащих пирокатехиновое ядро, а высокомолекулярные специфичны к фенольным соединениям, содержащим пирогалловое ядро. Высокомолекулярные формы фенолоксидаз довольно термостабильны. Конечные продукты ферментативного окисления катехинов ингибируют фенолоксидазу. Вместе с тем вещества, отщепляющие медь от фермента или образующие с ней комплексы, являются ингибиторами фенолоксидаз.

Пероксидаза

Обнаружена во всех органах чайного растения. Это двухкомпонентный фермент, простетическая группа которого содержит железо, соединенное с остатками четырех пиррольных колец в виде гематина. В листьях чая пероксидаза находится в растворимом и связанном состояниях. Ее активность изменяется в зависимости от вегетации растения и возраста листа.

Пероксидаза катализирует окисление фенольных кислот. Ее низкомолекулярные формы обладают оксидазным действием.

Каталаза

Как и пероксидаза, этот фермент в простейшей группе содержит железо в виде гематина. Гематин этих ферментов имеет одно и то же строение.

Кристаллическая каталаза содержит 0,09 % железа, что соответствует четырем его атомам на молекулу. Под действием этого фермента происходит разложение пероксида водорода на воду и молекулярный кислород.

Гидролазы

В производстве чая большое значение имеют гидролазы, особенно пектинэстераза, карбогидразы, амилазы, протеазы и хлорофиллаза.

Пектинэстераза (ПЭ), или пектаза. Катализирует гидролитическое расщепление эфирных связей в молекуле пектина и протопектина. Пектинэстераза растений высокоспецифична: она расщепляет только метиловые эфиры полигалактуроновой кислоты. Механизм действия заключается в том, что она атакует редуцирующий конец молекулы пектина, омыляет метоксильные группы, находящиеся рядом со свободной карбоксильной группой. Пектинэстераза повышает вязкость раствора пектина и вызывает его гелеобразование без участия бивалентных ионов.

Полигалактурараза (ПГ). Относится к карбогидразам, т.е. ферментам, катализирующим гидролиз и синтез гликозидов, ди-, три- и полисахаридов. Карбогидразы подразделяются на олигазы и полиазы. Полигалактурараза катализирует гидролиз гликозидных связей между не содержащими метоксильных групп остатками галактуроновой кислоты.

В производстве чая пектолитические ферменты активизируются в процессе завяливания. Благодаря их каталитическому действию завяленный лист становится мягким и клейким.

Амилазы. Катализируют гидролиз крахмала. Среди амилаз наиболее известны α -амилаза (1,4- α -D-глюканглюканогидролаза),

β -амилаза (1,4- α -D-глюканмальтогидролаза), глюкламилаза (1,4- α -D-глюканглюкогидролаза, или экзо-1,4- α -глюкозидаза).

Амилолитическая группа ферментов включает в себя два типа ферментов: эндо- и экзоамилазы. К эндоамилазам относится α -амилаза, которая атакует многие точки α -1,4-глюкановой цепи амилазы и амилопектина. В качестве первых продуктов воздействия гидролазы образуются олигосахариды. α -1,6-Связи амилопектина не расщепляются амилазой. Конечным продуктом расщепления амилопектина α -амилазой является мальтоза (восстанавливающий дисахарид).

β -Амилаза гидролизует α -1,4-связи в полисахаридах в результате ступенчатого отщепления мономерных единиц мальтозы с нередуцирующих концов цепи. α -1,6-Связи глюкановой цепи не гидролизуются. β -Амилаза более кислотоустойчива, но менее термостабильна, чем α -амилаза.

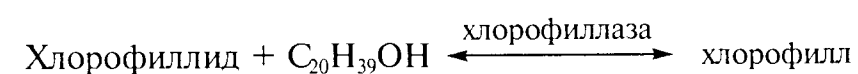
Глюкоамилаза является единственным из амилолитических ферментов, который быстро гидролизует крахмал до глюкозы. Она гидролизует α -1,4-связи глюкановой цепи, отщепляя последовательно с нередуцирующего конца молекулу глюкозы. Мальтоза, амилаза и амилопектин полностью превращаются ферментом в глюкозу. Глюкоамилаза также гидролизует α -1,6-связи.

Из олигаз в чайном листе обнаружены β -глюкозидаза и β -фруктофуранозидаза (сахараза, или инвертаза). Природным субстратом, расщепляемым инвертазой, является сахароза. Этот фермент влияет на сахарозу с β -фруктофуранозной частью молекулы противоположно действию α -глюкозидазы, а также расщепляющей сахарозу с α -глюкозидазной частью молекулы.

β -Глюкозидаза расщепляет β -глюкозидную связь в ди- и полисахаридах, а также в β -глюкозидах. β -Глюкозидаза обладает хорошей субстратной специфичностью и гидролизует большинство фенольных β -D-глюкозидов. Фенольные моноглюкозиды она расщепляет более энергично, чем диглюкозиды.

Протеазы. Относятся к классу гидролаз, действующих на амидные связи в пептидах и белках. В тканях живых организмов обнаружены разнообразные протеолитические ферменты типа пептидаз и протеиназ. Пептидазы классифицируются по положению расщепляемой связи в пептидной цепи, а протеиназы — по строению активного центра. Протеолитические ферменты принадлежат к подклассу пептидгидролаз.

Хлорофиллаза. Во всех зеленых растениях содержится специфическая эстераза, получившая название хлорофиллазы. Она включается на последнем этапе биосинтеза хлорофилла, катализируя реакцию присоединения фитола к хлорофиллиду с образованием хлорофилла:



Реакция обратима, т. е. проявляется гидролитическая функция фермента — хлорофиллаза расщепляет хлорофиллы с образованием соответствующих хлорофиллидов и свободного фитона.

Глава 26. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ЧАЯ

Качество чая определяется по показателям органолептическим, физико-химическим и безопасности.

Органолептические показатели характеризуют внешний вид, вкус, аромат чая, цвет и настой разваренного листа.

По внешнему виду чай вырабатывают крупный (листовой), гранулированный и мелкий. Не допускается смешивание крупного (листового) чая с мелким и гранулированным, а только мелкого с гранулированным. Высевки и крошка в качестве компонента не допускаются, кроме чая для разовой заварки в соответствии с рецептурами. По качественным показателям чай делят на пять сортов: «Букет», высший, первый, второй и третий.

При характеристике внешнего вида чая обращают внимание на следующие показатели. Для «Букета» и высшего сорта листовой и мелкий чай должны быть ровными, однородными и скрученными. Для 1-го сорта допускается наличие недостаточно ровных, скрученных или пластинчатых чаинок, для 2-го и 3-го — неровные, плохо скрученные или пластинчатые. Гранулированный чай должен быть ровной, сферической или продолговатой формы.

Вкус и аромат являются вторым органолептическим показателем качества чая. Для «Букета» — полный букет, тонкий нежный аромат, приятный с терпкостью вкус. Для высшего сорта — нежный аромат, приятный с терпкостью вкус. Для 1-го сорта — приятный аромат и достаточно терпкий вкус, для 2-го — слабый аромат, недостаточно терпкий вкус, для 3-го сорта — грубоватый аромат, слабо ощутимый терпкий вкус. В чае не допускаются плесень, затхлость, кисловатость, а также желтая чайная пыль, посторонние запахи, привкусы и примеси.

Цвет настоя у «Букета» и высшего сортов должен быть прозрачным, светло-зеленым с желтоватым оттенком; у чая 1-го сорта — прозрачным, светло-желтым; у 2-го — желтым с красноватым оттенком, недостаточно прозрачным; у 3-го сорта — темно-желтым с красноватым оттенком, мутноватым.

Цвет разваренного листа у «Букета» и высшего сортов должен быть однородным, с зеленоватым оттенком; у 1-го сорта — недостаточно однородным, с желтоватым оттенком; у 2-го — неоднородный, с желтоватым оттенком; у 3-го сорта — неоднородным, темно-желтым.

К физико-химическим показателям относятся массовая доля влаги; массовая доля общей и водорастворимой золы; массовая

доля водорастворимых экстрактивных веществ; массовая доля металломангнитных примесей; массовая доля сырой клетчатки.

Из показателей безопасности в чае нормируется содержание токсичных элементов — свинца, мышьяка, кадмия, ртути, афлатоксина В1, радионуклидов цезия-137 и стронция-90.

Внешний вид чая

Анализ этого показателя дает представление о том, из какого сырья выработана продукция, соблюдены ли технологические режимы, особенно в процессах скручивания и сортирования чая. Во время оценки внешнего вида чая главное внимание надо обратить на следующее: содержит ли чай золотистые типсы, красные черешки (грубые стебли), волоски древесины, нескрученные пластинки листа, другие посторонние примеси.

Наличие золотистых типсов показывает, что чай приготовлен из нежного сырья, чайный лист собран в такой период сезона, когда нераскрытые почки чайного побега насыщены серебристыми волосками. При правильной переработке эти волоски (пушок) покрываются соком, выделяющимся из клеток чайного листа, и в процессе сушки приобретают светло-золотистый цвет. Наличие в чае большого количества золотистых типсов указывает на высокие достоинства чая.

Наличие в чае черешков (красных стеблей) или волосков древесины свидетельствует о том, что чай выработан из грубого сырья и плохо отсортирован. Чем больше черешков или волосков древесины содержит чай, тем ниже его качество.

Отрицательно влияет на качество чая примесь нескрученных пластинок листа. При переработке грубого сырья 3-й лист чайного побега плохо скручивается, из его клеток с трудом выдавливаются сок и поэтому лист недостаточно ферментируется. Нескрученные пластинки из-за плохой ферментации сохраняют зеленый цвет, что весьма негативно сказывается на аромате и вкусе чая.

В чае, полученном из листа, собранного по всем правилам, встречаются коричневатые и красноватые нескрученные пластинки. Это объясняется опозданием в переработке чайного листа: поврежденные части листа не скручиваются и не ферментируются. В процессе скручивания поврежденные части листа покрываются соком и после сушки сохраняют коричневатый цвет. Чем больше примеси в чае коричневых пластинок, тем хуже его качество.

Цвет настоя

При оценке чая цвет настоя считается одним из основных показателей качества. Растворимые и нерастворимые пигменты чая, которые остаются в разваренном листе, образуются в результате окисления танина. В основе образования пигментов чая лежит

окислительное превращение дубильных веществ. На образование пигментов влияет ряд соединений чайного листа, которые принимают участие в процессе ферментации.

Известно, что некоторые аминокислоты претерпевают превращения под влиянием хинонов (продукты окисления дубильных веществ), в результате чего усиливается интенсивность настоя чая. Доказано также, что при недостаточном разрушении хлорофилла настой чая имеет зеленоватый цвет из-за наличия пигментов.

Потребители предъявляют высокие требования к цвету настоя чая: чем интенсивнее окрашен настой, тем выше оценивается чай. Настой чая, полученный из чайного листа, переработанного в нормальных условиях, должен быть прозрачный, красноватый. Когда чай имеет настой более коричневатого цвета, это означает, что лист переферментирован; такой чай обычно получает пониженную оценку. Если настой темный (сероватого цвета), это показывает, что процесс ферментации протекал чрезмерно продолжительное время; такая продукция считается неполноценной (иногда это явление сопровождается кислым запахом и вкусом, и такой чай оценке не подлежит). Чрезмерно светлый настой чая с зеленоватым оттенком указывает на недостаточную ферментацию и на то, что сырье переработано с большим опозданием; в первом случае чай получает низкую оценку, а во втором считается непригодным (кислым).

При сравнении интенсивности настоя надо учесть, к какому виду принадлежит чай — листовому или мелкому. Мелкий чай имеет более интенсивный настой, чем листовый.

Чай высокого качества, богатый дубильными веществами, обладает свойством давать осадок экстрактивных веществ — чайные сливки. Чайные сливки получаются при охлаждении настоя чая и представляют собой смесь катехинов и кофеина, которые содержатся в растворе горячего чая. При охлаждении они выделяются из раствора и находятся во взвешенном состоянии, при более длительном остывании оседают на дно. Яркий цвет сливок указывает на хорошее качество чая; тусклый цвет считается отрицательным явлением. Обычно сливки образуют более крепкие чаи. Ассамский чай имеет сливки такого цвета, как будто к нему добавили молоко. Обычные чаи имеют тусклые, тяжелые сливки. Характерно, что в светлых и ароматных настоях сливки не образуются, но это отнюдь не снижает ценности чая. Отечественные чаи «Экстра» и «Букет», имеющие крепкий настой, характеризуются обильным количеством сливок.

Вкус чая

Этому показателю уделяют особое внимание для установления достоинств чая наряду с определением аромата. Все факторы, которые обеспечивают образование ароматических веществ в про-

цессе переработки чая, особенно при ферментации, находятся в прямой связи с факторами образования вкуса. При опробовании чая на вкус обычно подтверждаются те признаки, которые выявляются при определении аромата. Тесная связь между ароматом и вкусом подтверждается тем, что при дегустации чая, кроме незначительных исключений, по аромату и вкусу дается одинаковая балловая оценка.

Вкусовые свойства чая образуются в результате взаимодействия ряда веществ, содержащихся в чайном листе. Ведущую роль при этом играют дубильные вещества чая — таннин. Дубильные вещества представляют собой полифенолы органических соединений, сложный комплекс катехинов и их производных. Эфирорастворимая фракция дубильных веществ чайного листа обладает горьким вкусом, в то время как фракция, нерастворимая в эфире, отличается приятным, мягким, терпким вкусом. Именно эта фракция таннина придает настою чая полноценный вкус.

При ферментативном окислении вкус эфирорастворимой фракции таннина меняется: в результате окисления фенолазой полифенолов и катехинов чайного листа горький вкус исчезает и вместо него образуется приятный, мягкий, с терпкостью вкус.

Опытами установлено, что если в готовый чай добавить очищенный препарат отдельных фракций таннина, то значительно улучшается вкус и частично аромат чая. Установлено также, что дубильные вещества представляют собой основной источник создания аромата и вкуса чая.

Аромат чая

Аромат обуславливается содержанием в нем эфирных масел. Эфирные масла в небольшом количестве содержатся и в чайном листе, но в основном они образуются в результате окислительных процессов на этапе ферментации.

При ферментации скрученного чайного листа эфирные масла подвергаются глубоким изменениям. В результате окислительных процессов образуется сложный комплекс эфирных масел, который придает черному чаю специфический запах.

При опробовании чая на аромат легко обнаруживаются все недостатки, возникшие вследствие нарушения технологических режимов или неправильного хранения продукции. Недостатки могут быть следующие: кислотность, жаристость, запах зелени, затхлость, дымный и другие нехарактерные для чая запахи. Наиболее труднопоправимым дефектом чая считается кислотность, которая появляется при нарушении процесса ферментации. Если процессы завяливания и скручивания листа проведены в соответствии с технологическим режимом, то дальнейшее формирование качества чая зависит от соблюдения режима ферментации.

В процессе переработки чайного листа, особенно во время ферментации (при окислении), происходит уменьшение количества танина. Цвет настоя чая обусловлен степенью окисления танина: чем больше окислен танин, тем интенсивнее цвет настоя. Неокисленный танин имеет терпкий, горький вкус, поэтому недоферментированный чай характеризуется горьковатым вкусом (горечью) и бледным настоем. С увеличением степени окисления танина горьковатый вкус чая ослабевает.

При органолептическом анализе чая часто выявляется запах зелени, который считается отрицательным признаком. Причиной возникновения запаха зелени является нарушение процесса завяливания, скручивания и ферментации. Недостаточно завяленный чайный лист в процессе скручивания подвергается дроблению, плохо скручивается. Не разрушаются клетки листа, поэтому ферментация идет далеко не полностью. Такой чай имеет слабый аромат и настой зеленоватого цвета, в чашке на поверхности настоя обычно образуется зеленоватое кольцо, и вместо характерного терпкого вкуса чай имеет горьковатый вкус. При чрезмерном завяливании чайного листа из клеток плохо выделяется сок, лист ферментируется не полностью. Продукт получается со слабым настоем и недостаточно терпким вкусом.

При органолептическом анализе иногда обнаруживается старение чая: чем сильнее чувствуется этот недостаток, тем ниже качество продукции. При наличии в полуфабрикате и в готовом чае свыше 7,5 % влаги старение чая происходит значительно быстрее. При длительном хранении чай приобретает запах сырости (затхлый) и может прийти в непригодное для потребителя состояние.

Цвет разваренного листа

Цвет разваренного листа — важный показатель при оценке качества чая, он напрямую зависит от интенсивности настоя, аромата и вкуса чая. Цвет разваренного листа дает представление о том, как соблюдались технологические режимы переработки чайного листа.

При соблюдении технологического режима переработки чайного листа разваренный лист должен иметь светло-коричневый цвет. Отклонения от этого характерного цвета указывают на нарушения технологии. Например, коричневый цвет указывает на то, что лист переферментирован, и это особенно отрицательно сказывается на аромате чая, а темный (черноватый) цвет, который обычно получается при чрезмерной ферментации, считается дефектом. Разваренный лист недоферментированного чая всегда характеризуется зеленоватым цветом.

Если разваренный лист содержит чайинки светло-коричневого и зеленоватого цветов, это объясняется переработкой неодно-

родного сырья, так как при одинаковом технологическом режиме сырье различной нежности по-разному реагирует на технологические процессы при завяливании, скручивании и ферментации. Когда большая часть разваренного листа хорошо ферментирована, имеет светло-коричневый цвет, но все же в незначительном количестве содержит чайинки черного цвета, это нужно приписать неправильному составлению купажа. В этом случае в массу нормально ферментированного листа попали поврежденные чайинки. Таким образом, при слишком продолжительной ферментации разваренный лист имеет темный цвет, а при недостаточной — сохраняет зеленоватый цвет. В обоих случаях чай получают низкую оценку.

Существует проект программы на среднесрочную (2002 — 2005 гг.) и долгосрочную (до 2010 г.) перспективы по актуализации действующего фонда государственных и межгосударственных стандартов по ТК 152 «Пищевые концентраты, чай, кофе и натуральные ароматизаторы и красители».

Разработка предложений для включения в проект программы предусматривает создание стандартов на продукцию (общие требования) и на методы контроля.

Создание российских стандартов на продукцию с внедрением показателей безопасности изделий — ГОСТ Р на чай черный, зеленый байховый фасованный и нефасованный должно предусматривать разработку:

ГОСТ Р «Чай черный байховый фасованный. Технические условия»;

ГОСТ Р «Чай черный байховый нефасованный. Технические условия»;

ГОСТ Р «Чай зеленый байховый нефасованный и фасованный. Технические условия»;

ГОСТ Р «Чай черный байховый. Классификация сортов с помощью гранулометрического (ситового) анализа». Стандарт на метод контроля. Гармонизация со стандартом ИСО 11280 — 1997;

ГОСТ Р «Чай (черный, зеленый) байховый. Методы оценки качества. Идентификация подлинности». Стандарт на метод контроля.

Глава 27. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧАЯ

Дегустация — метод оценки качества пищевого продукта, которая осуществляется с помощью органов чувств, без применения специальных препаратов или химических анализов. Дегустация является весьма удобным способом определения качества продукции. Если проанализировать этот метод, станет ясно, что,

несмотря на субъективный характер, он содержит ряд объективных элементов.

Одни ученые считали, что основным веществом, определяющим качество чая, является кофеин и что чем больше кофеина содержится в чае, тем лучше его качество. Но последними исследованиями установлено, что только большое содержание кофеина далеко не определяет качество чая. Другие высказывали мнение, что качество чая определяется в основном содержанием таннина. Но часто чай с высоким уровнем таннина оказывается более низкого качества, чем с меньшим его содержанием. Кроме того, химическими анализами невозможно выявить такие дефекты, которые могут возникнуть по причинам нарушения технологических процессов при переработке чайного листа или из-за неправильного хранения чая.

Проводились специальные исследования для объективного определения качества чая. Анализировалось содержание основных химических веществ, определяющих качество чая (таннинов, эфирных масел, кофеина и др.). Работа осуществлялась в тесной связи с титестерами, чтобы можно было установить взаимосвязь между наличием этих веществ и фактическим качеством продукции. Исследования показали, что оценки, присвоенные на основании органолептического анализа, в большинстве случаев не совпадали с показателями химических анализов. Иначе говоря, достоверно и безошибочно определить качество чая можно лишь органолептически.

Кроме чаев байхового черного и зеленого отечественного производства, которые идентифицируются на соответствие требованиям государственных стандартов, широкое распространение в нашей стране находят импортные чаи. Чаи зарубежного производства делят на пять основных видов: высокий (high group), выше-средний (good medium), средний (medium), низсредний (low medium), низкий (flow). За рубежом наибольшее распространение получил черный байховый чай. Зеленый байховый чай зачастую вырабатывают в соответствии со спросом местных потребителей. В Китае изготавливают также особый вид чая — типа оолонга, который является полуферментированным и представляет собой промежуточный продукт между черным и зеленым чаем. Известен черный плиточный чай: в зависимости от исходного материала (крошки и высевки разных сортов) он может обладать различными достоинствами. Полуфабрикат для зеленого кирпичного чая обычно вырабатывается из огрубевшего и грубого чайных листов: огрубевшие листья используются для облицовки «кирпича», а грубые со стеблями помещаются внутрь него.

Для контроля физико-химических показателей чая исследования проводят по ГОСТ 1636—85 «Чай. Правила приемки и методы анализа», ГОСТ 19885—74 «Чай. Методы определения таннина и кофеина», ГОСТ 28550—90 «Чай. Метод приготовления измельченной пробы и определение сухих веществ», ГОСТ 28551—90

«Чай. Метод определения водорастворимых экстрактивных веществ». ГОСТ 28552—90 «Чай. Методы определения общей, водонерастворимой и водорастворимой золы», ГОСТ 28553—90 «Чай. Метод определения сырой клетчатки».

Правила приемки и методы анализа (по ГОСТ 1936—85)

Указанный стандарт распространяется на черный, зеленый и желтый байховый чай, ароматизированный черный и зеленый байховый чай, плиточный и зеленый кирпичный чай.

Чай принимают партиями. Партией считают: для нефасованного чая число упаковочных единиц с чаем одной или нескольких марок, для фасованного — число упаковочных единиц с чаем одного сорта, одной даты выработки и в однородной упаковке, оформленное одним документом о качестве.

Для проверки качества упаковки и маркировки транспортной тары применяют выборочный одноступенчатый план нормального вида контроля со специальным уровнем контроля. Согласно установленным требованиям должна быть отобрана выборка необходимого объема.

Оценка проводится по каждому из контролируемых показателей в отдельности:

- качеству транспортной тары на соответствие требованиям нормативно-технической документации (НТД);

- качеству и правильности нанесения маркировки на соответствие требованиям НТД;

- наличию загрязнений (плесень, следы подмочки, масляные пятна).

Для проверки качества упаковки, маркировки и художественного оформления потребительской тары применяют также выборочный одноступенчатый план нормального вида контроля со специальным уровнем контроля. Для проверки из каждой единицы транспортной тары должна быть отобрана в необходимом объеме выборка (пачки, коробки, пакеты).

Оценка проводится на соответствие требованиям НТД по каждому из контролируемых показателей в отдельности.

Определение массы нетто чая. Для определения массы нетто из потребительской тары берут 10 упаковочных единиц массой 2, 25, 50, 75, 100, 125 г и не менее 3 большей массы. Содержание каждой упаковочной единицы взвешивают отдельно. Допускается отклонение в массе от норм, установленных соответствующими НТД на продукцию: при проверке 10 упаковочных единиц — в трех и при проверке 3 упаковочных единиц — в одной.

Определение размеров. Длину и ширину плиточного и зеленого кирпичного чая измеряют металлической линейкой, а высоту — штангенциркулем.

Определение органолептических показателей. Из средней пробы отбирают навеску массой 100 г и высыпают тонким слоем на лист белой бумаги. Из взятой навески берут 3 г чая с погрешностью взвешивания не более 0,1 г, помещают в специальный фарфоровый чайник, заливают крутым кипятком, не доливая чайник на 4—6 мм, и закрывают крышкой. Через 7 мин (для зеленого кирпичного чая) или спустя 5 мин (для остальных видов чая) настой сливают в специальную фарфоровую чашку, встряхивая несколько раз чайник, чтобы полностью стекли последние наиболее густые капли настоя. Анализ чая проводят через 1—1,5 мин после слива настоя в чашку.

Внешний вид сухого чая определяют путем его осмотра при дневном рассеянном свете или ярком искусственном освещении. Интенсивность цвета, оттенок и прозрачность (чистоту) настоя определяют визуально. Аромат определяют в парах разварки чая, выявляя посторонние, не свойственные чаю запахи и дефекты. Затем определяют вкус чая, отмечая его полноту, степень выраженности, терпкость, а также посторонние привкусы, не свойственные чаю. Цвет разваренного листа определяют после выкладывания его на крышку чайника.

Определение массовой доли влаги. Сущность метода заключается в высушивании навески чая при определенной температуре и вычислении потери массы по отношению к массе навески до высушивания.

Две навески чая массой 3 г каждая взвешивают с погрешностью не более 0,001 г в предварительно подготовленные бюксы. Открытые бюксы (не более 8 шт.) с пробой и крышки помещают в сушильный шкаф, нагретый до температуры $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$. Высушивают пробы в течение 6 ч, затем бюксы закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. После взвешивания пробы высушивают еще раз при такой же температуре в течение 1 ч до постоянной массы.

При технологическом контроле допускается высушивание при температуре $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и повторно — в течение 30 мин.

Массовую долю влаги вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} 100,$$

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

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает 0,2 %. Результат вычисляют до первого десятичного знака.

Определение массовой доли мелочи. Навеску чая массой около 100 г, взятую из объединенной пробы, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Помещают ее на сито, просеивают в течение 3 мин путем равномерного встряхивания — по 100—120 качаний в минуту (можно использовать ситовые устройства для выделения мелочи).

Массовую долю мелочи, прошедшей через сито, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_3}{m_4} 100,$$

где m_3 — масса мелочи с погрешностью взвешивания не более 0,01 г, г; m_4 — масса навески чая, г.

Максимальная погрешность определения показателя массовой доли мелочи не превышает $\pm 0,2\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$. Результаты вычисляют до второго десятичного знака и округляют до первого десятичного знака.

Определение массовой доли металломагнитной примеси. Из объединенной пробы выделяют методом квартования навеску чая массой около 500 г, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и пропускают через устройство для выделения металломагнитной примеси.

Массовую долю металломагнитной примеси вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_5}{m_6} 100,$$

где m_5 — масса металломагнитной примеси, г; m_6 — масса навески чая, г.

Максимальная погрешность определения показателя массовой доли металломагнитной примеси не превышает $\pm 4\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Определение прочих посторонних примесей. Из объединенной пробы байхового или плиточного чая выделяют методом квартования навеску массой около 50 г, взвешивают с погрешностью 0,01 г. Затем ее рассыпают тонким слоем на листе белой бумаги и просматривают по частям при помощи лупы, выбирая пинцетом органические и минеральные примеси. Закончив осмотр, обнаруженные в пробе посторонние примеси помещают на заранее взвешенное часовое стекло и взвешивают с погрешностью не более 0,01 г.

Массовую долю посторонних примесей байхового или плиточного чая вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_7}{m_8} 100,$$

где m_7 — масса посторонних примесей, г; m_8 — масса пробы чая, взятая для анализа, г.

Результат вычисляют до второго десятичного знака.

Метод определения содержания танина и кофеина (по ГОСТ 19885—74)

Стандарт распространяется на черный, зеленый, желтый, натуральный концентраты чая, нефасованный и фасованный байховый чай, зеленый кирпичный и черный плиточный чай и устанавливает методы определения содержания танина и кофеина.

Метод определения содержания танина. Основан на окислении танина чая перманганатом калия при участии индигокармина в качестве индикатора.

2,5 г предварительно измельченной навески чая, взятой из средней пробы с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл, приливают 200 мл кипящей дистиллированной воды и ставят на водяную баню. Экстракцию ведут в течение 45 мин. Экстракт фильтруют под вакуумом через воронку Бюхнера в колбу вместимостью 500 мл. Фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, охлаждают и доводят дистиллированной водой до метки. Одновременно определяют влажность чая.

Испытания проводят следующим образом. Пипеткой отбирают 10 мл экстракта и помещают в выпарительную чашку, добавляют 750 мл водопроводной воды, 25 мл раствора индигокармина и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Синяя окраска при этом постепенно переходит через сине-зеленую, темно- и светло-зеленую, желто-зеленую и до желтой золотистого оттенка. Конец реакции определяют по исчезновению зеленого оттенка и появлению желтого цвета. Затем подсчитывают количество 0,1 н. раствора перманганата калия в миллилитрах, израсходованного на окисление танина. Аналогичным образом устанавливают количество перманганата калия, израсходованное на титрование раствора воды и индигокармина.

Содержание танина определяют по формуле

$$A_1 = \frac{(a - a_1) \cdot 0,004157V}{V_1 m} 100,$$

где a — объем 0,1 н. раствора перманганата калия, израсходованный на окисление танина, мл; a_1 — объем 0,1 н. раствора перманганата калия, израсходованный на титрование раствора воды и индигокармина, мл; 0,004157 — объем танина, окисляемый 1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия, г; V — объем полученного

экстракта чая, мл; V_1 — объем экстракта чая, взятый для испытаний, мл; m — масса навески абсолютно сухого чая, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,5 % при $P = 0,95$ (P — уровень значимости). Если результат анализа попадает вблизи значения нормы содержания танина для соответствующего вида чая, то необходимо проведение двух дополнительных определений. В этом случае за результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,7 % при $P = 0,95$.

Метод определения содержания кофеина. Основан на быстром извлечении хлороформом кофеина из предварительно нагретого и обработанного водным аммиаком материала.

2,5 г предварительно измельченной навески чая, взятой из средней пробы с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 6 г кварцевого песка и перемешивают. Одновременно определяют влажность чая.

Испытания проводят следующим образом. Колбу ставят на кипящую водяную баню на 2 мин, затем прибавляют 10—15 мл 25 %-ного раствора аммиака до полного смачивания материала. Через 5 мин прибавляют 90 мл хлороформа и кипятят с обратным холодильником в течение 15 мин. После охлаждения жидкость фильтруют через вату в колбу вместимостью 250 мл, содержащую 0,6 мл алюмокалиевых квасцов в порошке и 2 г вазелина. Оставшийся после экстракции материал промывают семь раз, используя для этого 30 мл хлороформа, после чего хлороформ сливают в колбу, содержащую квасцы и вазелин.

Обесцвеченную жидкость фильтруют через смоченную водой вату в делительную воронку вместимостью 250 мл, а колбу промывают трижды водой по 10 мл, которую сливают через ту же вату и в ту же делительную воронку. К собранной в делительной воронке жидкости добавляют 3 мл 25 %-ного раствора едкого кали, 10—15 капель 2 %-ного раствора перманганата калия, 30 мл хлороформа и взбалтывают в течение 3 мин.

Хлороформ сливают через смоченный этим же раствором фильтр в колбу и взбалтывание жидкости в делительной воронке повторяют еще три раза, отбирая каждый раз по 20 мл хлороформа. Хлороформ отгоняют, остаток в колбе растворяют в 5 мл 10 %-ного раствора серной кислоты, профильтровывают через маленький бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 50 мл. Колбу с остатком кофеина промывают еще три раза 5 мл 10 %-ного раствора серной кислоты, которую фильтруют через тот же фильтр в ту же колбу.

Затем прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора йода, содержимое колбы доливают водой до метки, хорошо перемешивают и оставляют в прохладном месте на 20—30 мин до полного осаждения периодида.

Йодный раствор осторожно фильтруют через небольшой кусочек ваты в сухую колбу вместимостью 100 мл (фильтрат должен быть прозрачным), причем первые порции фильтрата отбрасывают. 25 мл фильтрата титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Содержание кофеина определяют по формуле

$$D = \frac{(a - 2b) \cdot 0,00485}{m} 100,$$

где a — объем 0,1 н. раствора йода, взятый для испытания, мл; b — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка йода, мл; 0,00485 — масса кофеина, соответствующая 1 мл 0,1 н. раствора йода, г; m — масса навески абсолютно сухого чая, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,5 % при $P = 0,95$. Если результат анализа попадает вблизи значений нормы содержания кофеина для соответствующего вида чая, то необходимо проведение двух дополнительных определений. В этом случае за результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,7 % при $P = 0,95$.

Метод приготовления измельченной пробы и определения сухих веществ (по ГОСТ 28550—90)

Сухое вещество — остаток после высушивания измельченной пробы продукта до постоянной массы в заданных условиях. Метод предусматривает измельчение пробы и определение массовой доли сухих веществ в измельченной пробе высушиванием при температуре $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

С помощью мельницы размалывают небольшое количество пробы и выбрасывают ее, затем быстро измельчают количество пробы, несколько большее по сравнению с требуемым для испытания. Если содержание влаги высокое, то испытуемую пробу для измельчения необходимо предварительно досушить, охладить и затем измельчить. Измельченную пробу помещают в предварительно высушенный сосуд и немедленно закрывают его.

Открытый стаканчик и его крышку нагревают в течение 1 ч в сушильном шкафу при температуре $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$. Охлаждают в эксикаторе, после чего накрывают стаканчик крышкой и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г. Взвешивают в стаканчике навеску измельченной пробы массой 5 г с погрешностью не более 0,001 г.

Стаканчик вместе с навеской и крышкой, помещенной рядом, высушивают в сушильном шкафу в течение 6 ч при температуре $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$. Закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе 20—

30 мин и взвешивают. Стаканчик снова помещают в сушильный шкаф, нагревают в течение 1 ч, охлаждают 20—30 мин в эксикаторе и взвешивают. Процесс высушивания повторяют до тех пор, пока разность между двумя последовательными взвешиваниями не будет превышать 0,005 г. Обычно сушка в течение 16 ч при температуре $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ дает схожие результаты, однако в этом необходимо убедиться в каждом отдельном случае.

Массовую долю сухих веществ вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} 100,$$

где m_1 и m_2 — масса стаканчика с крышкой и навеской соответственно до и после высушивания, г; m_0 — масса пустого стаканчика с крышкой, г.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,3 %.

Метод определения водорастворимых экстрактивных веществ (по ГОСТ 28551—90)

Водный экстракт — растворимые вещества, экстрагируемые из проб чая кипящей водой в заданных условиях. Метод основан на экстрагировании водорастворимых веществ из пробы чая кипячением с обратным холодильником и количественном определении высушенного экстракта.

Подготавливают измельченную пробу чая. Снимают крышки с бюкса и нагревают их в течение 1 ч в сушильном шкафу при $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$. Накрывают бюксы крышками, охлаждают в эксикаторе 20—30 мин и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г. Для анализа используют измельченную пробу, из которой берут навеску массой 2 г с погрешностью не более 0,001 г. Навеску помещают в плоскодонную колбу вместимостью 500 см³.

В колбу добавляют 200 см³ горячей дистиллированной воды, соединяют колбу с обратным холодильником и кипятят на слабом огне в течение 1 ч, периодически вращая колбу. Затем колбу охлаждают до 20 °С, переносят содержимое без потерь в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр.

Пипеткой отбирают 50 см³ фильтрата в подготовленную заранее бюксу и выпаривают до сухого состояния на водяной бане. Бюксу с сухим экстрактом и крышку к ней нагревают в сушильном шкафу при $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, закрывают крышкой, охлаждают 20—30 мин в эксикаторе и взвешивают. Высушивание повторяют до тех пор, пока разница между двумя последовательными взвешиваниями не будет превышать 0,002 %.

Массовую долю водного экстракта вычисляют по формуле

$$X = m_1 \frac{500 \cdot 100 \cdot 100}{50 m_0 R_s},$$

где m_1 — масса сухого водного экстракта, г; m_0 — масса навески чая, г; R_s — массовая доля сухих веществ, %.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,5 %.

Методы определения общей, водонерастворимой и водорастворимой золы (по ГОСТ 28552—90)

Общая зола — остаток, полученный после озоления продукта при температуре $(525 \pm 25)^\circ\text{C}$ в определенных условиях. Водонерастворимая зола — часть общей золы, оставшаяся нерастворенной после обработки водой, водорастворимая зола — часть общей золы, растворимая в воде при условиях, описываемых ниже.

Для анализа применяют измельченную пробу с известным содержанием сухих веществ.

Для определения *массовой доли общей золы* тигель нагревают в течение 1 ч в муфельной печи при температуре $(525 \pm 25)^\circ\text{C}$, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г. Навеску исследуемого продукта массой около 5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,001 г, помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель. Тигель с навеской нагревают на электрической плитке при температуре около 100°C до прекращения процесса обугливания.

Затем тигель переносят в муфельную печь и нагревают при температуре $(525 \pm 25)^\circ\text{C}$ до полного исчезновения черных угольных частиц (приблизительно 2 ч). После этого тигель охлаждают в эксикаторе, увлажняют золу дистиллированной водой и подсушивают сначала на паровой бане, затем на электрической плитке. Возвращают тигель в печь на 60 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Повторяют эту процедуру до тех пор, пока разность между результатами двух последующих взвешиваний составит не более 0,001 г.

Полученную общую золу оставляют для определения водорастворимой и водонерастворимой золы.

Массовую долю общей золы в продукте вычисляют по формуле

$$X = m_1 \frac{100 \cdot 100}{m_0 R_s},$$

где m_1 — масса общей золы, г; m_0 — масса навески продукта, г; R_s — массовая доля сухих веществ в измельченной пробе, %.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,2 %.

Для определения *массовой доли водонерастворимой и водорастворимой золы* к находящейся в тигле общей золе добавляют 20 см^3 дистиллированной воды. Тигель нагревают почти до кипения воды, затем содержимое фильтруют через обеззоленный фильтр. Тигель и фильтр промывают горячей дистиллированной водой до тех пор, пока общий объем фильтрата не будет равен 60 см^3 .

Затем фильтр и его содержимое помещают в тигель и осторожно выпаривают воду на паровой бане, после чего нагревают в муфельной печи при температуре $(525 \pm 25)^\circ\text{C}$ до полного исчезновения черных обугленных частиц. Тигель охлаждают в эксикаторе, взвешивают и снова нагревают в муфельной печи в течение 30 мин, вновь охлаждают и взвешивают. Повторяют эту процедуру до тех пор, пока разность между результатами двух параллельных взвешиваний составит не более 0,001 г.

Проводят два параллельных определения, используя золу, полученную при двух параллельных определениях массовой доли общей золы.

Массовую долю водонерастворимой золы в продукте в пересчете на сухое вещество вычисляют по формуле

$$X_1 = m_2 \frac{100 \cdot 100}{m_0 R_s},$$

где m_2 — масса водонерастворимой золы, г.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,2 %.

Массовую долю водорастворимой золы в продукте вычисляют по формуле

$$X_2 = (m_1 - m_2) \frac{100 \cdot 100}{m_0 R_s}.$$

Массовую долю водорастворимой золы в общей золе вычисляют по формуле

$$X_3 = (m_1 - m_2) \frac{100}{m_1}.$$

Метод определения сырой клетчатки (по ГОСТ 28553—90)

Сырая клетчатка — это общая сумма нерастворимых веществ, остающихся после кислотной и щелочной обработок и способных к озолению.

Метод предусматривает кипячение измельченной пробы чая с раствором серной кислоты определенной концентрации, фильтрацию и промывание нерастворимого осадка, последующее кипячение остатка с раствором гидроксида натрия, повторные фильтрацию и промывание, сушку, взвешивание нерастворимого остатка и определение потери массы при прокаливании.

Для анализа используют измельченную пробу чая с известным содержанием сухих веществ.

Подготовка тигля и фильтрующего устройства. Тигель Гуча, содержащий тонкий, но плотный слой асбеста, взвешивают и прокалывают в муфельной печи при температуре $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$, повторяя эту процедуру до тех пор, пока разность между результатами двух последующих взвешиваний составит не более 0,001 г.

Фильтр из ткани или обеззоленной фильтровальной бумаги вкладывают в воронку и слегка смачивают водой. Воронку присоединяют к колбе с тубусом, а колбу — к насосу. При включении насоса фильтр должен плотно присосаться к воронке.

Обработка кислотой. Навеску исследуемого продукта массой 2,5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,001 г, помещают в стакан вместимостью 600 см³, приливают 200 см³ раствора серной кислоты, предварительно нагретого до температуры 95—100 °С. Уровень жидкости отмечают восковым карандашом на внешней стенке стакана. Сверху на стакан помещают конденсор (круглодонную колбу вместимостью 500 см³, наполненную холодной водой). Стакан нагревают, регулируя процесс нагревания таким образом, чтобы довести раствор до кипения в течение 2 мин. Затем кипятят на медленном огне в течение 30 мин, периодически перемешивая содержимое для возвращения в раствор частиц, которые прилипают к стенкам стакана. При необходимости добавляют пеногасящие средства.

Во избежание изменения концентрации раствора уровень жидкости в стакане следует поддерживать постоянным, осторожно доливая до метки кипящую дистиллированную воду. По истечении 30 мин нагревание прекращают, конденсор снимают. В стакан добавляют 50 см³ холодной дистиллированной воды и быстро отделяют нерастворимый осадок под вакуумом через заранее подготовленное фильтрующее устройство. Для этого раствор из стакана осторожно с помощью стеклянной палочки переносят на фильтр. Стакан ополаскивают горячей водой (90—100 °С) порциями по 50 см³ и этой же водой промывают осадок на фильтре до нейтральной реакции фильтрата, определяемой по лакмусовой бумаге. Выделение и промывание осадка должно быть проведено не более чем за 30 мин.

При использовании для обработки кислотой устройства, состоящего из плоскодонной колбы и холодильника, навеску продукта помещают в плоскодонную колбу вместимостью 500 см³,

приливают 200 см³ раствора серной кислоты, затем колбу присоединяют к обратному холодильнику. Далее анализ проводят, как указано выше.

Обработка гидроксидом натрия. Промытый осадок возвращают с фильтра в стакан и добавляют 200 см³ раствора гидроксида натрия, предварительно нагретого до температуры 95—100 °С. Сверху на стакан помещают конденсор и далее поступают, как указано выше.

После добавления холодной воды раствор фильтруют через предварительно подготовленный тигель Гуча. Для этого тигель при помощи воронки и пробки вставляют в колбу с тубусом, соединенную с насосом, и проводят фильтрование при отсасывании. Стакан промывают горячей водой температурой 95—100 °С, этой же водой промывают осадок в тигле, после чего промывают раствором соляной кислоты и снова водой. Промывание проводят до тех пор, пока в промывной воде не исчезнет кислота по пробе на лакмусовую бумагу. После этого осадок на тигле Гуча промывают этиловым спиртом и этиловым эфиром, применяя отсасывание для удаления растворителей.

Сушка. Тигель Гуча высушивают в сушильном шкафу при температуре $(130 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Повторяют эту процедуру до тех пор, пока разность между двумя последующими взвешиваниями составит не более 0,001 г.

Озоление. После сушки до постоянной массы тигель Гуча помещают в муфельную печь и прокалывают при температуре $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ до постоянной массы, т. е. периодически охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Озоление считают законченным, когда разность между двумя последующими взвешиваниями составит не более 0,001 г.

Массовую долю сырой клетчатки вычисляют по формуле

$$X = \frac{100(m_2 - m_3) \cdot 100}{m_1 R_s},$$

где m_2 и m_3 — масса тигля с высушенным осадком соответственно до и после озоления, г; m_1 — масса навески, г; R_s — массовая доля сухих веществ в анализируемой пробе, %.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,4 %.

Раздел III. ХИМИЯ КОФЕ

Глава 28. ВОДА И ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Вода

Показатель влажности сырого кофе имеет существенное значение для оценки качества. Содержание влаги в сыром кофе играет важную роль при его экспорте и импорте, так как все расчеты между поставщиками и покупателями кофе производятся на основе показателя влажности, выраженного в процентах.

Сырые зерна кофе относятся к группе продуктов, обладающих капиллярно-пористой коллоидной структурой. Для них характерны различные формы связи воды с материалом (свободная, связанная и прочносвязанная). Содержание воды в сырых зернах кофе по норме, принятой Международной организацией кофе (МОК), должно составлять $(12 \pm 1) \%$. Однако в зависимости от условий хранения и транспортирования влажность сырого кофе колеблется в пределах 9—14 %.

Скорость сорбции и десорбции водяных паров зернами кофе относительно высока. Особенно интенсивно абсорбируют влагу кофейные зерна при повышенных значениях относительной влажности воздуха и температуры хранения. При относительной влажности воздуха 40—60 % содержание влаги в зернах не превышает 12%. При влажности воздуха 63—65 % сырой кофе сохраняет нормальный цвет, свежесть и вкус в течение года; при влажности воздуха 65—70 % вместе с желтой окраской появляется и характерные запах и вкус залежавшегося кофе. Когда относительная влажность воздуха превышает 75 %, кофе приобретает плесневелые запах и вкус, становится практически непригодным для употребления.

При относительной влажности воздуха 95 % и температуре 20—26 °C сырые кофейные зерна достигают равновесной влажности через 25—30 сут, тогда как обжаренный кофе — через 5—7 сут, а растворимый кофе — через несколько часов.

Сырой кофе — биологический объект, содержащаяся в нем вода играет активную роль в биохимических и физико-химических процессах, которые протекают в клетках и тканях зерен.

Экстрактивные вещества

Содержание водорастворимых экстрактивных веществ в различных видах и сортах сырого кофе неодинаково и составляет примерно 20—29 %. Наименьшее количество (19—20 %) содержится

в высшем сорте кофе вида Арабика. В 1-м сорте вида Арабика — 21—23 %, а вида Каниформа (Робуста) — 24—27 %, во 2-м сорте кофе вида Каниформа — 27—29 %.

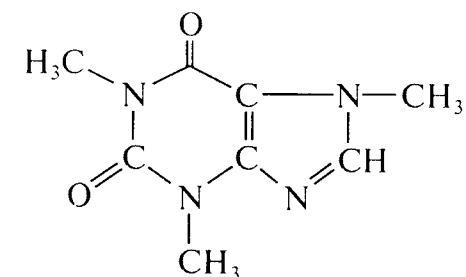
В состав экстрактивных веществ сырого кофе входят алкалоиды, белки, фенольные соединения, моно- и дисахара, липиды, органические кислоты, аминокислоты, минеральные элементы и ряд других веществ, содержащихся в небольшом количестве.

Глава 29. АЛКАЛОИДЫ

В зернах кофе алкалоиды представлены метилированными производными пурина: кофеином, теобромином и теофиллином, а также тригонеллином.

Кофеин

Кофеин ($C_8H_{10}N_4O_2$) — важнейший алкалоид кофейных зерен, известный под названием 2,6-диокси-1,3,7-триметилпурин, или 1,3,7-триметилксантин:

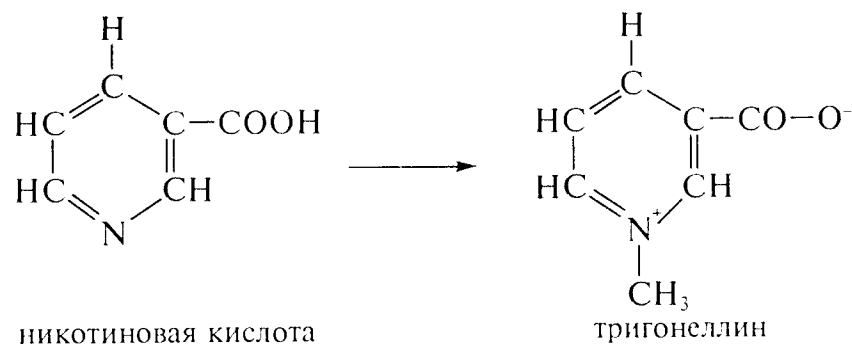


Это вещество без цвета и запаха, в водном растворе дает горький привкус. Кофеин кристаллизуется из водных растворов в виде кристаллогидрата, имеющего форму длинных хрупких шелковистых игл. Безводный кофеин плавится при 236,5 °C, при осторожном нагревании может возгоняться. Он легко растворяется в хлороформе, метиленхлориде, ди- и трихлорэтилене. Водные растворы кофеина имеют нейтральную реакцию, с кислотами он образует соли. Кофеин в сыром кофе находится в свободном и связанном с хлорогеновокислым калием состояниях.

Различные виды кофе характеризуются следующим содержанием кофеина (% в пересчете на сухое вещество): Аравийский — 0,6—1,2, Робуста — 1,8—3, Либерийский — 1,2—1,5. Количество кофеина в зернах в значительной степени изменяется и в зависимости от сорта кофе. Содержание кофеина в зернах играет очень важную роль при оценке качества сырья и установлении технических требований на него.

Тригонеллин

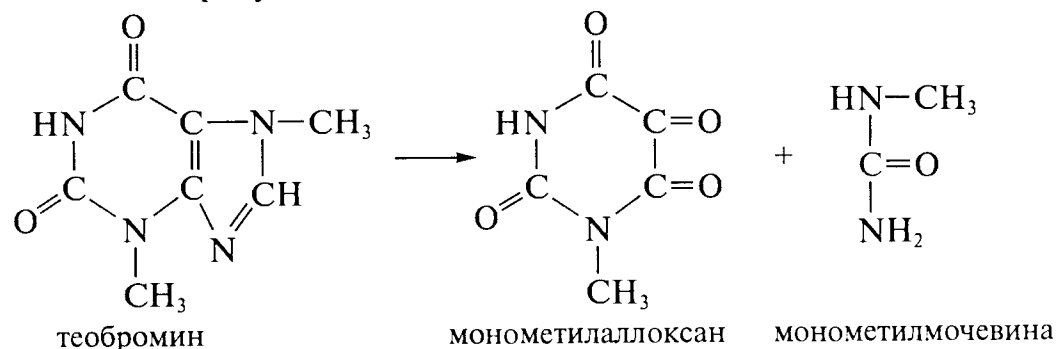
Тригонеллин ($C_7H_7O_2N$), или метилбетаинникотиновая кислота, в растениях образуется путем метилирования никотиновой кислоты:



Этот алкалоид в относительно большом количестве содержится в сортах кофе вида Арабика (1—1,2 %). В сортах кофе вида Каниформа (Робуста) его несколько меньше (0,6—0,74 %), а в сортах вида Либерика — всего 0,2—0,3 %. Тригонеллин хорошо растворяется в воде, но термически нестабилен. При обработке кофейных зерен легко превращается в никотиновую кислоту (витамин РР), и поэтому его считают основным предшественником образования никотиновой кислоты в кофейных зернах.

Теобромин

Теобромин является диметилксантином ($C_7H_8O_2N_4$), так как при окислении образует монометилаллоксан и монометилмочевину:

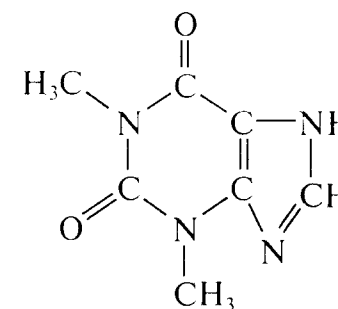


Это бесцветный мелкокристаллический порошок, труднорастворимый в воде. Теобромин плавится при 351°C , способен возгоняться, легко растворяется в едких щелочах, давая, например, натриевую соль. Содержание теобромин в сырых зернах кофе незначительное — 1,5—2,5 мг%.

Теофиллин

Теофиллин представляет собой 1,3-диметилксантин ($C_7H_8O_2N_4$), который образует бесцветные шелковистые иголки, содержащие одну молекулу кристаллизационной воды. Теофиллин трудно-

растворим в холодной воде, плавится при $269—272^\circ\text{C}$. Общее количество его в зернах дикорастущих кофейных растений 1—4 мг%.



Из групп растительных веществ вторичного происхождения в зернах дикорастущих кофейных растений (С. Vianneyi) обнаружен и выделен в кристаллическом виде глюкозид маскарозид ($C_{12}H_{36}O_{11}$). Установлено, что он является пентациклическим дитерпеновым глюкозидом, сходным по некоторым свойствам с кафамарином, выделенным из зерен культурных растений кофе С. Buxifolia. Кафамарин в кофейных зернах С. Vianneyi обнаружен не был.

Из сырых зерен кофе выделены и идентифицированы методом тонкослойной хроматографии полиамины (путресцин, спермин, спермидин), образующие при дезаминировании или окислении различные гетероциклические алкалоиды.

Методы определения алкалоидов кофе

Стандартным является фотометрический метод определения кофеина в кофе и кофепродуктах. Он основан на спектрофотометрировании хлороформового слоя при 250, 275 и 300 нм. Кофеин экстрагируют из подщелоченного водного раствора хлороформа, удаляют растворитель упариванием и сухой остаток экстракта напитка обрабатывают смесью растворов пероксида водорода и соляной кислоты. Эта реакция избирательна, поэтому присутствие в сухом остатке экстракта других соединений не мешает определению.

Разработана методика качественного и количественного определений кофеина в кофепродуктах с использованием жидкостной (ЖХ) и тонкослойной (ТСХ) хроматографии. Комплексное их применение для обнаружения кофеина в смеси кофе натурального молотого с суррогатами позволяет наиболее точно определить качественный состав и количество кофеина.

На основе изучения ИК-спектров необработанного кофе Робуста и смесей обжаренного кофе Арабика/Робуста в диапазоне 1300—2400 нм выведены специальные уравнения для быстрой оценки содержания кофеина и сухих веществ независимо от географического происхождения кофе. Значения коэффициента корреляции полученных уравнений находятся в пределах 0,95—0,99. Для изучения правильности определений рекомендовано использовать уравнения, выведенные специально для данного типа кофе.

Методами ВЭЖХ с электрохимическим детектором и ЖХ/МС/ХМС показано, что кофеин при окислении различных проб кофе (обжаренного, молотого и растворимого) смесью хлорного железа и пероксида водорода эффективно связывает свободные гидроксильные радикалы, образуя 8-оксокофеин. Содержание этого алкалоида отражает степень окисления кофейного напитка, которая зависит от состояния кислорода, пероксида водорода и металла. 8-Оксокофеин в свежих зеленых зернах кофе не обнаружен, а в обжаренном, молотом и быстрорастворимом кофе концентрация этого вещества составляет 4—35 мг/кг.

Разработана новая методика определения тригонеллина и никотиновой кислоты в зеленом, обжаренном и быстрорастворимом кофе. Подготовка проб к анализу включает твердофазную экстракцию указанных соединений на поглотительном патроне с обращенной фазой C_{18} . Разделение и анализ тригонеллина, никотиновой кислоты и продуктов их теплового разложения при обжаривании кофе проводили методом ионной эксклюзионной ВЭЖХ.

Предложен метод одновременного определения тригонеллина, никотиновой кислоты и кофеина в пробах зеленого и обжаренного кофе, основанный на использовании метода ВЭЖХ с фотодиодным матричным детектором. Указанные соединения из проб извлекают экстракцией кипящей водой. Измерения проводили при длине волны 265 нм. Процентная мера правильности результатов определений тригонеллина, никотиновой кислоты и кофеина составила для зеленого кофе соответственно (98 ± 1) ; (84 ± 5) и (99 ± 1) %, для обжаренного (101 ± 1) ; (98 ± 1) и (99 ± 1) %. Калибровочный график носит линейный характер в диапазоне концентраций тригонеллина 0,15—45 мкг/мл, никотиновой кислоты 0,1—500 и кофеина 0,05—500 мкг/мл.

Также был исследован обжаренный кофе видов Арабика и Робуста различного географического происхождения (всего 29 образцов) на содержание кофеина, тригонеллина и никотиновой кислоты с помощью ВЭЖХ. Режим обжаривания всех образцов был идентичен. Результаты ВЭЖХ были обработаны путем многовариантного и беспараметрического анализа. Исследованные сорта кофе отличались друг от друга содержанием кофеина и тригонеллина. Что касается содержания никотиновой кислоты, то оно не было характерным. Районирование сортов не влияло на свойства кофе.

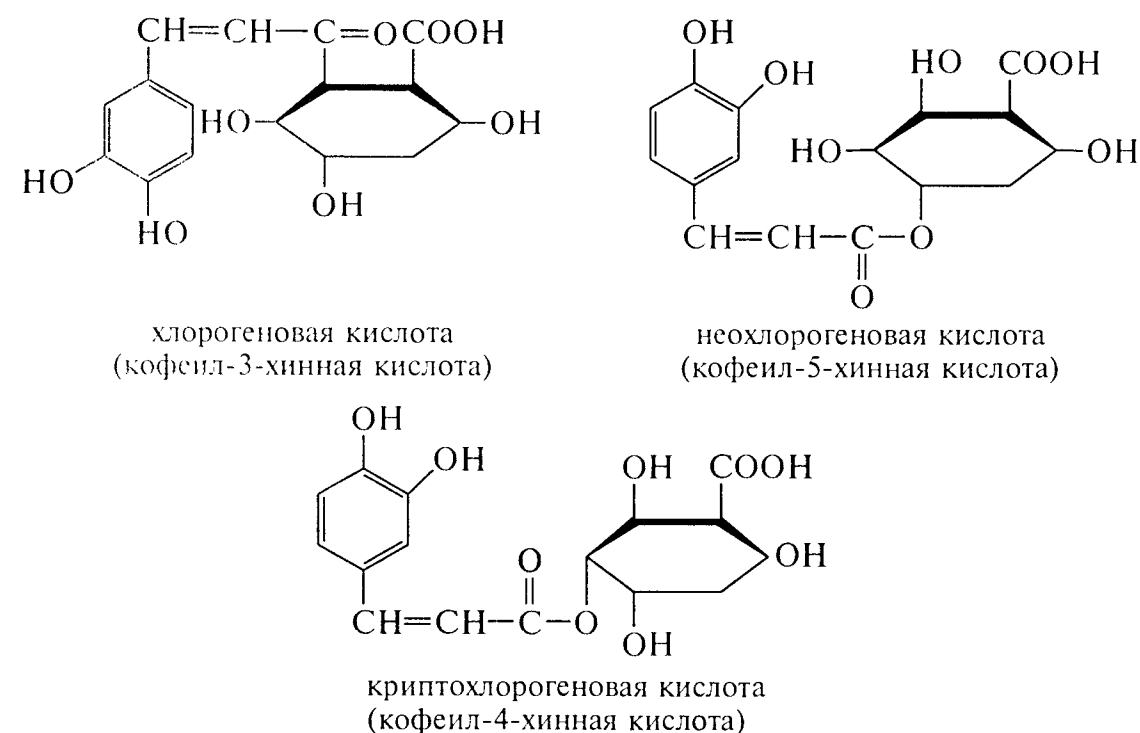
Глава 30. ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Эти соединения кофе представлены хлорогеновыми кислотами и дубильными веществами (таннин, катехины и др.).

Хлорогеновые кислоты

Они составляют основную часть фенольных соединений. Хлорогеновые кислоты представляют собой моно- или диэфиры коричной и хинной кислот. В кофейных зернах обнаружены также эфиры хинной кислоты с кофейной и феруловой кислотами.

Хлорогеновая кислота. В кристаллическом виде она была впервые выделена из кофейных зерен Гортеном. Ее структура была установлена как кофеил-3-хинная кислота. Хлорогеновые кислоты включают в себя около 10 соединений, содержащихся в кофе, а подобные им соединения обнаружены и в других растениях.



Изохлорогеновая кислота. Фактически является смесью дикофеилхинной кислоты. Она состоит в основном из трех фракций дикофеилхинной кислоты и существует в виде ее изомеров.

Зерна сырого кофе содержат примерно 7—10 % хлорогеновых кислот. В кофе вида Канифора (Робуста) концентрация их больше (9—11 %), чем в кофе вида Арабика (5,5—8 %). Основную долю хлорогеновых кислот составляют кофеилхинные кислоты (хлорогеновая и неохлорогеновая). Так, в кофе вида Арабика их содержание 5,5—7 %, а вида Канифора — 8—9 %. Затем следуют дикофеилхинные кислоты (изохлорогеновые кислоты): в кофе вида Арабика их 0,5—0,6 %, вида Канифора — 1,4—1,7 %. В меньшем количестве в кофе содержится ферулоилхинная кислота: в кофе вида Арабика — 0,2—0,25 %, вида Канифора — 0,6—1,2 %.

Содержание хлорогеновых кислот устанавливают методами газовой и тонкослойной хроматографии. Колориметрическим методом определено, что количество дубильных веществ в кофе вида

Арабика (Индия) составляет 6,1—6,36 %, вида Канифора (Робуста) первого сорта (Индия) — 6,8—7,7, в кофе Сантос первого сорта (Бразилия) — 3,6—4,6 %.

Во время обжаривания содержание хлорогеновой кислоты в кофейных зернах резко снижается — на 65—67 %, криптохлорогеновой — в 2 раза, изохлорогеновой — в 2,5—3 раза. Снижение содержания хлорогеновых кислот происходит за счет их теплового разрушения (заметно возрастает доля кофейной и хинной кислот) и участия в реакциях с аминокислотами, белками с образованием темноокрашенных продуктов. Роль хлорогеновых кислот в формировании цвета кофе во время обжаривания очевидна.

Таннин

В сырых зернах кофе содержание таннина варьирует в широких пределах — от 3,6 до 7,7 %. В процессе обжаривания (особенно при температуре 175—205 °С) количество таннина резко уменьшается и в готовом продукте его остается 0,5—1 %. Это весьма лабильный компонент кофе, который интенсивно окисляется за 5—8 мин тепловой обработки при температуре 80—125 °С. На этой стадии активно действует полифенолоксидаза, которая способствует окислению таннина. В дальнейшем протекает неферментативное превращение таннина, в результате которого образуются продукты вторичного превращения — темноокрашенные пигменты.

Снижение содержания таннина во время обжаривания не считается отрицательным фактором, так как способствует формированию вкуса и цвета кофе. Однако при чрезмерном нагревании таннин полностью разлагается. Пустой или плоский вкус обжаренного кофе иногда можно частично объяснить исчезновением таннина. Поэтому, учитывая разложение и хлорогеновой кислоты, важно в готовом продукте сохранить хотя бы часть фенольных соединений.

Методами ВЭЖХ, ЖХ/МС, ГХ/МС и УФ-спектроскопии проведено изучение содержания фенольных кислот в зернах 56 популяций дикорастущего кофе (*Mascaroscoffea*) на Мадагаскаре и 9 популяций дикорастущего кофе (*Euscoffea*) в Африке. В большинстве исследованных проб обнаружены феруловая и *n*-кумаровая кислоты, а кофейная кислота содержалась во всех пробах. Основными фенольными кислотами в кофе *Mascaroscoffea* являются *o*-кумаровая, 3,4-диметоксикоричная и 3,4,5-триметоксикоричная. Содержание синапиевой и 4-метоксикоричной кислот незначительно.

С применением реагентов Портера изучено влияние 14-дневной сушки на воздухе мякоти плодов трех сортов кофе из Венесуэлы (*C. Arabica* var. Red Bourbon, Red Catuai, Yellow Catuai) на содержание в них конденсированных таннинов. Показано, что этот показатель в свежей мякоти плодов кофе составляет 0,6—0,91 %, а после высушивания — 0,88—1,19 % в пересчете на сухое вещество.

Для количественного определения хлорогеновой кислоты в зеленых зернах кофе были изучены 5 способов очистки: растворителем, фильтрованием через патрон С₁₈ и с использованием комбинаций различных реагентов. На основании исследований выбран и рекомендован хроматографический метод с использованием в качестве растворителей метанола и фосфорной кислоты.

Показана возможность установления качества и происхождения зеленого и обжаренного кофе по составу хлорогеновых кислот, найденных методом ВЭЖХ с УФ-детектированием и обработкой полученных данных способом главных компонент. Индикацию хлорогеновых кислот с помощью УФ-детектора при длине волны 325 нм проводили для кофе разного происхождения (Камерун, Уганда, Гаити, Эфиопия и т.д.), а также отдельных сортов кофе в их смесях.

Метод ВЭЖХ был использован для идентификации и количественного определения фенольных соединений в зернах кофе различных сортов из различных географических районов. Например, кофе сортов Робуста и Арабика можно различить по содержанию 3,4-диметоксицинамовой кислоты, которое в зеленых зернах этих сортов составляло соответственно 0,237—0,691 и 0,016—0,095 г/кг.

Глава 31. УГЛЕВОДЫ

На долю углеводов приходится 50—60 % общей массы сырых кофейных зерен. В состав углеводов кофе входят сахароза (6—10 %), целлюлоза (5—12 %), пектиновые вещества (2—3 %) и высокомолекулярные полисахариды (клетчатка, лигнин и др.). Установлено, что основным водорастворимым компонентом высокомолекулярных полисахаридов сырого кофе является арабиногалактан (2—5 %). Кроме того, из кофейных зерен выделены глюкогалактотрипозид, галактоза, манноза и арабиноза.

Долгое время считалось, что в сыром кофе отсутствуют свободные моносахара (глюкоза и фруктоза), однако исследованиями установлено, что в зернах кофе вида Арабика преобладает сахароза, а вида Каниформа (Робуста) — редуцирующие сахара. При жидкостной хроматографии в 80 %-ных водных растворах этилового спирта сырых зерен кофе Арабика из Эфиопии и Бразилии наряду с сахарозой обнаружены и количественно определены фруктоза, α -глюкоза, β -глюкоза и два сахара не идентифицированы. В целом общее количество редуцирующих сахаров в зернах кофе достигает 0,7—1 %.

В процессе обжаривания происходят глубокие изменения в составе углеводного комплекса кофе. Например, сахароза, являющаяся основным компонентом этого комплекса, практически полностью исчезает (ее остается 0,56 %). В начале обжаривания так-

же резко падает содержание моносахаридов, но к концу процесса оно существенно возрастает: 1,25 % глюкозы, 1,1 % фруктозы, 0,15 % арабинозы и 0,1 % галактозы. Колебания в составе и количестве моносахаров в кофе при его тепловой обработке объясняются расходом некоторой их части на процессы карамелизации и меланоидинообразования (в начальной и средней стадиях обжаривания), а затем, при достижении температуры 205—220 °С, увеличением их концентрации за счет гидролиза клетчатки, пентозанов и других полисахаридов.

С использованием метода газовой хроматографии изучались химические изменения, происходящие с маннитом и шестью сахаристыми веществами (сахароза, глюкоза, фруктоза, манноза, арабиноза и галактоза) в процессе обжаривания и последующей экстракции зерен зеленого кофе Арабика и Робуста из Бразилии. Показано, что обжаривание приводит к разложению 46 % маннита, 98 % сахарозы, 94 % глюкозы, 88 % фруктозы и 82 % маннозы, в то время как содержание арабинозы увеличивается в 9 раз. В процессе последующей экстракции в продукте остается 100 % маннита и 91 % сахарозы, содержание глюкозы, фруктозы, маннозы и арабинозы увеличивается в 16—71 раз. Отмечено, что вся галактоза растворимого кофе образуется на стадии экстракции.

Установлено, что нерастворимые в спирте слизистые вещества, обволакивающие поверхность зерен кофе, содержали около 30 % пектиновых веществ, почти 8 % клетчатки и примерно 18 % нейтральных полисахаридов нецеллюлозной природы. Сырые пектины экстрагировали из осадка разбавленной HNO_3 при pH 2,5 и температуре 90 °С. Они содержали около 60 % уроновых кислот с высокой степенью этерификации (около 62 %) и средним уровнем ацетилирования (приблизительно 5 %). Молекулярная масса пектинов была низкой (12 000—29 000). Пектины кофе не образуют гелей в присутствии сахарозы при низких значениях pH.

Проведено сравнение содержания углеводов в кофейном напитке из зеленого и обжаренного при 95 °С в течение 1 ч (или при 180 °С в течение 15 мин) молотого кофе Арабика из Колумбии и Робуста из Того. Общее содержание углеводов определяли колориметрическим орциновым методом, состав моносахаридов — анионообменной хроматографией. Метод эксклюзионной хроматографии применяли для изучения распределения углеводов по молекулярной массе. Отмечено, что кофе содержит два основных экстрагируемых полисахарида — арабиногалактаны и галактоманнаны. Арабиногалактаны хорошо извлекаются из зеленого кофе при высокой температуре экстракции (свыше 95 °С). Обжаривание кофе приводит к уменьшению молекулярной массы этих веществ с 200—200 000 до 200—50 000 и уменьшению соотношения остатков арабинозы в галактановой цепи с 1 : 7 до 1 : 12. Арабиноза и отдельные ветви арабиногалактанов выделяются в виде свобод-

ных моносахаридов или как небольшие олигосахариды со степенью полимеризации менее 6. Кроме того, арабиноза подвергается тепловому разложению.

Высокая температура экстракции приводит также к улучшению извлечения из кофе галактоманнанов, но сужает диапазон молекулярных масс экстрагируемых веществ с 800—80 000 (при 95 °С) до 200—20 000 (при 180 °С).

Глава 32. БЕЛКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА И ЛИПИДЫ

Белковые вещества

В сыром кофе трех основных разновидностей (Арабика, Робуста и Либерика) белковые вещества содержатся почти в одинаковом количестве (аминный азот — 1,55—1,63 %, общее содержание белка — 9,69—10,19 %).

Аминокислотный состав сырого кофе исследуется с помощью жидкостной ионообменной хроматографии, а их количество определяют путем сравнения площадей пиков на хроматограмме исследуемых образцов, а также площадей пиков калибровочной смеси аминокислот. Разделение и идентификацию аминокислот кофе проводят также при помощи электрофореза и тонкослойной хроматографии. В состав белков кофе входит 20 аминокислот, в числе которых глутаминовая, аспарагиновая, глицин и лейцин.

В зернах кофе обнаружена также γ -аминомасляная кислота, а в сырых зернах кофе вида Арабика и гибрида Арабики с Робустой найдена пипеколиновая кислота, которая в сыром кофе других разновидностей не была выявлена. Кофейные зерна вида Либерика по аминокислотному составу не отличаются от других разновидностей кофе. В целом установлено, что по составу аминокислот кофе видов Арабика, Канифора и Либерика практически одинаков, а по содержанию заметно различается, что объясняется условиями произрастания.

В обжаренном кофе белки содержат тот же самый состав аминокислот, но количество многих из них существенно уменьшается (серина — в 3 раза, глицина — в 2 раза и т.д.). Общее содержание белков снижается примерно на 15 %. Скорее всего, после обжаривания в кофе содержатся не белки, а белковоподобные вещества, являющиеся продуктами взаимодействия белков или их фрагментов с углеводами, фенольными соединениями и т.п.

В сырых зернах кофе обнаружено высокое содержание свободных аминокислот. Найдено свыше 1 % фенилаланина, более 0,6 % глутаминовой кислоты, достаточно много пролина, гистидина, аспарагиновой кислоты. Но в процессе обжаривания свободные аминокислоты исчезают фактически полностью, обнаруживаются

только следы аспарагиновой и глутаминовой кислот, треонина, серина, валина. Очевидно, что свободные аминокислоты в первую очередь вступают в сахароаминные и хинониминные реакции, участвуя в образовании цвета и формировании аромата кофе.

Немецкий ученый Клецкус, проанализировав водорастворимые меланоидины кофе с помощью жидкостной хроматографии, установил, что их молекулярная масса колеблется от 3500 до 100 000. Причем доля высокомолекулярных продуктов меланоидинообразования возрастала с увеличением степени обжаривания.

С помощью метода ГХ/МС в обжаренном кофе Робуста идентифицировано два основных компонента, ответственных за специфический запах продукта: 2-этил-3,5-диметилпиразин и 2-этил-3-этил-5-метилпиразин. Пороговое значение запаха (0,014 нг/л) новых пиразинов аналогично 2-этил-3,5-диметил- и 2,3-диэтил-5-метилпиразину. В кофе также обнаружен 3-этил-2-этил-5-метилпиразин, у которого пороговое значение запаха в 8000 раз выше, чем у 2-этил-3-этил-5-метилпиразина. После добавления НВг удалось выделить два изомера этенилэтилметилпиразина и определить их количество с помощью капиллярного газового хроматографа. Соотношение содержания этих изомеров в кофе равно 1 : 1.

В других исследованиях образование различных метилпиразинов при обжаривании кофе оценивали после их отгонки с паром и определения методом ГХ. В кофе были обнаружены 2-метил-, 2,3-диметил-, 2,5-диметил-, 2,6-диметил-, триметил- и тетраметилпиразины. Основным компонентом был 2-метилпиразин: его концентрация в зернах превышала 2000 мкг на 100 г кофе в зависимости от продолжительности и температуры обжаривания, а также от сорта зерен. Отмечена корреляция между содержанием метилпиразинов и органолептическими характеристиками обжаренного кофе.

Была проведена идентификация пяти дикетопиперазинов пролинового типа в водных экстрактах белков обжаренного кофе и в самом обжаренном кофе. Выделение этих веществ включало гель-хроматографию и экстракцию хлороформом. При изучении заваренного обжаренного кофе применяли также хроматографию с полиамидной колонкой. Идентификацию выполняли с помощью МС. Оба метода с неоспоримой очевидностью показали присутствие в кофе дикетопиперазинов.

Липиды

Кофе относится к группе растительного сырья, богатого липидами. В зернах вида Арабика липидов содержится 12—18 %, вида Каниформа (Робуста) — 9—13,4 % и вида Либерика — 11—12 %. Общие свойства липидов в значительной степени определяются входящими в их состав жирными кислотами. Газохроматографи-

ческим методом анализа установлено, что непредельные жирные кислоты составляют 50,1—59,9 % общего количества жирных кислот сырого кофе. Высокое содержание непредельных жирных кислот может свидетельствовать о возможных окислительных процессах в кофейном масле. Однако многолетние наблюдения за изменением перекисных и тиобарбитуровых чисел жира при хранении кофе не подтверждают факта изменения этих показателей.

Содержание свободных жирных кислот в сырых кофейных зернах высших сортов составляет 0,5—3 %, в зернах же более низкого качества — до 20 %. По количеству отдельных жирных кислот между сортами одного и того же вида кофе выявлены различия в распределении жирных кислот между триглицеридами, эфирами дитерпенов и собственно эфирами. Из общего количества жирных кислот в эфирных маслах кофе линолевая составляет 37—50 %, пальмитиновая — 23—25, олеиновая — 9—14, линолеиновая — 1—5, арахионовая — 1—4, а миристиновая и бегеновая — до 0,6 %. В следовых количествах обнаружены также гадолеиновая, лигноцериновая, маргариновая и гексадиеновая кислоты.

В кофейных зернах дикорастущего вида *C. Racemosa* состав жирных кислот несколько иной. В них преобладает пальмитиновая (39,1 %), линолеиновая (34,71 %), стеариновая (10,41 %) и олеиновая (10 %) кислоты.

Йодное число масла сырых кофейных зерен 82—102, число омыления 180—189, бензидиновое число 0,9—1,1, показатель преломления 1,47—1,4744. Масло кофе содержит примерно 4 % фосфатидов.

Неомыляемая фракция липидов включает компоненты, нерастворяющиеся в воде после обработки спиртовым раствором щелочи. В масле зерен кофе видов Арабика и Канифора (Робуста) содержится от 7 до 20 % неомыляемых компонентов липидов, которые обуславливают низкую точку плавления масла (8 °С). Удалив их, точку плавления можно повысить до 34—36 °С.

Два дитерпена — кафестрол и кавеол (1,2-дегидрокафестрол) — составляют соответственно 40 и 20 % неомыляемой фракции и присутствуют в масле кофе преимущественно в виде эфиров жирных кислот. На стеролы кофейного масла приходится около 20 % неомыляемых компонентов липидов, на серотонины — 3—6 %, а остальные компоненты (около 15 %) представлены алифатическими углеводородами, включая наноксан, и разными пигментами.

Благодаря новым методам структурного анализа достигнуты определенные успехи в идентификации некоторых стеролов. Стеролы масла кофе аналогичны содержащимся в других видах растительного сырья. В основном это ситостерин (53—55 %), кампестрол (16—18 %), стигмастерин (22—28 %) и еще около 10 стеролов, которые присутствуют в меньшем количестве и в сумме составляют примерно 7 % всех стеролов масла кофе.

В кутикулярном слое сырых кофейных зерен содержатся окситриптамы карбоновых кислот (5-гидрокситриптамы) в количестве от 0,08 до 0,24 %. Наряду с антиокислительными эти вещества играют роль фактора свежести или старости кофе, так как в процессе хранения одновременно с изменением цвета кофейных зерен (потемнением) под действием света и воздуха снижается и содержание в них триптаминов. В связи с тем что окситриптамы вызывают нарушения функций желудка у людей с повышенной чувствительностью, разработан целый ряд способов удаления их из кофейных зерен.

Проводилось определение кофе Робуста в коммерческих смесях с сортом Арабика. Анализу подвергали фракции неомыляемых липидов, экстрагированных из кофе Робуста и Арабика различного географического происхождения. Исследования с помощью ГХ показали, что существенное различие в ряде компонентов между двумя видами может служить основой для определения количества кофе Робуста в смесях его с кофе Арабика. Однако для более точного определения наличия кофе Робуста следует использовать соотношение компонентов во фракции дитерпеновых спиртов, а не в стерольной фракции.

Изучалась степень извлечения жиров из кофе Робуста с Мадагаскара в кофейный напиток, приготовленный кипячением кофе грубого помола (скандинавский способ), растворением мелкого быстрорастворимого кофе в горячей воде и фильтрацией горячей водой через слой кофе среднего помола. Полученные напитки концентрировали выпариванием, высушивали криогенным способом и экстрагировали из них липиды третбутилметилловым эфиром в аппарате Сокслета. Методом эксклюзионной хроматографии разделяли полученный экстракт на три фракции, содержащие триацилглицерины, дитерпеновые эфиры и свободные жирные кислоты. Анализ этих фракций проводили методом ГХ. Общее содержание липидов в кофейном напитке, приготовленном по скандинавскому способу, составило 2,2 % от содержания жиров в молотом кофе, при растворении быстрорастворимого кофе в горячей воде — 0,4 %, а при фильтрации горячей воды через слой кофе среднего помола — 0,2 %. С уменьшением размеров частиц молотого кофе степень экстракции липидов увеличивается при скандинавском способе заваривания, для быстрорастворимого кофе уменьшается и остается неизменной при получении напитка способом фильтрации.

Исследовалось также поведение липидной фракции в технологической цепочке зеленые зерна — обжаренный кофе — декофеинизированный кофе (после обжаривания). В опыте использовали виды Арабика и Робуста. Декофеинизацию проводили двумя способами: дихлорметаном и CO_2 в сверхкритическом состоянии. Наблюдалось большое различие в содержании липидов и влаги, а также в составе липидных фракций. При разных способах декофеини-

зации общее содержание жирных кислот в сортах кофе существенно не отличалось.

Проводились анализы липидного состава образцов кофе из различных регионов произрастания. Исследовались образцы исходного кофе, декофеинизированного и подверженного различной товарной обработке. При этом определяли общее количество жира, содержание жирных кислот, летучих веществ, дитерпеновых спиртов, стеролов, прочие полярные элементы и ряд других показателей.

Хроматографическому анализу в целях исследования изменений липидного состава подвергали три смеси кофе — до и после обжаривания при 200 °С. Показано, что после обжаривания несколько снижается количество насыщенных кислот и немного увеличивается содержание ненасыщенных. В результате установлено различие между обжаренным и сырым кофе, между смесью видов Коста-Рика, Колумбия и Сантос.

Глава 33. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Из органических кислот в сырых кофейных зернах обнаружены лимонная, яблочная, малеиновая, уксусная и щавелевая. Причем для разных видов и сортов их состав и содержание различны. Кислотность сырого кофе различных ботанических видов и сортов изменяется от 2,4 до 4 °Т. При длительном (3—5 лет) хранении сырого кофе в нормальных условиях кислотность возрастает незначительно.

Содержание свободных жирных кислот в сырых кофейных зернах высших сортов составляет 0,5—3 %, в зернах более низкого качества — до 20 %. Преобладающими являются линолевая, пальмитиновая и олеиновая кислоты.

Сырые кофейные зерна содержат минеральные вещества. С помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии в зернах кофе определен количественный состав минеральных веществ (мг %): калий — 1712—1750, магний — 142—176, кальций — 76—120, натрий — 2,3—17, железо — 2,1—10, марганец — 1,1—9,8, рубидий — 0,6—4,2, цинк — 0,5—3,2, медь — 0,6—2,3, стронций — 0,4—1,3, а также следы хрома, ванадия, бария, никеля, кобальта, свинца, молибдена, титана и кадмия.

Содержание отдельных минеральных элементов зависит от сорта кофе, района произрастания, способа обработки, вида вносимых в почву минеральных удобрений, а также применяемых средств защиты растений. Определенной зависимости между количеством минеральных веществ и качеством напитка из кофе не существует. Однако считается, что содержание цинка, марганца и рубидия в сырых зернах обуславливает лучшие свойства готового кофе.

В сырых кофейных зернах содержание минеральных веществ составляет 3—4,5 %. Преобладающим элементом является калий (около половины), затем следуют магний и кальций (примерно в 10 раз меньше), натрий, железо, марганец и др. Считается, что повышенное содержание цинка, марганца и рубидия способствует улучшению свойств напитка. Например, описано применение атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой для исследования кинетики водной экстракции калия, магния, марганца и фосфора из образцов кофе.

Во время обжаривания кофе содержание минеральных веществ повышается до 5—7 %, что связано с большими потерями сухого вещества.

Глава 34. ЭФИРНЫЕ МАСЛА, ВИТАМИНЫ И ФЕРМЕНТЫ

В обжаренном кофе идентифицировано более 350 ароматических веществ. Например, по данным немецких ученых, сумма абсолютных концентраций 2-метилпропана, 3-метилбутанола, диацетила и 2-метилфурана составляла (110 ± 21) мг на 1 кг продукта.

В эфирном масле кофе найдено значительное число серосодержащих летучих компонентов типа фурфурилмеркаптана, фурфурилметилсульфида, фурфурилметилдисульфида. Эти компоненты в сильной степени влияют на аромат — основной критерий качества кофе. В связи с этим уровень летучих ароматобразующих веществ следует рассматривать как важнейший фактор для оптимизации процесса обжаривания, контроля качества свежего кофе и оценки условий хранения молотого кофе.

Методы исследования эфирного масла кофе

Содержание ароматобразующих веществ определяют методами ГЖХ/МС, ГЖХ-спектроскопии с преобразованием Фурье и ГЖХ-атомно-эмиссионной спектроскопии с упором на альдегиды и кетоны, серо-, водород- и кислородсодержащие компоненты. Чаще результаты анализа аромата кофе получают при изучении газовой фазы экстрактов, выделенных CO_2 в сверхкритическом состоянии и дистилляцией при нагревании.

Состав ароматических веществ кофейного напитка, полученного завариванием 60 г обжаренного кофе Арабика (Кения) или Робуста (Индонезия) в 1 л кипящей воды, изучали следующим образом. Осуществляли дистилляцию с последующей непрерывной экстракцией ароматических веществ. Затем экстракт подсушивали Na_2SO_4 и концентрировали на колонке Vireux. После разделения ароматических веществ на колонке с силикагелем на 6 фракций

различной полярности проводили анализ каждой методами ГХ или ГХ/МС. Всего обнаружено 400 веществ, из них 170 имели концентрации в интервале 1—150 и 70 — в интервале 1—500 мкг/кг. Из кофе Робуста в кофейный напиток извлекается 75 % ароматических веществ обжаренного кофе, а из сорта Арабика — только 55 %. В 1 л кофейного напитка содержится 25—50 мг ароматических веществ.

По результатам исследования 2-метилизоборнеола, обуславливающего типичный аромат кофе Робуста, методом ГХ/МС в изучаемых образцах зеленых зерен обнаружено 0,03—0,3 мкг/кг этого соединения. Однако оно совершенно исчезало после обработки зеленого кофе паром или обжаривания.

Формирование аромата кофе происходит при обжаривании. В частности, количество фурфурилмеркаптана возрастает с увеличением длительности этого процесса. Энергия активации для образования фурфурилмеркаптана составляет 50 ккал/моль при pH 4.

Изменение содержания летучих веществ при хранении горячего напитка кофе изучают методом газовой хроматографии. Для проведения определений используют парофазное устройство LSC 2000 и газовый хроматограф с ДИП, пламенно-фотометрическим детектором и колонкой (длиной 25 м, диаметром 0,32 мм), заполненной SE-54. В результате анализа получают относительные величины концентраций метилдисульфида, характеризующих степень окисления напитка. Концентрация метилформиата является индикатором протекания гидролитических реакций.

Оптимизацию условий определения диметилсульфида, сероуглерода, тиофена, метилдисульфида и других серосодержащих соединений в аромате кофе проводят методом ГХ. Обжаренный, растворимый ароматизированный и растворимый неароматизированный кофе содержат диметилсульфида соответственно 3,83, 21,59 и 0,013 нг/мл, сероуглерода 2,81, 6,46 и 0,017, тиофена 0,73, 3,57 и 0,011, метилдисульфида 0,79, 2,74 и 0,038 нг/мл.

Для определения ароматических веществ с интенсивным запахом кофе разработана методика анализа содержания 2-фурфурилтиола, 2-этил-3,5-диметилпиразина, 2,3-диэтил-5-метилпиразина и 2-метилизоборнеола в кофе Арабика и Робуста. Первые три вещества экстрагируют трижды из 40—120 г обжаренного кофе диэтиловым эфиром, затем объединенные экстракты концентрируют и извлекают летучие вещества дистилляцией. 2-Метилизоборнеол выделяют путем дистилляции с одновременной экстракцией из 500 г зеленого кофе аналогичным способом. Анализ проводят методом ГХ/МС с ионизацией пробы электронным ударом. Концентрация 2-фурфурилтиола в обжаренном кофе Робуста составляет 1,956 мг/кг, а сорта Арабика — 1,708 мг/г. Содержание 2-этил-3,5-диметилпиразина и 2,3-диэтил-5-метилпира-

зина в этих видах кофе отличается более значительно, чем 2-фурфурилтиола, — соответственно 824/492 и 233/112 мкг/кг. При заварке в кофейный напиток извлекается 90 % 2-фурфурилтиола и 60—64 % 2-этил-3,5-диметилпиразина и 2,3-диэтил-5-метилпиразина. После 40 сут хранения при комнатной температуре концентрация 2-фурфурилтиола в кофе Арабика уменьшается до 0,32 мг/кг, а в кофе Робуста — до 0,79 мг/кг. Содержание 2-метилизоборнеола в зеленом кофе Робуста из Колумбии и Бразилии составляло соответственно 1,28 и 0,74 мкг/кг, а в кофе Арабика — 0,42 и 0,08 мкг/кг.

Для извлечения полезных ароматических веществ, таких как диацетил- и ацетальдегиды, из термогидролизатов кофе, содержащих вещества с неприятным запахом, используют стеклянную колонку (длиной 2,1 м и диаметром 10,2 см), заполненную 4,5 кг неполярного микропористого сорбента на основе полистиролдивинилбензола, при 20 °С и скорости прокачки термогидролизата кофе 40 см³/мин. Сбор элюата осуществляют до появления неприятного запаха, например, фурфуурола. Полученный элюат, обладающий масляным, легким фруктово-винным запахом, может быть использован для улучшения аромата традиционного растворимого кофе.

Исследование содержания основных компонентов аромата обжаренного кофе проводят методом разбавления изотопов в сравнении с дейтерированными образцами (2-фурфурилтиол, 2-этил-3,5-диметилпиразин, ванилин, замещенные гваяколы и др.). В результате определяют также величины порога обоняния этих веществ; при этом отмечены различия аромата изученных сортов кофе в связи с разной концентрацией основных компонентов.

Методом ГХ/МС проводят определение содержания ароматических веществ в кофейных напитках, приготовленных из обжаренных зерен кофе Арабика и Робуста. Наиболее интенсивным запахом из 22 найденных ароматических веществ обладают 2-фурфурилтиол, 3-меркапто-3-метилбутилформиат, метантиол, β-дамасцеон, метилпропаналь и 3-метилбутаналь. Степень извлечения 17 ароматических веществ из зерен кофе в кофейных напитках различна: для полярных веществ (например, гваякол) — 75—100 %, неполярных (например, β-дамасцеон) — только 10—25 %.

Методами ГХ/МС с применением колонки (длиной 60 м и диаметром 0,25 мм) с Supelcowax 10 при программировании температуры от 40 до 200 °С со скоростью 3 °С/мин, а также ольфактометрии проводят определение ароматических веществ, выделенных из обжаренного цикория дистилляцией с паром при одновременной экстракции и динамическом отделении паровой фазы. При первом способе выделения ароматических веществ идентифицировано 92 соединения, при втором — 64. Обнару-

жены также некоторые пиразины и N-фурфурилпирролы. Аромат обжаренного цикория обусловлен в основном присутствием 2-этил-3,5-диметилпиразина, 2,3-бутандиона, 1-октен-3-она, 3-метилбутанала и одним неидентифицированным соединением, обладающим запахами цикория и жженого сахара.

Для исследования ароматических веществ, обуславливающих аромат обжаренного кофе Арабика, из основных летучих соединений составляют модельные смеси, аромат которых сравнивают с натуральным образцом, используя метод исключения из модельной смеси одного или нескольких соединений. Обнаружено, что 2-фурфурилтиол, 4-винилгваякол, ряд алкилпирозин, фуранонов, ацетальдегид, пропаналь, метилпропаналь, 2- и 3-метилбутаналь обуславливают типичный аромат кофе Арабика.

При выборе оптимальных условий анализа летучих компонентов в измельченном обжаренном кофе Арабика при статическом методе отбора проб исследуют два фактора — равновесные время и температуру. При этом выбирают три значения температуры: 60, 80 и 90 °С. Наибольшее количество летучих соединений экстрагируется при 90 °С, а затем при 80 и 60 °С, хотя их набор при всех значениях температуры идентичен.

Экстракцию летучих компонентов изучают при семи значениях времени: 30, 45, 60, 80, 100, 120 и 150 мин. Оптимальное значение времени выбирают в зависимости от химического состава летучих компонентов. В результате идентифицировано 122 компонента, включая 26 фуранов, 20 кетонов, 20 пиразинов, 9 спиртов, 9 альдегидов, 8 эфиров, 6 пиролов, 6 тиофенов, 4 серосодержащих компонента, 3 бензольных компонента, 2 фенольных компонента, 2 пиридина, 2 тиазола, 1 оксазол, 1 лактон, 1 алкан, 1 алкен и 1 кислоту.

Изменение состава эфирного масла при обработке кофе

Состав летучих соединений в свежих зернах Робуста и Арабика неодинаков на различных стадиях созревания. Методами ГХ/МС в зеленых зернах кофе обнаружено лишь 14 соединений, а в спелых зернах обоих видов идентифицировано свыше 40 летучих веществ. При этом отмечен высокий уровень терпенов и сесквитерпенов — лимонена, кариофиллена, гумулена, α-пинена, 2-пентилацетата, изопентанола, 2-гептанола, линалоола и др. При высушивании зерен концентрация этих соединений снижается и появляется значительное количество продуктов их окисления.

Потенциальными ароматическими веществами необжаренного кофе Арабика могут быть 3-изобутил-2-метоксипиразин, 2-метокси-3,5-диметилпиразин, этил-2-, этил-3-метилбутират и 3-изопропил-2-метоксипиразин. Наиболее сильным запахом обладает 3-изобутил-2-метоксипиразин, определяющий наличие горохового

оттенка в запахе необжаренного кофе. В процессе обжаривания концентрация в кофе 3-изобутил-2-метоксипиразина не изменяется, а таких ароматических веществ, как метиональ, 3-гидрокси-4,5-диметил-2(5H)-фуранон, ванилин, (E)-β-дамасценол, 4-винил- и 4-этилгваякол, — увеличивается.

Б. В. Артемьев исследовал газовую фазу жареного молотого кофе Колумбийский с помощью метода анализа пищевых запахов (табл. 49).

При использовании этого метода для идентификации веществ добавляли вещества-метчики в конденсат газовой фазы перед его дозировкой в колонку, учитывая совпадение на хроматограмме пика X газовой фазы продукта с пиком Y вещества-метчика (проявление их совместного пика X + Y). Пики X и X + Y сравнивали по площади и величине ГЖХ-удерживания. Путем анализов на трех колонках идентифицировано 34 вещества газовой фазы жареного молотого кофе Колумбийский, составляющие 86 % суммы душистых веществ этой фазы.

Таблица 49

Состав газовой фазы жареного молотого кофе Колумбийский

Вещество	Содержание, % по массе в пересчете на пропанол	Вещество	Содержание, % по массе в пересчете на пропанол
Пентан	0,5	Бутилформиат	0,1
Этанол	23,6	2,4-Пентадион	0,2
Метилформиат	2,9	Пиридин	0,4
Фуран	2,0	2-Метилпиридин +	11,0
Пропаналь	3,4	+ 3-метилпиридин +	
Пропанол + диметилсульфид + метилацетат	13,4	+ 4-метилпиридин +	
2-Метилпропаналь	4,9	+ 2-гептанон	
2-Метилфуран	2,9	2-Пентанон	0,1
Бутаналь	0,2	Пентанал	0,2
Бутанол	2,6	Амилацетат	0,1
2,3-Бутадион	1,5	Пиразин	3,9
2-Метилбутаналь	2,2	Фурфурол	4,6
3-Метилбутаналь	4,2	Фурфуриловый спирт	0,1
2,5-Диметилфуран	0,3	Метоксибензол	0,2
Тиофен	Менее 0,1	Бензальдегид	0,5
		2,6-Диметил-2,7-октадиен-6-ол	0,1

Витамины и ферменты

В кофейных зернах обнаружены тиамин (витамин B₁), рибофлавин (B₂), пантотеновая кислота, никотиновая кислота (PP), пиридоксин (B₆), витамин B₁₂ и токоферол (E).

Сырой кофе, поступающий на промышленную переработку, — биологически активный продукт, в котором локализованы ферментные системы почти всех классов: оксидоредуктазы, гидролазы, трансферазы и изомеразы, играющие важную роль в биохимических и физико-химических процессах. Изменение цвета сырого кофе разных видов и сортов от зеленого и светло-зеленого до белого, беловато-желтого, желтого и темно-коричневого связано с изменением активности комплекса ферментных систем, содержащихся в кофейных зернах.

Глава 35. МИКОТОКСИНЫ

Для определения в зернах зеленого и обжаренного кофе, а также в растворимом кофе охратоксина А (ОТА), который относится к группе микотоксинов, разработана методика, основанная на использовании метода ВЭЖХ с применением для очистки пробы иммуноаффинной колонки. Процентная мера правильности охратоксина А составляет (%): для зеленого кофе — 90—108, обжаренного — 89—100 и растворимого — 80—103 при величине среднего квадратичного отклонения 3,5—12,4 %. Обнаружено, что наиболее загрязненным является фальсифицированный растворимый кофе (в среднем 5,5 мкг/кг). Но растворимый кофе не является основным источником поступления охратоксина А в организм человека.

Установлено, что при производстве растворимого напитка из зеленого кофе Thai Robusta содержание охратоксина А сильно уменьшается, причем наиболее существенно на стадии обжаривания зеленого кофе. Только 16 % первоначального содержания охратоксина А остается в обжаренном кофе. В дальнейшем процессе производства растворимого кофе удаляется еще 20 % охратоксина А, так что в готовом продукте остается только 13 % его первоначального содержания.

Проведены исследования по обнаружению ОТА в зернах зеленого кофе различного происхождения. Всего проанализировано 162 образца (84 из Африки, 60 из Америки и 18 из Азии), в которых исследовали уровень ОТА и пытались установить преимущественные регионы распространения кофе, содержащих ОТА. В большинстве образцов (106) количество охратоксина А составляло 0—48 мкг/кг, чаще всего он присутствовал в образцах кофе из Африки. Самое большое содержание ОТА найдено в двух образцах из Конго (18 и 48 мкг/кг).

Глава 36. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ЗЕЛЕНЫМ (СЫРЫМ) ЗЕРНАМ КОФЕ

Каждому виду и сорту сырого кофе свойственны свои характерные особенности. Они зависят от района произрастания, почвенно-климатических условий, высоты расположения плантаций над уровнем моря, применяемых органических и минеральных удобрений, первичной переработки кофейных плодов, условий хранения и т. д. С учетом этих факторов, а также генетической принадлежности кофе к тому или иному виду качество сырья сильно изменяется, поэтому долгое время предъявлялись собственные технические требования к сырию в каждой кофейнопроизводящей стране.

С 1992 г. введен международный стандарт ИСО 6668—91 «Зерна кофе сырые. Приготовление образцов для органолептического анализа», который гармонизирован с государственным стандартом РФ ГОСТ Р 51449—99 «Кофе зеленый (сырой). Подготовка образцов для определения органолептических показателей», введенный в действие 01.01.2001 г. Стандарт распространяется на зеленый (сырой) кофе и устанавливает порядок подготовки образцов для анализа органолептических показателей. В частности, для определения дефектности зерна кофе требуется слабо обжаривать, а для оценки аромата и цвета необходимо их среднее обжаривание.

С 1994 г. введен международный стандарт ИСО 10470—93 «Кофе зеленый. Контрольная (эталонная) таблица дефектов», гармонизированный с государственным стандартом РФ ГОСТ Р 51450—99 «Кофе зеленый (сырой). Виды дефектов» (введен 01.01.2001 г.). Стандарт распространяется на зеленый (сырой) кофе и устанавливает основные дефекты зерен, причины их возникновения, влияние на качество обжаренных зерен, вкус и аромат приготовленного напитка, а также регламентирует коэффициент значимости каждого дефекта для определения товарного сорта кофе и общей оценки его качества.

При оценке качества сырого кофе за основу должны быть взяты следующие требования: количество влаги и экстрактивных веществ, кофеина, общей золы, органических и минеральных примесей, внешний вид, цвет и запах кофейных зерен, вкус и аромат напитка, наличие недоброкачественных зерен и количество дефектов.

Влажность. Повышенная влажность сырого кофе (более 14 %) приводит к плесневению и порче. Оптимальной влажностью сырого кофе считают 10—12 %. При этом дыхательные процессы протекают замедленно, что, в свою очередь, способствует снижению скорости биохимических процессов в клетках ткани и предохраняет зерна от потери ими водорастворимых сухих веществ.

Содержание экстрактивных веществ. Это один из самых трудноконтролируемых показателей сырья. Однако, учитывая его важность, необходимо, чтобы кофейные зерна высшего сорта содержа-

ли не менее 20 %, кофейные зерна первого сорта — 25—27 и второго сорта — 28—30 % экстрактивных веществ.

Содержание кофеина. Содержание его в наибольшей степени зависит от ботанического вида и района произрастания. Для основных видов и сортов кофейного сырья количество кофеина в определенной степени известно. Концентрация кофеина в зернах высшего сорта вида Арабика из Бразилии, Колумбии, Мексики, Перу, Никарагуа, Индии, Йемена и других стран должна быть в пределах 0,7—1 %; в зернах первого сорта вида Арабика из Вьетнама, Индии, Бразилии, Эфиопии — 1,2—1,4; первого сорта Робуста из Вьетнама, Гвинеи, Индии, Индонезии, Эфиопии — 1,5—1,7; второго сорта Робуста из Вьетнама, Индии и всех африканских стран — 1,7—2 %.

Содержание зольных веществ. Количество этих веществ в сыром кофе характеризуется минеральным составом сырья. В кофе высшего сорта оно должно быть не более 3—3,5 %, первого сорта — 3,5—3,8 и второго сорта — 4—4,5 %.

Внешний вид, цвет и запах. Эти показатели определяют обычно визуально при соблюдении одинаковых условий состояния поверхности слоя и одинаковой освещенности. Запах зерен кофе устанавливают органолептически. Не допускается наличие плесневелого, лекарственного, гнилостного и других посторонних запахов.

Вкус и аромат. Определяют органолептически в напитке, приготовленном из пробы обжаренного кофе. Напитки из кофе высшего сорта должны обладать приятным вкусом с характерными оттенками (горьковатый, кисловатый, с легким хлебным привкусом), тонким и нежным ароматом, крепким настоем. Напитки из кофе первого сорта должны иметь приятный горьковато-вяжущий вкус с кислым оттенком, неярко выраженный аромат и хорошую крепость настоя. Напитки из кофе второго сорта обладают резким и грубым вкусом, слабым ароматом и крепким настоем.

Содержание афлатоксинов и пестицидов. Кофейное сырье проверяется на содержание афлатоксинов и пестицидов. Это обусловлено тем, что в сыром кофе, пораженном плесенью, а также подвергнутом обработке в целях извлечения кофеина, могут образовываться микотоксины и пестициды.

Сырой кофе должен быть упакован в чистые неповрежденные джутовые или другие тканевые мешки без постороннего запаха, не зараженные сельскохозяйственными вредителями. Его должны перевозить в сухих транспортных средствах, а хранить при относительной влажности воздуха не более 75 % и отсутствии вблизи химикатов.

Порядок подготовки образцов кофе для определения органолептических показателей (ГОСТ Р 51449—99)

Подготовка образцов кофе для определения органолептических показателей заключается в обжаривании зерен зеленого (сы-

Таблица 50

Характеристика крупности помола обжаренных зерен кофе

Показатель	Норма, %		
	оптимальная	максимальная	минимальная
Массовая доля измельченного кофе, оставшегося на сите с диаметром ячеек 600 мкм	70	75	60
Массовая доля измельченного кофе, оставшегося на сите с диаметром ячеек 425 мкм	20	Не устанавливается	Не устанавливается
Массовая доля измельченного кофе, прошедшего через сито с диаметром ячеек 425 мкм	10	15	5

рого) кофе, размалывании свежееобжаренного кофе и приготовлении из него напитка.

Отбор проб производят по ИСО 4072. Обжарочный аппарат нагревают до 200 — 240 °С, предварительно обжаривают две или три любые пробы зеленого кофе (необязательно из подготовленных образцов). По согласованию с потребителем может быть использована специально подобранная температура или меньший диапазон температур.

Обжаривание. Навеску исследуемого образца зеленого кофе массой 100 — 300 г помещают в прогретый обжарочный аппарат и обжаривают до различной степени интенсивности в зависимости от контролируемого показателя. Для определения дефектности обжаренных зерен кофе достаточно слабого обжаривания — до светло-коричневого цвета. При первом появлении характерного треска серебристой оболочки зерна немедленно выгружают из аппарата.

Для определения других органолептических показателей напитка (аромата и цвета) зерна обжаривают до коричневого цвета. Степень обжаривания в данном случае постоянно контролируют путем отбора зерен пробником, помещая их на лист белой бумаги. При достижении требуемой степени обжаривания кофе немедленно выгружают из аппарата. Свежееобжаренные зерна сразу охлаждают на перфорированной поверхности потоком холодного воздуха.

Размалывание. Навеску обжаренных и охлажденных кофейных зерен массой около 50 г размалывают в лабораторной мельнице. Затем помол сбрасывают, помещают остаток обжаренных зерен в лабораторную мельницу и измельчают до определенной крупности помола (табл. 50).

Приготовление напитка. К приготовлению напитка приступают не позднее чем через 90 мин после окончания размалывания. Навеску молотого кофе в количестве, соответствующем $(7 \pm 0,1)$ г кофе на 100 см³ воды, помещают в чашку. Чашки должны быть чистыми, сухими, без постороннего запаха, не иметь трещин и царапин.

Воду доводят до кипения, предварительно нагретым цилиндром отмеряют ее требуемый объем и вливают в чашку с молотым кофе. Сразу же определяют аромат напитка, слегка помешивая содержимое, чтобы добиться оседания частиц молотого кофе на дно чашки.

Дают напитку отстояться в течение 5 мин для оседания большинства крупных частиц. Частицы, прилипшие к стенкам чашки, удаляют. Напиток охлаждают до температуры не более 55 °С, после чего определяют вкус.

Из одного и того же испытуемого образца готовят два или три напитка для оценки возможных отклонений.

В отчете о контроле сырья необходимо отметить температуру и длительность обжаривания сырого кофе, а также все детали подготовки образца и приготовления напитка, которые не предусмотрены рассматриваемым стандартом, но могли бы повлиять на качество напитка.

Основные дефекты зерен (ГОСТ Р 51450—99)

Рассмотрим более подробно причины возникновения дефектов, их влияние на качество обжаренных зерен, вкус и аромат приготовленного напитка, а также регламентирующий коэффициент значимости каждого дефекта для определения товарного сорта кофе и общей оценки его качества.

Дефекты зеленого кофе установлены для наиболее широко распространенных и используемых для производства натурального кофе и кофепродуктов ботанических видов кофе: Арабика (*Coffea Arabica* Linnaeus) и Робуста (*Coffea Canephora* Pierre).

Дефекты зеленого кофе различают в зависимости от способа обработки плодов кофе — влажного и сухого.

Влажный способ обработки кофе заключается в механическом удалении внешней оболочки (пульпирование), ферментации, удалении остатков мякоти водой и механической очистке от пергаментной оболочки с последующим полированием зерен.

Сухой способ обработки предусматривает сушку целых плодов с последующим механическим удалением наружной и пергаментной оболочек зерен.

Дефекты зеленого кофе в зависимости от причин их образования подразделяют на пять групп:

- образующиеся в процессе роста или обработки кофейных плодов;
- образующиеся при сборе кофейных плодов;
- образующиеся при переработке кофейных плодов;
- образующиеся при хранении и транспортировании зерен кофе;
- зависящие от степени очистки (сепарации) зерен кофе.

Рассмотрим дефекты зерен зеленого кофе, их характеристики, влияние на качество обжаренных зерен и приготовление напитка, а также величину коэффициентов значимости (КЗ) дефектов (табл. 51).

Дефекты зерен зеленого кофе Арабика и Робуста влажного (В) и сухого (С) способов обработки

Дефект	Характеристика	Влияние на качество обжаренных зерен, вкус и аромат напитка		КЗ
		В	С	
Дефекты, образующиеся в процессе роста или обработки кофейных плодов				
Черное зерно	Зерно, у которого более половины поверхности и внутренней части или только более половины поверхности черного цвета	Неравномерно и плохо обжариваются, иногда обугливаются. Обжаренные черные зерна имеют желтоватый оттенок. Вкус напитка зависит от причин возникновения данного дефекта, но в основном резкий, неприятный		1
Частично черное зерно	Зерно, у которого половина и менее половины поверхности и внутренней части или только половина и менее половины поверхности черного цвета	То же		0,5
Зерно, поврежденное насекомыми	Зерно, поврежденное внутри или снаружи насекомыми	При обжаривании зерна имеют более темный цвет, чем нормальные. Придают напитку незначительную горечь во вкусе	При обжаривании зерна имеют более темный цвет, чем нормальные. Придают напитку незначительную горечь во вкусе. Для кофе Робуста смолистый, горький вкус	0,2
Темно-коричневое зерно	Зерно темно-коричневого цвета	Вкус с фруктовым оттенком, иногда грубый	Вкус с фруктовым оттенком, иногда грубый (для кофе Арабика)	0,5

Янтарное зерно	Зерно желтого цвета, обычно полупрозрачное.	Недостаток кислоты в напитке. Пустоватый вкус		0,1
Зерно неправильной формы	Зерно неправильной формы, четко выделяемое в общей массе, включая также слоновые зерна	Неравномерно обжариваются. Недостаток кислоты в напитке		0,2
Дефекты, образующиеся при сборе кофейных плодов				
Незрелое зерно	Не полностью развитое зерно, сморщенное, изогнутой формы, с плотно прижатой к нему серебристой оболочкой	Неравномерно и медленно обжариваются. Придают напитку горечь, ощущается недостаток кислоты, вяжущий и пустоватый вкус	Зерна кофе Арабика неравномерно обжариваются, придают напитку горечь, ощущается недостаток кислоты, недостаток терпкости, менее фруктовый вкус. Для кофе Робуста лекарственные вкус и запах	0,2 для зеленого зерна, 1 для черного
Восковидное зерно	Зерно с полупрозрачной восковидной поверхностью от желтовато-зеленого до темно-красновато-коричневого цвета, который наиболее типичен. Клетки волокнистые, разрушенные, как и поверхность. Зерна имеют прилипшую серебристую оболочку	Неравномерно обжариваются. Придают напитку различные оттенки вкуса — от фруктового до грубого		0,5
Зерно с рыжеватой серебристой оболочкой	Зерно по цвету подобно описанию в предыдущем пункте с красноватым оттенком. Структура клеток и поверхности нормальная	Незначительное влияние на вкус		0,2

Дефект	Характеристика	Влияние на качество обжаренных зерен, вкус и аромат напитка		КЗ
		В	С	
Дефекты, образующиеся при переработке кофейных плодов				
Зерно, поврежденное при пульпировании	Зерно, разбитое или разрезанное на стадии пульпирования и имеющее коричневые или черные пятна. Могут быть раздавленными	Влияние на вкус в зависимости от степени повреждения. Вкус от слегка гниlostного до зловонного	—	0,2 (для В) — (для С)
Обломки зерна	Часть размером менее половины зерна	Частично или полностью обугливаются при обжаривании. Оказывают незначительное влияние на вкус		0.1
Ломаное зерно	Часть зерна, разбитого при переработке, которая по размеру равна или более его половины	Неравномерно обжариваются. Ощущается недостаток кислоты в напитке	Незначительное влияние у зерен кофе Арабика. У зерен кофе Робуста неравномерное обжаривание. Незначительное влияние на вкус и аромат	0.2
Кислое зерно	Зерно, испорченное в результате избыточной ферментации, имеющее внутри слегка коричневатый красноватый цвет	Придают напитку кислый вкус, возможны и постоянные привкусы (луковый, картофельный)	Придают напитку кислый вкус, возможны и постоянные привкусы	0,5
Зерно с неприятным (зловонным) запахом	Зерно, имеющее очень резкий, неприятный запах в свежем размоле, может быть светло-коричневого, коричневого цвета или восковидным	Несвойственный вкус и гнилостный запах	—	Не допускается

Пятнистое зерно	Зерно, имеющее пятна зеленоватого, беловатого, а в ряде случаев желтоватого цвета	Несвойственные аромат и вкус	—	0,2 (для В) — (для С)
Зерно в пергаментной оболочке	Зерно, полностью или частично заключенное в сухую пергаментную оболочку (эндокарп)	То же	—	0,5 (для В) — (для С)
Сухой плод	Сухой плод с одним или несколькими зернами	»	Несвойственные «испорченные» аромат и вкус	1
Сморщенное зерно	Зерно сморщенное и легковесное	—	—	—
<i>Дефекты, образующиеся при хранении и транспортировании зерен кофе</i>				
Губчатое зерно	Зерно, по консистенции напоминающее пробковую кору, которая прогибается при нажатии ногтем, и имеющее, как правило, беловатый цвет	Обжаривание ускоряется, наблюдается тенденция к обугливанию. Слабый аромат, недостаток кислоты, пустой древесный вкус		0,2
Легкое белое зерно	Зерно белого цвета, очень легкое и имеющее значительно меньшую плотность, чем здоровое зерно	Несвойственные аромат и вкус		0,2
Белое зерно	Зерно с белой поверхностью	То же		0,2
Заплесневелое зерно	Зерно, частично или полностью пораженное плесенью, видимой невооруженным глазом	Затхлые запах и вкус		Не допускается

Дефект	Характеристика	Влияние на качество обжаренных зерен, вкус и аромат напитка		КЗ
		В	С	
Дефекты, образующиеся при хранении и транспортировании зерен кофе				
Зерно, поврежденное внутри или снаружи насекомыми	Зерно, поврежденное внутри или снаружи насекомыми	Несвойственные аромат и вкус		0,2
Зерно, поврежденное живыми или мертвыми насекомыми	Зерно имеет одно или несколько живых насекомых на любой стадии развития	То же		Не допускается
	Зерно имеет одно или несколько мертвых насекомых или их частей	»		0,2
Дефекты, зависящие от степени очистки (сепарации) зерен кофе				
Часть пергаментной оболочки	Часть высушенной пергаментной оболочки (эндокарпа)	Несвойственные аромат и вкус	—	0,3 (для В) — (для С)
Часть плодовой оболочки	Часть сухой внешней плодовой оболочки (перикарпа)	—	Несвойственные «испорченные» аромат и вкус	— (для В) 0,3 (для С)

Коэффициенты значимости установлены для оценки каждого вида дефектов по отношению к основному дефекту зеленого кофе — черному зерну, подсчета суммарного количества дефектов для определения качества кофе и его товарного сорта согласно требованиям действующего документа на зеленый кофе (ТУ 9198-054-00008064—95 «Кофе зеленый для промышленной переработки») или техническим условиям контракта на поставку импортного сырья.

Метод определения суммарного количества дефектных зерен заключается в механическом разборе пробы зеленого кофе в целях выделения зерен с дефектами и посторонних примесей с последующим подсчетом количества недоброкачественных зерен и посторонних примесей в штуках и пересчетом на основной дефект сырого кофе — черное зерно.

Навеску сырого кофе массой 300 г помещают ровным слоем на лист белой бумаги и при рассеянном дневном свете или люминесцентном освещении проводят механическую разборку навески. Зерна с дефектами каждого вида помещают в отдельные стаканчики. Если одно зерно имеет несколько дефектов, то его относят к тому дефекту, который имеет наибольший коэффициент значимости. Из этой же навески отделяют посторонние примеси.

Суммарное количество дефектных зерен вычисляют по формуле

$$X = \sum aK,$$

где a — количество зерен одного вида дефектов или посторонних примесей, шт.; K — коэффициент значимости соответствующих видов дефектов и посторонних примесей в пересчете на черное зерно.

Согласно проекту программы на среднесрочную (2002 — 2005 гг.) и долгосрочную перспективу (до 2010 г.) по актуализации действующего фонда государственных и межгосударственных стандартов по ТК 152 «Пищевые концентраты, чай, кофе и натуральные ароматизаторы и красители» оперативное внедрение прогрессивных международных стандартов для продвижения российских товаров на международный рынок, единый подход к оценке импортируемых и экспортируемых товаров предусматриваются за счет гармонизации стандартов на кофе и кофепродукты на методы контроля, а также термины и определения.

Разработка предложений для включения в проект программы предусматривает создание следующих стандартов на продукцию (общие требования) и методы контроля:

ГОСТ Р «Кофе и кофепродукты. Термины и определения». Гармонизация со стандартами ИСО 3509—1989 «Кофе и продукты

его переработки. Словарь терминов». В данном стандарте должны быть регламентированы все термины и определения, связанные с зеленым кофе, жареным кофе, растворимым кофе, процессами их производства, дефектами, видами»;

ГОСТ Р «Кофе натуральный растворимый. Определение массовой доли влаги при температуре 70 °С в условиях приведенного давления». Гармонизация со стандартом ИСО 3726—1983. Стандарт предусматривает получение достоверных данных при определении потери массы влаги при температуре 70 °С и пониженном давлении. Стандарт также принят Европейским сообществом производителей кофе;

ГОСТ Р «Кофе зеленый. Определение массовой доли влаги». Гармонизация со стандартом ИСО 11294—1994. Внедрение стандарта позволит ввести единые требования в оценке показателя влаги для продавца и покупателя при продаже и закупке зеленого кофе;

ГОСТ Р «Кофе зеленый. Отбор проб». Гармонизация со стандартом ИСО 4072;

ГОСТ Р «Кофе зеленый. Определение внешнего вида и запаха». Гармонизация со стандартом ИСО 4072;

ГОСТ Р «Кофе зеленый. Определение размеров зерен». Стандарт на метод контроля гармонизирован со стандартом ИСО 4150;

ГОСТ Р «Кофе зеленый. Определение зерен, поврежденных насекомыми». Гармонизация со стандартом ИСО 6667—1985;

ГОСТ Р «Кофе зеленый. Транспортирование и хранение». Гармонизация со стандартом ИСО 8455.

Глава 37. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА КОФЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Качество кофе натурального определяется по трем группам показателей: органолептическим, физико-химическим, безопасности.

Органолептические показатели кофе натурального — это внешний вид, вкус и аромат.

При характеристике внешнего вида для кофе жареного в зернах обращают внимание на однородность цвета обжаренных зерен. Для высшего сорта зерна должны быть равномерно обжаренные коричневого цвета разной интенсивности, для 1-го сорта допускается наличие 6 % зерен более темного или светло-коричневого цвета. Кофе молотый должен представлять собой порошок коричневого цвета с включением оболочек кофейных зерен.

Вкус и аромат кофе натурального высшего сорта должны быть хорошо выраженными, для 1-го сорта аромат может быть слабо-выраженный. Горьковатый, кисловатый вкус характерен для определенного ботанического сорта кофе и не является признаком

низкого качества. В кофе натуральном не допускаются посторонние запахи и привкусы (плесневелый, землистый и др.).

Физико-химические показатели качества кофе натурального — массовая доля влаги, массовая доля золы, нерастворимой в соляной кислоте, массовая доля экстрактивных веществ, массовая доля кофеина, массовая доля металлических примесей, посторонние примеси.

Кроме того, для кофе жареного молотого определяется крупность помола, для растворимого — полная растворимость в горячей и холодной воде. В растворимом кофе не допускаются нерастворимые осадки, которые могут возникнуть в результате нарушения технологии производства либо добавления молотого кофе или каких-либо других молотых добавок (цикорий, обжаренные зерновые культуры и др.).

Из *показателей безопасности* в кофе нормируется содержание токсичных элементов — свинца, мышьяка, кадмия, ртути, афлатоксина В1, радионуклидов — цезия-137 и стронция-90.

Для разрешения вопросов, связанных с установлением природы растительных объектов, в ходе исследования важное значение имеет характер самого объекта, поскольку он предопределяет метод анализа.

Порошкообразные продукты (в том числе кофе молотый) в силу большой размельченности могут быть исследованы исключительно микроскопическим методом с использованием микрохимических реакций. Однако обязательным начальным этапом экспертного исследования является осмотр поверхности анализируемого молотого кофе, т.е. макроскопический анализ.

При проведении макроскопического анализа необходимо руководствоваться нормативно-технической документацией (ГОСТ) на исследуемый продукт. Этот вид анализа предусматривает изучение внешнего вида продукта невооруженным глазом, под лупой или в поле зрения стереоскопического микроскопа типов МБС-2, МБС-9 в отраженном свете; измерение отдельных его частиц; органолептическую оценку (определение цвета, запаха, вкуса и аромата).

Микроскопический анализ основывается на знании анатомической структуры растений и заключается в том, чтобы в общей картине анатомического строения различных органов и тканей отыскать характерные диагностические признаки, по которым изучаемый объект можно отличить от аналогичных частей другого растения.

Микроскопический анализ кофе натурального молотого (с добавками и без них) требует специальной подготовки и техники приготовления препаратов — выбора включающей и просветляющей жидкости. При экспертизе кофе молотого необходимо применять обесцвечивающие и просветляющие средства, так как тем-

ный цвет содержимого жареных клеток и клеточных оболочек сильно затрудняет микроскопическое исследование.

С помощью микрохимических реакций устанавливают наличие в порошке кофе действующих веществ и различных включений, а также определяют различные части клетки, характер оболочки и т. д.

Изучение препаратов начинают при малом увеличении микроскопа, которое дает возможность ориентироваться в общем строении тканей и фрагментов. Затем переходят к детальному их изучению при большем увеличении, выявляя диагностические признаки того или иного сырья (внешний вид клеточных элементов и фрагментов тканей, характер клеточной оболочки, толщина, общий характер содержимого клетки, наличие или отсутствие алейроновых, крахмальных зерен и т. д.). Найдя фрагмент клетки или целую клетку, их относят к какой-либо ткани и по характеру последней судят об органе, из которого она извлечена. Только после этого решается вопрос о виде растения. Для определения вида растения (сырья) в препаратах требуется находить только характерные элементы и признаки, которые являются как бы индикаторами данного растения.

Характеристика методов исследования химических компонентов кофе

При экспертизе кофе и кофейных напитков необходимо проверять соответствие исследуемого продукта своему наименованию. Например, кофе натуральным жареным и растворимым может являться только продукт, получаемый из 100 % кофе натурального жареного или с добавлением не более 20 % цикория. Кофейный напиток — это продукт, получаемый при добавлении в кофе других ингредиентов (цикория более 20 %, злаковых — ячменя, ржи, овса и др., цикория вместе со злаковыми или иных компонентов).

Отметим также, что кофе жареный натуральный относится к группе пищевкусовых товаров. Основным веществом, обуславливающим физиологические свойства кофе, является алкалоид кофеин, содержание которого колеблется от 0,7 до 1,5 % в натуральном и не менее 2,8 % в растворимом кофе. В низкосортном кофе содержание кофеина больше, чем в высокосортном. «Кофейный» кофеин оказывает на организм человека более жесткое воздействие, чем «чайный», поскольку находится в свободном состоянии. В обжаренном кофе содержатся продукты карамелизации сахаров, которые обуславливают его темный цвет, свойственные вкус и аромат.

Горечь кофейного напитка обусловлена содержанием в кофе фенольных веществ. Основным компонентом среди них являются хлорогеновые кислоты, содержание которых достигает 4—8 %. Они придают кофе сладко-кислый и терпкий вкус. В кофе содержатся и

другие органические кислоты (до 30 видов). При чрезмерном употреблении кофе эти вещества раздражают слизистую оболочку желудка и кишечника.

Достаточно высокие цены на кофе, широкий ассортимент кофепродуктов и суррогатов наводят на мысль о фальсификации, связанной с пересортицей и недовложением кофе. Подобные факты фальсификации кофе отмечены в различных регионах страны, о чем свидетельствует, в частности, экспертная практика. Отсюда вытекает необходимость оценки качества готового продукта, т. е. определение полноты вложения кофе натурального, проведения дифференциации суррогатов, входящих в напитки, приготовленные из кофе натурального молотого.

Для анализа кофе в настоящее время применяют такие инструментальные методы, как фотометрия, УФ-спектроскопия, атомно-адсорбционная спектроскопия, газожидкостная хроматография, тонкослойная хроматография.

Определение кофеина методом жидкостной хроматографии. Хроматография — самый распространенный и универсальный метод анализа, когда необходимо определить содержание какого-либо вещества в смеси или исследовать состав смеси веществ. Методика включает качественное обнаружение кофеина, а также полуколичественную оценку его содержания. Для определения природы вкусового напитка из кофе натурального или суррогатов, вносимых в кофе, его испытывают на наличие кофеина.

Определение кофеина методом тонкослойной хроматографии. Является эффективным методом анализа сложных, многокомпонентных смесей и разделения их на отдельные компоненты. Метод имеет большие потенциальные возможности, прост в исполнении, высокоэффективен.

Определение кофепродуктов методом спектрального люминесцентного анализа. Сущность его заключается в сравнении спектрально-люминесцентных характеристик, главным образом спектров люминесценции и возбуждения люминесценции исследуемых кофепродуктов и их люминесцирующих компонентов, т. е. в использовании эффекта свечения биологически активных компонентов кофепродуктов. В различных соотношениях биологически активные вещества входят в состав как сырых, так и обжаренных зерен кофе, а также различных суррогатов, вносимых в кофе в целях его фальсификации. Спектральный люминесцентный анализ кофепродуктов дает возможность проводить идентификацию и количественное определение ряда люминесцирующих компонентов кофе и суррогатов без какой-либо предварительной подготовки исследуемой пробы.

Для определения кофеина в составе растворимых веществ, входящих в кофе, разработан ряд экспертных методик. Они включают качественное обнаружение кофеина, а также полуколичественную

оценку содержания кофеина с помощью тонкослойной хроматографии и фотометрическое определение его количества в кофейных напитках. Разработана методика применения газовой хроматографии при исследовании кофейных напитков по факту их фальсификации.

Предложен метод определения кофеина, основанный на гидролитическом окислении его смесью соляной кислоты и пероксида водорода в тетраметилпурпуровую кислоту, растворении и фотометрировании ее водных растворов.

Исследование кофе натурального молотого в целях установления факта фальсификации вызывает определенные трудности у экспертов пищевых лабораторий в связи с тем, что стандартные методы анализа кофепродуктов рассчитаны лишь на определение содержания экстрактивных веществ. Однако этот количественный показатель без учета качественных характеристик смеси суррогатов с кофе натуральным не всегда позволяет объективно выявить нарушения технологии приготовления. Поэтому для повышения надежности оценки качества кофе натурального молотого необходима комплексная методика, позволяющая проводить определение как суррогатов, так и специфических, характерных только для кофе компонентов.

Методика микроскопического анализа кофе натурального молотого и его суррогатов может быть использована экспертами при исследовании вещественных доказательств, изымаемых в малых количествах по различным уголовным делам.

Установление качественного и количественного компонентного состава не предусмотрено требованиями нормативно-технической документации. Это позволяет вводить в кофе натуральный молотый более дешевое растительное сырье, которое очень разнообразно и может быть представлено следующими группами: корнеплоды (цикорий, морковь и др.), орехоплодные (каштаны, желуди, какао-велла), ягоды (шиповник), хлебные злаки (ячмень, пшеница, рожь, овес), бобовые растения (горох).

ГОСТ 6805—97 «Кофе натуральный жареный. Общие технические условия»

Стандарт распространяется на натуральный жареный кофе в зернах и молотый без добавления или с добавлением обжаренного размолотого цикория, предназначенный для приготовления горячего напитка кофе, а также для реализации в торговой сети, системе общественного питания, для промышленной переработки и других целей.

Натуральный жареный кофе должен вырабатываться в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическим инструкциям и рецептурам. В зависимости от ботанических

видов, торговых наименований и качества применяемого сырья натуральный жареный кофе вырабатывают:

в зернах высшего и 1-го сортов;

молотый высшего, 1-го и 2-го сортов;

молотый кофе «по-турецки» высшего сорта;

молотый кофе с цикорием высшего, 1-го и 2-го сортов.

Натуральный жареный кофе в зернах высшего сорта вырабатывают из натуральных кофейных зерен высшего сорта ботанического вида Арабика одного из торговых наименований зеленого кофе: Индийский, Плантейшн, Колумбийский, Мексиканский, Никарагуанский, Перуанский, Эфиопский и других, равноценных им.

Натуральный жареный кофе в зернах 1-го сорта вырабатывают из натуральных кофейных зерен первого сорта ботанических видов Арабика или Робуста одного из торговых наименований зеленого кофе: Бразильский, Сантос, Вьетнамский Арабика, Индийский Арабика Черри, Индийский Робуста Черри и других, равноценных им.

Натуральный жареный молотый кофе высшего сорта вырабатывают из натуральных кофейных зерен высшего сорта ботанического вида Арабика одного из торговых наименований зеленого кофе: Индийский, Плантейшн, Колумбийский, Мексиканский, Никарагуанский, Перуанский, Эфиопский и других, равноценных им, или из их смеси.

Натуральный жареный молотый кофе 1-го сорта вырабатывают из натуральных кофейных зерен первого сорта ботанических видов Арабика или Робуста одного из торговых наименований зеленого кофе: Бразильский, Сантос, Вьетнамский Арабика, Индийский Арабика Черри, Индийский Робуста Черри и других, равноценных им, или из их смеси.

Натуральный жареный молотый кофе 2-го сорта вырабатывают из натуральных кофейных зерен второго сорта ботанического вида Робуста одного из торговых наименований зеленого кофе: Ангольский, Вьетнамский, Мадагаскарский, Индийский, Индонезийский, Лаосский, Танзанийский и других, равноценных им, или из их смеси.

Натуральный жареный молотый кофе «по-турецки» вырабатывают из натуральных кофейных зерен высшего сорта ботанического вида Арабика одного из торговых наименований зеленого кофе: Индийский, Плантейшн, Колумбийский, Мексиканский, Никарагуанский, Перуанский, Эфиопский и других, равноценных им, или из их смеси.

Натуральный жареный молотый кофе с цикорием высшего сорта вырабатывают из натурального жареного кофе молотого высшего сорта — не менее 60 %, натурального жареного молотого кофе 1-го сорта — не более 20 % и цикория — не более 20 %.

Натуральный жареный молотый кофе с цикорием 1-го сорта вырабатывают из натурального жареного молотого кофе первого сорта — не менее 80 % и цикория — не более 20 %.

Натуральный жареный молотый кофе с цикорием 2-го сорта вырабатывают из натурального жареного молотого кофе 2-го сорта — не менее 80% и цикория — не более 20 %.

Физико-химические показатели. По физико-химическим показателям натуральный жареный кофе должен соответствовать определенным нормам (табл. 52).

Определение органолептических показателей. Метод заключается в оценке внешнего вида, цвета, аромата и вкуса, определении массовой доли ломаных зерен и их обломков.

Внешний вид определяют визуально при ярком дневном свете или люминесцентном освещении в части объединенной пробы продукта, помещенной на лист белой бумаги ровным слоем.

Таблица 52

Физико-химические показатели натурального жареного кофе

Показатель	Норма для кофе		Метод анализа по ГОСТу
	в зернах, молотого, молотого «по-турецки»	молотого с цикорием	
Массовая доля влаги, %, не более:			15113.4—77
при выпуске с производства	4	4	
в течение срока хранения	7	7	
Массовая доля золы, %, не более	5	5,5	15113.8—77
В том числе нерастворимой в соляной кислоте, %, не более	0,2	0,3	15113.8—77
Массовая доля экстрактивных веществ, %	20—30	30—40	6805—97
Массовая доля кофеина, %, не менее	0,7	0,6	6805—97
Массовая доля кофе, проходящего через сито из проволоочной тканой сетки № 095, %, не менее:			
для кофе молотого и молотого с цикорием	90	90	6805—97
для кофе «по-турецки»	98,5	—	6805—97
Массовая доля металлических примесей (частиц размером не более 0,3 мм в наибольшем линейном измерении), %, не более	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	15113.2—77
Посторонние примеси и вредители	Не допускаются	Не допускаются	15113.2—77

Вкус и аромат определяют органолептически. Аромат определяют в сухом продукте и экстракте, вкус — только в экстракте. Для приготовления экстракта навеску кофе массой 10,0 г помещают в фарфоровый или стеклянный стакан, заливают 200 см³ горячей воды и доводят до кипения на плитке или газовой горелке при постоянном перемешивании. Стакан закрывают крышкой, затем снимают с огня; экстракт отстаивают, сливают с осадка и используют для проведения анализа.

Для определения массовой доли ломаных зерен и обломков зерна берут навеску кофе массой 100,0 г и помещают ровным слоем на листе белой бумаги. При ярком дневном свете или люминесцентном освещении проводят ручную разборку навески, отбирая ломаные зерна и обломки зерна, которые затем взвешивают. Результат взвешивания записывают с точностью до первого десятичного знака.

Массовую долю ломаных зерен и обломков зерна вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1}{m} 100,$$

где *m*₁ — масса ломаных зерен и обломков зерна, г; *m* — масса навески кофе, г.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 2,5 % при доверительной вероятности *P* = 0,95. Результат округляют до первого десятичного знака.

Метод определения массовой доли экстрактивных веществ. Основан на извлечении экстрактивных веществ из навески анализируемого кофе кипячением с водой. Массу извлеченных экстрактивных веществ после выпаривания воды определяют взвешиванием.

Навеску кофе массой 10 г помещают в стакан, заливают 100—150 см³ кипящей дистиллированной воды и кипятят 5 мин. Содержимое стакана сливают через воронку в мерную колбу. Частицы кофе, приставшие к стенкам стакана, переносят в колбу при помощи дистиллированной воды и стеклянной палочки с резиновым наконечником.

Мерную колбу вместе с содержимым охлаждают до 20 °С и доливают дистиллированной водой до метки, затем содержимое колбы взбалтывают и отстаивают 2—3 мин. После отстаивания часть жидкости (75—100 см³) фильтруют дважды через складчатый фильтр в сухую колбу. Полученный экстракт используют для анализа.

25 см³ экстракта переносят пипеткой в выпарительную чашку и выпаривают на водяной бане. Полученный остаток высушивают в сушильном шкафу при температуре 90—95 °С в течение 2,5 ч и после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака.

Массовую долю экстрактивных веществ (% в пересчете на сухое вещество) вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_2 V \cdot 100}{m V_1 (1 - 0,01W)},$$

где m_2 — масса сухого остатка, г; V — объем экстракта в мерной колбе, см^3 ; V_1 — объем высушиваемого экстракта, см^3 ; W — массовая доля влаги анализируемой навески кофе, %.

При постоянных значениях объема экстракта в мерной колбе (200 см^3), массы навески кофе (10 г) и объема высушиваемого экстракта (25 см^3) эта формула упрощается:

$$X_2 = \frac{80m_2}{1 - 0,01W}.$$

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемое абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 0,7 % при доверительной вероятности $P = 0,95$. Результат вычислений округляют до первого десятичного знака. Расхождение между результатами определений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать 1,2 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Фотометрический метод определения массовой доли кофеина. Основан на гидролитическом окислении кофеина в тетраметилпурпуровую кислоту (ТМПК) и последующем фотометрическом измерении интенсивности окраски ее раствора. Метод применим при содержании кофеина в растворе от 10 до 30 мкг/см^3 .

Навеску массой 2 г помещают в стакан, заливают 100 см^3 кипящей дистиллированной воды и кипятят 5 мин. Полученную суспензию охлаждают до $18-20^\circ\text{C}$, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доливают дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы взбалтывают и отстаивают 2—3 мин, затем фильтруют. Полученный фильтрат используют для анализа.

В делительную воронку вместимостью 25 см^3 последовательно вносят $10-15 \text{ см}^3$ хлороформа, 2 см^3 фильтрата и $0,5 \text{ см}^3$ раствора гидроксида калия. Закрывают воронку притертой пробкой и проводят экстракцию, осторожно многократно переворачивая содержимое воронки в течение 1 мин. После расслаивания системы нижний, хлороформный слой осторожно переносят в выпарительную чашку. Хлороформ отгоняют на водяной бане досуха.

К сухому остатку, содержащему кофеин, прибавляют последовательно $1,0 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты, смывая остаток на дно чашки, и $0,2 \text{ см}^3$ раствора пероксида водорода. Содержимое

чашки перемешивают вращательным движением, выдерживают 20 мин при комнатной температуре, затем нагревают на кипящей водяной бане до получения сухого окрашенного остатка ТМПК.

Для приготовления водного раствора ТМПК к сухому остатку, охлажденному до комнатной температуры, в чашку приливают $5-10 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и оставляют до его полного растворения. Полученный раствор пурпурного цвета количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят объем раствора до метки.

Оптическую плотность полученного раствора определяют на колориметре, используя кюветы толщиной поглощающего слоя 3 см при длине волны 540 нм. Оптическая плотность исследуемого раствора не изменяется в течение 20 мин.

Массовую долю кофеина (в пересчете на сухое вещество) вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{1,03cV_{\text{ф}}V}{10^6V_3m} \frac{100 \cdot 100}{100 - W},$$

где 1,03 — коэффициент, учитывающий полноту извлечения кофеина хлороформом на первом этапе экстракции; $c = 60D$ — концентрация кофеина в фотометрируемом растворе, мкг/см^3 (60 — коэффициент пропорциональной зависимости оптической плотности раствора кофеина от его концентрации в растворе; D — оптическая плотность анализируемого раствора ТМПК); $V_{\text{ф}} = 25$ — объем фотометрируемого раствора ТМПК, полученный в результате гидролитического окисления кофеина, см^3 ; $V = 100$ — объем раствора кофе для анализа, см^3 ; 10^6 — коэффициент перевода 1 мкг в 1 г; V_3 — объем раствора кофе, используемый для экстракции, см^3 ; m — масса навески кофе, г; W — массовая доля влаги анализируемой навески кофе, %.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 0,1 % при доверительной вероятности $P = 0,95$. Вычисления проводят до второго десятичного знака с последующим округлением до первого.

Расхождение между результатами определений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать 0,2 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Метод определения крупности помола. На сито с глухим дном ставят сито из проволоочной тканой сетки № 095, на которое насыпают навеску молотого кофе массой 100 г и закрывают крышкой. Сито укрепляют на платформе рассева и просеивают кофе в течение 8 мин (допускается ручное просеивание). Затем просеивание прекращают, слегка постукивают по ободу сита и продолжа-

ют просеивать еще 2 мин. Массу кофе, прошедшего через сито, определяют взвешиванием.

Массовую долю молотого кофе, прошедшего через сито из проволочной тканой сетки № 095, вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{m_3}{m} 100,$$

где m_3 — масса кофе, прошедшего через сито № 095, г; m — масса навески кофе, г.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 2,5 % при доверительной вероятности $P = 0,95$. Результат вычислений округляют до первого десятичного знака.

Расхождение между результатами определений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать 3 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

ГОСТ 29148—97 «Кофе натуральный растворимый. Технические условия»

Стандарт распространяется на натуральный растворимый кофе, представляющий собой высушенный до порошкообразного состояния экстракт натурального жареного кофе, предназначенный для быстрого приготовления горячих и холодных напитков, а также для реализации в торговой сети, системе общественного питания, для промышленной переработки и других целей.

Натуральный растворимый кофе должен разрабатываться в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологической инструкции и рецептурам.

Требования по органолептическим показателям к натуральному растворимому кофе приведены ниже (все показатели определяются по ГОСТ 29148—97):

Внешний вид	Порошкообразный
Цвет	Коричневый, однородный по интенсивности
Вкус и аромат	Выраженные, с различными оттенками, свойственными данному продукту. Не допускаются посторонние привкус и запах

По физико-химическим показателям натуральный растворимый кофе должен соответствовать нормам, приведенным в табл. 53.

Определение органолептических показателей. Метод заключается в оценке внешнего вида, цвета, вкуса и аромата. Вначале определяют внешний вид и цвет, затем аромат и вкус.

Внешний вид и цвет определяют визуально при ярком рассеянном дневном свете или люминесцентном освещении в части объе-

Физико-химические показатели натурального растворимого кофе

Показатель	Норма	Метод анализа по ГОСТу
Массовая доля влаги, %, не более:		
при выпуске с производства	4	15113.4—77
в течение срока хранения	6	15113.4—77
Массовая доля кофеина (в пересчете на сухое вещество), %, не менее	2,3	29148—97
Массовая доля золы (в пересчете на сухое вещество), %, не менее	6	15113.8—77
рН (напитка), не менее	4,7	29148—97
Полная растворимость, мин, не более:		
в горячей воде (96—98 °С)	0,5	29148—97
в холодной воде (18—20 °С)	3	29148—97
Массовая доля металломагнитных примесей (частиц размером не более 0,3 мм в наибольшем линейном измерении), %, не более	$3 \cdot 10^{-4}$	15113.2—77
Посторонние примеси	Не допускаются	15113.2—77

диненной пробы продукта, помещенной на лист белой бумаги ровным слоем.

Аромат определяют в сухом продукте и напитке.

Вкус определяют только в напитке, для приготовления которого навеску кофе массой 2,5 г помещают в фарфоровый, стеклянный стакан или цилиндр вместимостью 250 см³ и растворяют при помешивании в 150 см³ горячей кипяченой воды 96—98 °С.

Метод определения растворимости. Заключается в определении продолжительности растворения навески кофе в горячей и холодной воде. Навеску кофе массой 2,5 г помещают в стеклянный стакан и растворяют при помешивании в 150 см³ горячей (96—98 °С) или холодной (18—20 °С) воды. Продолжительность растворения кофе регистрируют по секундомеру.

Фотометрический метод определения массовой доли кофеина. Описан ранее при рассмотрении ГОСТ 6805—97 «Кофе натуральный жареный. Общие технические условия».

Метод определения рН. Основан на измерении разности потенциалов между двумя электродами (измерительным и электродом сравнения), погруженными в исследуемую среду. Подготовку к анализу начинают с калибровки рН-метра по соответствующим буферным растворам согласно инструкции по эксплуатации прибора. Для калибровки рН-метров разных марок используют буферные растворы с разными значениями рН. Перед каждым проведе-

нием анализа электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

Навеску кофе массой 2,50 г помещают в стакан и наливают 150 см³ дистиллированной воды. Тщательно перемешивают, отбирают около 50 см³ раствора в стакан для титрования, погружают в него электроды, которые не должны касаться стенок и дна стакана. После того как показания прибора примут установившееся значение, отсчитывают рН по шкале прибора. В промежутках между измерениями электроды погружают в стакан с дистиллированной водой.

Проводят два параллельных измерения рН. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение их результатов с округлением до первого десятичного знака. Абсолютное расхождение между измерениями не должно превышать 0,1 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Расхождение между результатами определений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать 0,15 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неуклонный рост спроса населения страны на высококачественные пищевкусовые продукты, рациональное использование сырья, снижение вредного воздействия некоторых компонентов на организм человека (никотина, кофеина, теобромона и др.) диктуют необходимость тщательного изучения не только химического состава продуктов, но и прогнозирования биохимических и химических трансформаций ингредиентов в процессе потребления. Повышение требований к качеству таких продуктов, развитие и прогресс технологии обработки сырья немыслимы без углубления представлений о сути ферментационных процессов, влияния на них технологических факторов, условий хранения и сушки.

Изучение учебного курса по химии субтропических и пищевкусовых продуктов позволяет перейти к усвоению биотехнологических способов переработки табака, чая и кофе, а также к изучению основного курса по специальности 270600 «Технология субтропических и пищевкусовых продуктов».

В последнее время наряду с субъективными методами оценки качества чая, кофе и курительных изделий все больший объем занимают инструментальные методы анализа. В связи с участием иностранных фирм и компаний в переработке субтропического и пищевкусового сырья появилась возможность оснастить предприятия отрасли современными приборами и аппаратами для экспресс-анализа качества сырья и полуфабрикатов.

Углубленный химический анализ субтропических и пищевкусовых продуктов, как отечественных, так и импортных, осуществляется в аккредитованных испытательных центрах и лабораториях в целях сертификации. При этом осуществляется контроль качества и показателей безопасности сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов.

Таким образом, оценка качества субтропических и пищевкусовых продуктов с помощью химических методов исследования представляет несомненный интерес не только для студентов вузов пищевого профиля, но и для специалистов перерабатывающих отраслей агропромышленного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лазарев С. В., Круглый Л. А., Владимиров С. В. Экспертное исследование кофе натурального молотого с целью установления фальсификации: Методические рекомендации. — ЭКЦ МВД России, 1992. — 56 с.

Марков Н. И., Маслова А. В. Основы технологии производства и товароведения вкусовых товаров. — Горький: Горьковская высшая школа МВД СССР, 1981. — 76 с.

Машковцев М. Ф. Химия табака. — М.: Пищевая промышленность, 1971. — 217 с.

Мохначёв И. Г., Загоруйко М. Г. Химия и ферментация табака. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. — 248 с.

Нахмедов Ф. Г. Технология кофепродуктов. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. — 183 с.

Пруидзе Г. Н. Окислительно-восстановительные ферменты чайного растения и их роль в биотехнологии. — Тбилиси: Мецниереба, 1987. — 186 с.

Скурихин И. М., Нечаев А. П. Все о пище с точки зрения химика. — М.: Высшая школа, 1991. — 288 с.

Татарченко И. И. Сертификация табака, чая и кофе. — Краснодар: ВНИИССагропродукт, 2001. — 160 с.

Татарченко И. И. Экспертиза качества зеленого кофе. Методическое руководство МВШЭ. МР-015—2003. — М.: Автономная некоммерческая организация «Московская высшая школа экспертизы», 2003. — 97 с.

Татарченко И. И. Экспертиза качества сигарет. Методическое руководство МВШЭ. МР-014—2002. — М.: Автономная некоммерческая организация «Московская высшая школа экспертизы», 2002. — 93 с.

Татарченко И. И., Давиденко Л. И., Касьянов Г. И. Сертификация систем качества пищевых производств. Физико-химические основы отрасли. — Краснодар: Экоинвест, 2002. — 146 с.

Цоциашвили И. И., Бокучава М. А. Химия и технология чая. — М.: Агропромиздат, 1989. — 391 с.

Эйхенбаум И. Г., Коротнина Л. Г., Борисова В. В. Комплексное криминалистическое исследование кофе, какао, хны, басмы, перца. — М.: ВНИИСЭ, 1982. — 19 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-------------------	---

Раздел I. ХИМИЯ ТАБАКА

Глава 1. Алкалоиды	5
Никотин	6
Алкалоиды, сопутствующие никотину	12
Методы определения алкалоидов в табаке	14
Содержание никотина в табачном сырье	16
Образование алкалоидов и их роль в табачном растении	17
Глава 2. Азотсодержащие вещества неалкалоидной природы	18
Аммиак	19
Амины	20
Аминокислоты	21
Нитраты	21
Белковоподобные вещества	21
Пигменты	25
Глава 3. Углеводы	27
Водорастворимые углеводы	27
Полисахариды	30
Глава 4. Органические кислоты	36
Летучие жирные кислоты	36
Высшие жирные кислоты	38
Ди- и трикарбоновые кислоты	39
Альдегидо- и кетокислоты	42
Глава 5. Полифенолы	43
Оксибензойные соединения	44
Фенилпропаноиды	45
Флавоноиды	49
Глава 6. Эфирные масла и смолы	51
Эфирные масла	51
Смолы	54
Глава 7. Минеральные и другие вещества	61
Минеральные вещества	61
Лигнин	66
Пигменты	68
Глава 8. Химический состав сигарного табака, махорки, семян и стебля	71
Сигарный табак	71
Махорка	72

Семена табака и махорки	76
Стебли табака и махорки	77
Глава 9. Процесс сгорания табака	79
Образование дыма при сгорании	79
Физико-химические свойства табачного дыма	83
Струи табачного дыма	85
Глава 10. Химический состав табачного дыма	87
Алкалоиды и другие азотистые вещества	88
Углеводороды	91
Карбонильные соединения	95
Кислоты	96
Фенолы	97
Спирты	97
Серосодержащие вещества	97
Сложные эфиры	98
Металлы	98
Другие соединения	99
Химический состав побочной струи	99
Глава 11. Источники образования компонентов табачного дыма	100
Глава 12. Действие компонентов табачного дыма на организм человека	108
Органолептические свойства компонентов табачного дыма	108
Токсические свойства компонентов табачного дыма	109
Глава 13. Основы регулирования состава табачного дыма	115
Индивидуальные привычки курильщиков	116
Влияние на состав дыма свойств табака	118
Влияние на состав дыма технологических свойств курительных изделий	121
Влияние на состав дыма фильтрующих материалов	122
Влияние на состав дыма свойств сигаретной бумаги	128
Глава 14. Оценка качества и показатели безопасности табака	131
Определение курительных свойств по химическому составу табачного дыма	133
Дегустационная оценка	135
Оценка качества табака по относительным показателям	137
Показатели безопасности табака	138

Раздел II. ХИМИЯ ЧАЯ

Глава 15. Вода и сухие вещества. Экстрактивные вещества	139
Вода	139
Сухие вещества	141
Экстрактивные вещества	141
Глава 16. Алкалоиды	142
Глава 17. Фенольные соединения	149
Общая характеристика и методы выделения	149
Классификация фенольных соединений	154

Глава 18. Углеводы	158
Водорастворимые углеводы	159
Полисахариды	160
Глава 19. Азотсодержащие вещества неалкалоидной природы	163
Белки	163
Аминокислоты	164
Амиды	165
Глава 20. Гликозиды и пигменты	166
Гликозиды	166
Пигменты	167
Глава 21. Органические кислоты	168
Глава 22. Минеральные вещества	169
Глава 23. Эфирные масла, альдегиды и смолы	171
Фракции эфирного масла	172
Выделение эфирного масла	174
Роль эфирного масла в формировании аромата чая	174
Смолистые вещества	176
Глава 24. Витамины	177
Витамин С	177
Витамины группы В	178
Глава 25. Ферменты	180
Фенолоксидаза	181
Пероксидаза	182
Каталаза	182
Гидролазы	182
Глава 26. Показатели качества чая	184
Внешний вид чая	185
Цвет настоя	185
Вкус чая	186
Аромат чая	187
Цвет разваренного листа	188
Глава 27. Методы исследования чая	189
Правила приемки и методы анализа (по ГОСТ 1936—85) ...	191
Метод определения содержания танина и кофеина (по ГОСТ 19885—74)	194
Метод приготовления измельченной пробы и определения сухих веществ (по ГОСТ 28550—90)	196
Метод определения водорастворимых экстрактивных веществ (по ГОСТ 28551—90)	197
Методы определения общей, водонерастворимой и водорастворимой золы (по ГОСТ 28552—90)	198
Метод определения сырой клетчатки (по ГОСТ 28553—90)	199

Раздел III. ХИМИЯ КОФЕ

Глава 28. Вода и экстрактивные вещества	202
Вода	202
Экстрактивные вещества	202

Глава 29. Алкалоиды	203
Кофеин	203
Тригонеллин	204
Теобромин	204
Теofilлин	204
Методы определения алкалоидов кофе	205
Глава 30. Фенольные соединения	206
Хлорогеновые кислоты	207
Таннин	208
Глава 31. Углеводы	209
Глава 32. Белковые вещества и липиды	211
Белковые вещества	211
Липиды	212
Глава 33. Органические кислоты и минеральные вещества	215
Глава 34. Эфирные масла, витамины и ферменты	216
Методы исследования эфирного масла кофе	216
Изменение состава эфирного масла при обработке кофе	219
Витамины и ферменты	221
Глава 35. Микотоксины	221
Глава 36. Требования, предъявляемые к зеленым (сырым) зернам кофе	222
Порядок подготовки образцов кофе для определения органолепти-ческих показателей (ГОСТ Р 51449—99).	223
Основные дефекты зерен (ГОСТ Р 51450—99)	225
Глава 37. Показатели качества кофе и методы исследования	232
Характеристика методов исследования химических компонентов кофе	234
ГОСТ 6805—97 «Кофе натуральный жареный. Общие технические условия»	236
ГОСТ 29148—97 «Кофе натуральный растворимый. Технические условия».	242
Заключение	245
Список литературы	246

**ХИМИЯ
СУБТРОПИЧЕСКИХ
И ПИЩЕВКУСОВЫХ
ПРОДУКТОВ**

ISBN 5-7695-1226-1



9 785769 512261

