

Витамин А и каротин в молоке

Из кафедры гигиены Днепропетровского института усовершенствования врачей

Витамин А и его провитамин—каротин играют огромную роль в нормальном развитии организма человека и животного, особенно в раннем возрасте. Между тем вопрос об их содержании в молоке почти не нашел отражения в отечественной литературе. За рубежом также весьма мало материалов по данному вопросу. Еще более скудными сведениями мы располагаем о содержании витамина А в сухом молоке. Наличие этого пробела в наших знаниях побудило нас заняться изучением А-витаминности молока — натурального, рыночного и сухого, вырабатываемого нашими заводами.

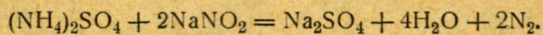
Для количественного определения содержания витамина А и каротина мы воспользовались хорошо разработанной в последнее время химической методикой. Она отличается достаточной точностью, доступностью и быстротой по сравнению с биологическими методами, дающими по Моргану ошибку до $\pm 40\%$ и не позволяющими определять раздельно каротин и витамин А.

Принцип определения каротина и витамина А заключается в омылении исследуемого материала, выделении неомыляемой фракции и колориметрировании. Содержание каротина определяют по интенсивности его желтой окраски, сравнивая ее со стандартом, чаще всего из двуххромовокислого калия. С помощью реакции Карр-Прайса находят суммарное количество каротина и витамина А, а затем уже вычисляют содержание каждого из них в отдельности.

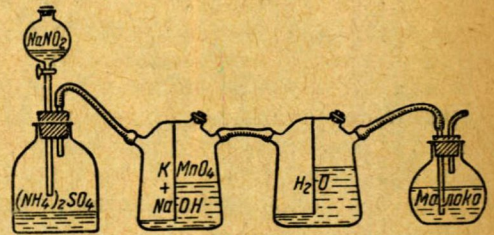
При исследовании молока применяют два способа омыления. Некоторые авторы предварительно выделяют из молока жир, после чего подвергают последний омылению. Большинство авторов, однако, проводит омыление всей пробы молока, а не предварительно выделенного из него жира, ибо в молоке после удаления из него жира остается еще немало неизвлеченного витамина А. Мы в нашей работе придерживались второго способа и подвергали омылению цельное молоко.

Колориметрирование мы проводили в микроколориметре Аутенрита-Геллиге и частично в фотоколориметре; последний применялся нами редко из-за большого размера его кювет (10 мл). Стандартом на каротин служил $0,2\%$ раствор $K_2Cr_2O_7$, 1 мл которого соответствует 26,8 γ каротина. В качестве стандарта на витамин А мы пользовались раствором, содержащим в 100 мл воды 6,5 г $CuCl_2$ и 0,3 г $Ca(NO_3)_2$ (Ледерер и Розанова) и соответствующим пяти синим ловибондовским единицам.

Омыление производилось нами в атмосфере азота. Последний мы добывали в сконструированном нами приборе (см. рисунок). В нем от взаимодействия при нагревании насыщенных растворов сернокислого аммония и азотистокислого натрия происходила следующая реакция:



Полученный азот пропусклся через склянку Тищенко со щелочным раствором $KMnO_4$ для поглощения окислов азота и через вторую склянку с дистиллированной водой для промывания азота.



Прибор для добывания азота

Ход определения. В колбу, воздух из которой предварительно вытеснен азотом, вносят 100 мл молока натурального или восстановленного (из 12,5 г сухого молока) и 10 мл 60% КОН, после чего через колбу с молоком пропускают азот еще в течение 30 минут. Затем колбу плотно закрывают и оставляют при комнатной температуре для полноты омыления еще на двое суток, периодически взбалтывая ее.

По окончании омыления содержимое из колбы переводят в делительную воронку, добавляют 20 мл эталона, сильно разбавляют водой и неомыленную фракцию, в которую переходят каротин и витамин А, трижды экстрагируют освобожденным от перекиси серным эфиром¹.

Соединенные эфирные экстракты промывают дважды дистиллированной водой, затем 5% водным раствором КОН и еще 2 раза водой, после чего высушивают обезвоженным Na_2SO_4 , оставляя на ночь.

Обезвоженный эфирный экстракт фильтруют через беззольный фильтр и промывают сульфат натрия сухим эфиром через тот же фильтр. Полученный фильтрат делят на две половины: одна служит для определения каротина, а другая — для суммарного определения витамина А и каротина.

1. Определение каротина. Эфир из одной половины отгоняют в колбе Вюрца в токе CO_2 . Плотный остаток растворяют в небольшом объеме (5 мл) петролейного эфира. Фильтруют с помощью водоструйного насоса через колонку с окисью алюминия (Al_2O_3), покрытого сверху небольшим слоем безводного Na_2SO_4 , и промывают колонку петролейным эфиром до тех пор, пока он не станет совершенно бесцветным. Фильтрат доводят до определенного объема и колориметрируют.

Фильтрация через колонку с Al_2O_3 преследует цель отделить каротин от других сопровождающих его пигментов, не обладающих витаминной активностью (ксантофилл и др.). Как показали наши предварительные параллельные опыты с фильтрацией через колонку с Al_2O_3 и без фильтрации, содержание в молоке неактивных каротиноидов весьма незначительно — менее 7% по отношению к каротину. Поэтому в анализе молока можно без большой погрешности опустить эту процедуру.

2. Определение витамина А. Из второй половины экстракта отгоняют весь эфир, остаток растворяют в 2 мл не содержащего этанол хлороформа и производят реакцию Карр-Прайса, смешивая 0,2 мл раствора с 10-кратным объемом реактива. Интенсивность полученной синей окраски быстро сравнивают в микроколориметре со стандартом.

Описанную методику мы упростили в следующем направлении. Поскольку колориметрирование каротина производится по его естественной окраске без добавления каких-либо реактивов, мы сочли возможным перейти на определение каротина и витамина А последовательно из одного и того же раствора всей очищенной, неомыленной фракции жира. Мы отказались от деления эфирной вытяжки на две половины, а отгоняли эфир в токе CO_2 сразу из всего экстракта и весь остаток растворяли в небольшом объеме хлороформа (в 2 мл). Сначала мы определяли во всем объеме раствора содержание каротина по бихромату калия, а затем уже в аликвотной части раствора суммарную величину витамина А и каротина по реакции Карр-Прайса.

Исходя из того, что каждые 3 γ каротина дают одну синюю единицу в реакции Карр-Прайса (Рачевский), вычисляют количество синих единиц, приходящееся на весь каротин во взятой пробе. Найденную величину отнимают от числа синих единиц, полученного в реакции Карр-Прайса. Разница даст число синих единиц, соответствующее одному лишь витамину А. Руководствуясь тем, что одна синяя единица соответствует 10 γ витамина А (Букин), производят перерасчет с синих единиц на весовые количества.

¹ Продажный серный эфир для освобождения от перекисей обрабатывают свежеприготовленной взвесью $\text{Fe}(\text{OH})_2$, образующейся при смешении двух равных объемов 10% FeSO_4 и 5% КОН. Гидрат закиси железа прибавляют к эфиру в делительную воронку в соотношении 1:10, смесь оставляют на 30 минут при повторном перемешивании, после чего спускают бурную жидкость и промывают жир.

Рыночное молоко

Нами произведено 58 исследований рыночного молока в течение трех наиболее характерных для молока периодов: 1) в предпастбищном сезоне — в конце зимы (февраль—март)—18 проб; 2) в начале пастбищного сезона (май) — 19 проб и 3) в конце его (сентябрь—ноябрь) — 21 проба. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Содержание каротина и витамина А в рыночном молоке в ‰

Предпастбищный сезон			Пастбищный сезон					
№ опыта	каротин	витамин А	начало			окончание		
			№ опыта	каротин	витамин А	№ опыта	каротин	витамин А
1	4,94	123	1	18,48	238	1	21,04	490
2	0,90	57	2	13,57	215	2	9,14	190
3	5,72	130	3	22,06	327	3	22,89	364
4	3,18	90	4	17,53	242	4	6,87	127
5	6,40	100	5	31,16	596	5	27,46	49
6	1,57	70	6	0,36	136	6	18,27	239
7	8,31	123	7	6,24	15	7	24,33	569
8	11,23	163	8	28,6	365	8	9,14	150
9	2,68	66	9	31,17	587	9	15,54	193
10	5,92	60	10	5,28	103	10	2,9	275
11	3,13	50	11	23,69	39	11	18,32	29
12	12,21	140	12	32,18	893	12	2,29	123
13	4,50	60	13	21,13	46	13	12,47	239
14	7,37	6	14	19,26	296	14	4,44	186
15	3,79	58	15	2,38	12	15	1,29	163
16	6,51	78	16	21,82	377	16	16,23	196
17	6,92	9	17	9,14	126	17	3,48	88
18	10,47	145	18	16,40	195	18	18,27	39
—	—	—	19	27,46	459	19	26,32	562
—	—	—	—	—	—	20	7,52	175
—	—	—	—	—	—	21	21,47	39
В среднем ...	5,87	93	—	19,15	330	—	15,17	270
Максимум	12,21	163	—	32,18	893	—	27,46	569
Минимум	0,90	50	—	2,38	103	—	2,29	88

Проанализируем данные, приводимые в табл. 1.

1. Содержание витамина А и каротина в различных пробах молока в течение одного и того же сезона дает весьма большие колебания. Столь большая разница, возможно, объясняется прежде всего влиянием фактора индивидуальности, что отмечено рядом авторов (Инихов и Лаврова, Шлеммер и др.), а также и нами в отношении содержания витамина С в молоке.

2. Летне-осеннее молоко по содержанию витамина А и каротина в 3—4 раза богаче зимнего, что говорит о большом влиянии фактора сезонности или, иными словами, характера корма.

Сено, заменяющее зимой в рационе скота свежую траву, при обычном способе его заготовки путем продолжительной естественной сушки на солнце скошенной травы содержит мало каротина. Наоборот, искусственная сушка травы, особенно люцерны, дает возможность получать сено, богатое каротином. Добавление в корм подобного сена дает нам возможность и зимой иметь летнее по качеству молоко.

Огромное значение для А-витаминности молока имеет период лактации. Молозиво исключительно богато витамином А и каротином. По Дан-

ну, средний уровень витамина А в коровьем молоке — 30 синих единиц и каротина — 20 желтых единиц на 100 мл; в молозиве, по тому же автору, витамина А — 1 253 синих единицы и каротина — 447 желтых единиц. Таким образом, теленок получает в первые дни своей жизни с молозивом громадное количество столь необходимого ему в этот период жизни фактора роста.

В женском молоке влияние периода лактации сказывается значительно слабее. Однако и молозиво женщины содержит витамина А в 2,4 раза и каротина в 4,8 раза больше, чем молоко.

По данным ряда авторов, уровень каротина и витамина А в коровьем молоке находится в большой зависимости от породы скота, хотя индивидуальные колебания в содержании витамина А в молоке в одном и том же стаде гораздо значительнее, нежели при сравнении средних цифр содержания в молоке витамина А в различных стадах.

Как отражается кипячение молока на сохраняемости в нем каротина и витамина А? Для выяснения этого вопроса мы поставили серию опытов с молоком, часть которого нагревалась до кипения и кипятилась 3 минуты. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние кипячения молока на устойчивость каротина и витамина А

№ опыта	Молоко				№ опыта	Молоко			
	сырое	кипяченое	сырое	кипяченое		сырое	кипяченое	сырое	кипяченое
	каротин в γ%		витамин А в γ%			каротин в γ%		витамин А в γ%	
1	18,32	17,51	239	241	6	2,59	20,91	375	380
2	24,33	22,77	569	532	7	12,47	10,87	239	241
3	2,29	2,06	1,3	117	8	4,44	4,56	186	174
4	16,23	17,08	196	182	9	10,29	9,48	116	158
5	18,27	16,83	239	213	10	21,47	20,59	329	303

Как видно из табл. 2, изменения в содержании каротина и витамина А после кипячения молока весьма незначительны и не имеют практического значения. Об устойчивости витамина А и его провитамина к нагреванию говорят также данные Деко.

Сухое молоко

Содержание витамина А и каротина изучалось нами в сухом молоке, вырабатываемом нашими заводами, работающими по распылительному и пленочному методу. Всего нами исследовано 75 проб сухого молока. Полученные результаты приведены в табл. 3. Из данных табл. 3 можно сделать следующие выводы:

1. Сухое молоко, изготовленное как по пленочному, так и по распылительному методу, содержит значительное количество каротина и витамина А.

2. Несколько более высокое содержание каротина и витамина А показали пробы завода В., работающего по пленочному методу. Сухое молоко завода В. и по внешнему виду отличается более интенсивным желтым оттенком по сравнению с продукцией двух других заводов. Наиболее бледным цветом обладает сухое молоко завода А.

Технологический процесс изготовления сухого молока, а также хранение в течение 12—16 месяцев в надлежащих условиях мало отражаются на содержании в нем витамина А. Среди исследованных нами проб

некоторые насчитывали 1½—2 года давности, будучи нескрытыми, а при исследовании дали не менее 100 синих единиц. Все же, повидимому, каротин и витамин А в сухом молоке оказались более устойчивыми при пленочном способе, чем при распылительном, хотя разница между ними и небольшая. Наши данные подтверждают мнение ряда авторов,

Таблица 3. Содержание каротина и витамина А в сухом молоке в мг%

№ пробы	Завод В.		Завод А.			Завод Я.		
	каротин	вита- мин А	№ пробы	каротин	вита- мин А	№ пробы	каротин	вита- мин А
1	0,217	3,4	1	0,128	3,3	1	0,135	0,9
2	0,170	1,8	2	0,182	3,8	2	0,094	0,6
3	0,241	3,9	3	0,059	1,4	3	0,123	2,4
4	0,035	0,0	4	0,123	2,6	4	0,105	1,4
5	0,198	2,8	5	0,065	1,6	5	0,123	2,8
6	0,093	1,0	6	0,045	0,8	6	0,139	2,4
7	0,220	3,8	7	0,027	0,7	7	0,013	0,3
8	0,083	0,9	8	0,118	2,3	8	0,229	4,0
9	0,322	3,9	9	0,054	1,1	9	0,110	1,5
10	0,134	1,3	10	0,228	3,9	10	0,08	0,9
11	0,054	1,1	11	0,161	3,3	11	0,182	2,8
12	0,214	3,3	12	0,096	1,9	12	0,126	2,4
13	0,121	2,4	13	0,188	1,8	13	0,005	0,0
14	0,209	1,9	14	0,107	1,6	14	0,179	2,8
15	0,237	2,5	15	0,139	2,2	15	0,187	3,9
16	0,077	0,6	16	0,025	0,5	16	0,116	2,4
17	0,095	1,4	17	0,092	2,0	17	0,072	0,9
18	0,252	3,8	—	—	—	18	0,156	2,9
19	0,04	1,4	—	—	—	19	0,086	1,5
20	0,180	2,4	—	—	—	20	0,284	3,9
21	0,236	3,3	—	—	—	21	0,150	3,0
22	0,110	1,5	—	—	—	22	0,063	1,1
23	0,225	3,6	—	—	—	23	0,077	1,0
24	0,135	1,4	—	—	—	24	0,176	3,3
25	0,142	1,7	—	—	—	25	0,067	1,0
—	—	—	—	—	—	26	0,15	3,0
—	—	—	—	—	—	27	0,126	2,6
—	—	—	—	—	—	28	0,098	2,3
—	—	—	—	—	—	29	0,153	3,3
—	—	—	—	—	—	30	0,045	0,7
—	—	—	—	—	—	31	0,124	2,2
—	—	—	—	—	—	32	0,122	2,3
—	—	—	—	—	—	33	0,284	3,9
Среднее	0,159	2,20		0,108	2,05		0,127	2,13
Максимум	0,322	3,9		0,228	3,90		0,284	4,0
Минимум	0,035	0,0		0,025	0,50		0,005	0,0

что витамин А мало чувствителен к нагреванию, но может разрушаться вследствие окисления во время распыления молока в токе движущегося горячего воздуха или при продолжительном контакте с воздухом в процессе хранения. Так, параллельные пробы, хранившиеся нами в течение двух лет нескрытыми в жестяных коробках, показали вдвое большее содержание витамина А по сравнению с часто открываемыми пробами.

Сопоставление А-витаминности сухого молока с натуральным рыночным видно из следующих цифр: в 100 мл восстановленного молока (из 12,5 г сухого) было найдено 16,88 γ% каротина и 267,2 γ% витамина А; в 100 мл натурального рыночного молока было найдено 13,57 γ% каротина и 234,8 γ% витамина А.

Следовательно, содержание каротина и витамина А в восстановленном молоке не только не ниже, но даже выше, чем в продажном натуральном. Объясняется это тем, что молоко, доставляемое на молочные заводы, обязательно проверяется на жирность (и свежесть), чего еще

нельзя утверждать относительно всего молока, продаваемого на рынках. Кроме того, на заводах сухого молока поступившее молоко после смешения подвергается нормализации, т. е. установлению исходной жирности в 3,2%.

Выводы

1. Рыночное молоко содержит в среднем 13,57 γ % каротина и 234,8 γ % витамина А.
2. Фактор сезонности оказывает большое влияние на уровень каротина и витамина А в коровьем молоке: летнее и осеннее молоко в 3—4 раза богаче зимнего по содержанию как каротина, так и витамина А.
3. Еще более значительные колебания в содержании витамина А в молоке в течение одного и того же сезона говорят о возможном влиянии индивидуальных факторов на концентрацию каротина и витамина А в молоке.
4. Кратковременное кипячение молока не влечет за собой разрушения каротина или витамина А.
5. Сухое молоко отечественного производства содержит в среднем 0,133 мг% каротина и 2,14 мг% витамина А.
6. Сухое молоко, приготовленное по пленочному методу, отличается несколько более высоким содержанием каротина и витамина А по сравнению с приготовленным по распылительному методу.
7. Каротин и витамин А в сухом молоке очень устойчивы при его хранении в герметических условиях.
8. Восстановленное молоко несколько превосходит натуральное рыночное по содержанию каротина и витамина А.

Проф. А. А. КЕВОРКЬЯН

Работа с ультравысокочастотными импульсными генераторами с точки зрения гигиены труда

Из Института гигиены труда и профзаболеваний Академии медицинских наук СССР

Со времени открытия электромагнитных волн (Г. Герц, 1888) развернулась интенсивная работа по исследованию природы этих волн и их практическому использованию. Было доказано, что электромагнитные волны распространяются со скоростью световых волн, отличаясь от них длиной. Установлено также, что электромагнитные волны, подобно звуковым, обладают резонирующим свойством, т. е., достигая одинаково настроенного колебательного контура, вызывают в нем колебания, совпадающие с колебанием источника. Это обстоятельство легло в основу открытия Поповым беспроволочного телеграфа (радио).

Сам Г. Герц и его последователи пользовались генераторами высокой частоты (от 100 м и меньше). Дальнейший прогресс техники дал возможность получить значительно более короткие волны (Лебедев и Лампа — сантиметровые, Аркадьева-Глаголева — миллиметровые и др.).

Широкое применение ультракоротких волн выдвинуло вопрос об их биологическом действии. Тесля (1891) доказал принципиальное отличие между биологическим действием электромагнитных волн высокой и низкой частоты. Он установил, что токи высокой частоты при большом напряжении, обычно смертельном при низкой частоте, проходят через организм, не вызывая опасных изменений. Тесля полагал, что это различие обусловлено поверхностным распространением токов высокой частоты.