

BARBARA CHOJNICKA

OZNACZANIE IŁOŚCI ŚLADOWYCH TRÓJETYLENOCZTEROAMINY W MLEKU

Z Zakładu Badania Żywności i Przedm. Użytku PZH
Kierownik: prof. dr M. Nikonorow

Zastosowano opracowaną uprzednio metodę oznaczania trójetylenoczteteroaminy [1] do oznaczania jej ilości śladowych w mleku.

Podobnie jak wszystkie przedmioty użytku z tworzyw sztucznych, każdy wyrób z utwardzonej żywicy epoksydowej zanim zostanie dopuszczony do zastosowania w przemyśle spożywczym, winien być poddany dokładnemu badaniu w kierunku ewentualnej migracji składników tworzywa do żywności lub modelowego płynu ekstrakcyjnego. Najwłaściwsza metoda kontroli migracji powinna uwzględniać przeznaczenie urządzenia przemysłowego i ten artykuł spożywczy, z którym ono będzie w kontakcie. W związku z próbami stosowania elementów z utwardzonej żywicy epoksydowej do przepływomierzy do mleka, zaistniała konieczność zbadania możliwości oznaczenia trójetylenoczteteroaminy w mleku.

Celem pracy była próba wykorzystania metod uprzednio opracowanych: nefelometrycznej z kwasem fosforowolframowym [2] i kolorymetrycznej z nitroprusydkiem sodowym w obecności aldehydu octowego [1].

Praca ta objęła:

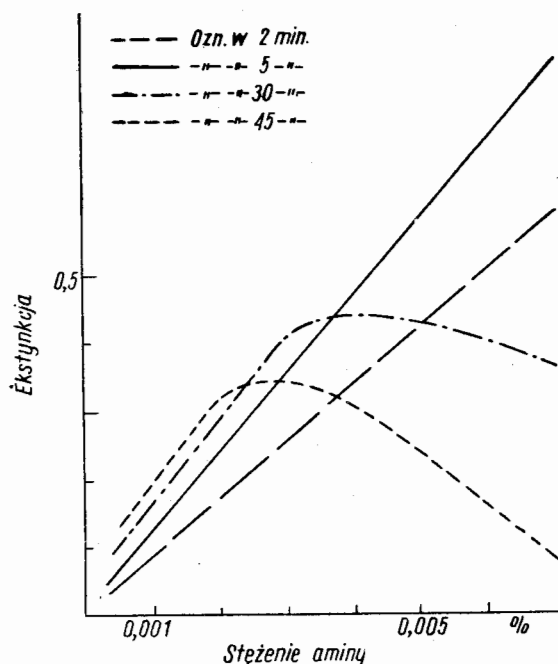
1. — przygotowanie mleka w postaci klarownej po usunięciu białek, co było konieczne ze względu na stosowane metody.
2. — dodanie do mleka znanych ilości aminy i próby jej oznaczenia.
3. — oznaczenie ewentualnej obecności aminy w mleku stykającym się z utwardzoną żywicą epoksydową, której sposób otrzymywania i składniki były znane.

Odbiałczenie mleka przeprowadzono za pomocą roztworów kwasu trójchlorooctowego o różnych stężeniach. Optymalne stężenie kwasu trójchlorooctowego ustalono na 20%, a dodawaną jego ilość na 1 ml na każde 10 ml mleka. Próbkę mleka podgrzewano do wrzenia, studzono i odsączano. Przezroczysty przesącz zobojętniony bezwodnym węglanem sodowym *in substantia* do pH 5, służył do prób z kwasem fosforowolframowym [2].

Stwierdzono, że kwas fosforowolframowy daje niewielki osad nawet w przesączu mleka bez aminy, po odbiałczeniu w wyżej opisany sposób, tracając prawdopodobnie pewne frakcje białka. Dodatkowe próby z przesączem mleka odbiałczonym jak wyżej za pomocą kwasu trójchlorooctowego i zalkalizowanym bezwodnym węglanem sodowym *in substantia* do pH 9 dały klarowny przesącz. Umożliwiło to dalsze próby jedynie z zastosowaniem metody kalorymetrycznej.

W tym celu przygotowano krzywą wzorcową w ten sposób, że do mleka dodano aminę w ilościach od 0,001 do 0,007% i oznaczono w sposób podany uprzednio [1]. Zaobserwowano, że zabarwienie kompleksu aminy z nitroprusydkiem

sodowym, które początkowo ma barwę zbliżoną do barwy uzyskiwanej w ekstrakcie etanolowo-kwasowym po godzinie zmienia się na ciemnobrunatne, podobnie zresztą jak ślepa próba, i w tym czasie w opisanych warunkach nie można oznaczyć aminy w mleku. Przebądano zatem różne stężenia aminy w mleku, oznaczając ekstynkcję w różnych odstępach czasu, mierzonych od momentu dodania nitroprusydku sodowego. Uzyskano w ten sposób szereg krzywych, których przebieg uwidocznił się na ryc. 1. Wynika stąd, że krzywe dla dwóch i pięciu



Ryc. 1. Krzywe wzorcowe oznaczane w różnych odstępach czasu od momentu dodania odczynnika

minut odpowiadają prawu Lamberta-Beera, natomiast krzywe, dla których odczyty wykonano w 30 i 45 minucie nie wykazują proporcjonalności między ekstynkcją i stężeniem. Ponadto krzywa wykonana w piątej minucie jest nachylona do osi odciętych pod większym kątem, a zatem daje dokładniejsze wyniki.

Na podstawie tej krzywej obliczono zawartość aminy w dwóch seriach prób po 0,003% i 0,005%, celem określenia stopnia odzyskiwalności. Zebrane w tabeli I wyniki wykazują dość duże odchylenia od wartości teoretycznej, co obrazuje wartość standardu, obliczonego dla odchyłeń, wyrażonych w procentach. Wartość ta wynosi $\pm 15\%$. Metodę tę jednak można zalecić do wykonywania rutynowych analiz kontrolnych zawartości trójetylenoczweroaminy w mleku, zwłaszcza, że przy tego rodzaju śladowych ilościach, jakie mogłyby się ewentualnie znajdować w tym produkcie wystarczy podać rząd wielkości jako orientację w poziomie zawartości aminy.

Jako trzeci etap pracy oznaczano aminę w mleku, będącym w kontakcie z utwardzoną żywicą epoksydową. W praktyce badane tworzywo używane jest do wyrobu bębnow dla przepływomierzy dla mleka, gdzie mleko styka się z bębniem w ciągu kilku sekund. Warunki doświadczenia zostały jednak silnie zastrzeżone zarówno pod względem ilości mleka przypadającego na jednostkę powierzchni tworzywa, jak i czasu kontaktu mleka z tworzywem, w stosunku do warunków zastosowania bębnow w zakładach mleczarskich.

W doświadczeniu użyto płytki z utwardzonej żywicy epoksydowej, otrzymane z wytwórní produkującej omawiane bębny. Płytki te zalano mlekiem w ilości 1 ml na 1 cm² powierzchni i pozostawiono na okres 6 godzin, wstrząsając całość co godzinę przez 5 min. Z tak przygotowanych roztworów pobrano 10 próbek

Tabela I
* Wyniki oznaczania trójetylenocztteroaminy w mleku

Lp.	Stężenie teoretyczne %	Stężenie otrzymane %	Różnica %	Błąd odzysku obliczony jako standard *
1	0,0030	0,0029	3,3	s = 14,5%
2	"	0,0033	10	
3	"	0,0033	10	
4	"	0,0034	13,3	
5	"	0,0034	13,3	
6	"	0,0034	13,3	
7	"	0,0035	16	
8	"	0,0035	16	
9	"	0,0035	16	
10	"	0,0036	20	
11	0,0050	0,0048	4	s = 15%
12	"	0,0050	0	
13	"	0,0052	4	
14	"	0,0052	4	
15	"	0,0055	10	
16	"	0,0055	10	
17	"	0,0060	20	
18	"	0,0060	20	
19	"	0,0063	26	

* Podane w tabeli s = odchylenie standardowe zostało wyrażone w procentach

i obliczone wg wzoru:
$$s = \sqrt{\frac{\sum (\text{różnice wyraż. w } \%)^2}{n - 1}}$$

mleka po 9 ml do odpowiednich naczynek pojemności 10 ml i oznaczono w nich zawartość trójetylenocztteroaminy omawianą metodą kolorymetryczną. W każdym przypadku otrzymano wynik ujemny.

WNIOSKI

Metoda kolorymetryczna z nitroprusydkiem sodowym w obecności aldehydu octowego może znaleźć zastosowanie do oznaczeń trójetylenocztteroaminy w mleku. Daje ona wyraźną czytelność reakcji na aminę w odbiałczonym mleku i umożliwia oznaczenie aminy już w stężeniu 0,001%. Wyrażony w procentach i przyjęty jako miara odzysku standard wynosi $\pm 15\%$. Taka dokładność jest wystarczająca do analiz kontroli migracji trójetylenocztteroaminy z utwardzonej żywicy epoksydowej do mleka.

W mleku pozostającym w kilkugodzinnym kontakcie z utwardzoną żywicą epoksydową o znanym składzie nie wykryto trójetylenocztteroaminy metodą kolorymetryczną, co pozwala stwierdzić, że w omawianych warunkach nie ma w mleku tego utwardzacza w ilościach ponad 0,001%.

Б. Хойницка

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ТРИЭТИЛЕНТЕТРААМИНА В МОЛОКЕ

Содержание

Применяя предварительно разработанный колориметрический метод и нитропруссидом натрия в присутствии уксусного альдегида определяли триэтилен-тетраамин в молоке, получая результаты с ошибкой $\pm 15\%$ относительно амина добавляемого в экспериментальных целях. Но в молоке, которое оставалось в соприкосновении с отвержденной эпоксидовой смолой утврждителя не обнаружено.

B. Chojnicka

DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF TRIETHYLENETETRAMINE IN MILK

Summary

Using previously elaborated colorimetric method with sodium nitrocyanide in presence of acetic aldehyde the determination of triethylenetetramine content in milk were performed. Results were obtained with $\pm 15\%$ error, measured when pure amine was added to the experimental samples of milk. No hardening substances were detected in milk, remaining in contact with epoxide resin.

PIŚMIENNICTWO

1. Chojnicka B.: Roczniki PZH, 1965, XVI, 477. — 2. Zająski J., Chojnicka B.: Roczniki PZH, 1965, XVI, 171.

Warszawa 4.V.1965 r.