

597.98
1-78

НАРОДНЫЙ КОМИССАРИАТ РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
PEOPLE'S COMMISSARIAT OF FISHERIES OF THE USSR

ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА
МОРСКОГО РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА
И ОКЕАНОГРАФИИ,
ТОМ IX

TRANSACTIONS OF THE
INSTITUTE OF MARINE
FISHERIES AND OCEANOGRAPHY
OF THE USSR
VOL. IX

СБОРНИК РАБОТ

ПО ТЕХНОЛОГИИ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

II



PAPERS

ON THE TECHNOLOGY OF FISH PRODUCTS

II



ПИЩЕПРОМИЗДАТ

МОСКВА

1939

ЛЕНИНГРАД

НАРОДНЫЙ КОМИССАРИАТ РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
PEOPLE'S COMMISSARIAT OF FISHERIES OF THE USSR

ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ИНСТИТУТА МОРСКОГО РЫБНОГО
ХОЗЯЙСТВА И ОКЕАНОГРАФИИ, Т. IX

TRANSACTIONS
OF THE INSTITUTE OF MARINE
FISHERIES AND OCEANOGRAPHY
OF THE USSR. VOL. IX

СБОРНИК РАБОТ

ПО ТЕХНОЛОГИИ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

II

☆

PAPERS

ON THE TECHNOLOGY OF FISH PRODUCTS

II

инв. 5653
58397



ПИЩЕПРОМИЗДАТ

МОСКВА

1939

ЛЕНИНГРАД

БЕЛКИ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ СУДАКА¹

О. И. Шапиро и П. П. Карпов
(Белковая лаборатория ВНИРО)

MUSCLE TISSUE PROTEIN OF THE LUCIOPERCA LUCIOPERCA

By O. I. Shapiro and P. P. Karpov

Изучение состава и свойств сырья, особенно изучение белков, как основной составной части мяса, имеет большое значение для рациональной постановки разного рода производственных процессов в рыбообрабатывающей промышленности (соление, копчение, маринование и пр.).

В литературе можно наметить два основных направления в подходе к изучению мышечных белков, их классификации, номенклатуры и методов выделения.

Первое направление — это исследователи мышечных белков Kühne, Halliburton, Fürth [9] и др., которые ставили себе целью объяснить физиологические процессы (мышечное сокращение, посмертное окоченение и пр.). Они изучали только белки мышечной плазмы, причем получали ее из измельченных мышц, промытых водой, или физиологическим раствором (NaCl), путем прессования их. Остаток же от прессования, содержащий в себе еще большее количество белка, не подвергался исследованию.

Работы этих авторов, несмотря на некоторые расхождения между ними в отношении номенклатуры и свойств белков, показали, что в состав мышечной плазмы входят в основном два белковых тела типа глобулинов, получивших у разных исследователей разные названия — миозин и белок, свертывающийся при 45° (Kühne), миозиноген и парамиозиноген (Halliburton), миоген и миозин (Fürth). При этом названные авторы склонны были приписывать белкам плазмы главную, если не исключительную, роль в физиологических процессах мышечного волокна.

К другому направлению относятся исследователи, положившие в основу извлечения и разделения мускульных белков различия в их растворимости. Белки извлекались ими из измельченной мышечной ткани путем последовательной экстракции растворами солей, разбавленными кислотами, щелочами и пр. К тому же они изучали не только белки мышечной плазмы, но и не подвергавшиеся раньше исследованию белки, заключающиеся в остатке после выпрессовывания плазмы из измельченных мышц.

Такой методикой пользовались проф. Данилевский [8], Ильин [2 и 3], Умиков [6], Кураев [4], Гесснер [1], Владимирова [13 и 14], Галвяло [10], Ярославцев [7], Прухницкий [5].

¹ В работе по выделению и очищению фракций принимала участие К. Г. Белинская.

Проф. Данилевским было найдено в остатке мышечной ткани, после удаления из нее белков плазмы, новое, характерное для мускульной ткани белковое тело — миостромин; причем Данилевский и некоторые из его учеников именно миостромину приписывали сократительную способность мышечного волокна.

Продолжая работу в этом же направлении, сотрудники Данилевского и последующие исследователи нашли, что при действии на освобожденную от водно-растворимых белков и глобулинов мышечную ткань слабым раствором щелочи или другими растворителями в раствор переходит не одно белковое тело, а группа белков, близких по своим свойствам, но все же имеющих некоторые различия. Таким образом можно предположить, что существует не один белок-миостромин, а и группа миостроминов.

Точно так же было установлено, что растворы средних солей извлекают из освобожденной от альбуминов мышечной ткани группу белков типа глобулинов, состоящую из нескольких белковых разновидностей. Эти белки могут быть объединены под общим названием миозины; они оказываются в основном идентичными с характерными белками мышечной плазмы, изучавшимися Kühne, Halliburton, Fürth.

Обе группы специфических белков мускульной ткани — миозины и миостромины — изучались многими авторами со стороны их элементарного состава, количественного содержания их в разных мышцах, содержания в них нуклеиновой части, органического фосфора, серы и железа и пр. Эти исследования показали, что миозины и миостромины не только отличаются друг от друга степенью своей растворимости, но имеют также различный химический состав.

Характерными для мышечного волокна можно считать две группы белков: миозины и миостромины, составляющие главную массу вещества мускулов. Кроме того в мускульной ткани содержатся альбумины — группа водно-растворимых белков (циркулирующие белки, не принадлежащие самому мышечному волокну, а проникающие в него из плазмы крови), белки сарколеммы, ядер и другие нерастворимые белки, остающиеся в мускульной ткани после извлечения из нее белков остальных трех групп.

Имея целью изучать белки мышечной ткани (мяса) с точки зрения их пищевой ценности и производственных процессов пищевой промышленности, мы не могли пользоваться методикой выделения белков, основанной на выпрессовывании плазмы, так как этот способ не позволяет извлечь полностью миозин и получить белки группы миостроминов. Поэтому мы остановились на способе извлечения и разделения белков растворителями.

В интересах возможной полноты исследования мы считали необходимым включить в план нашей работы изучение не только специфических групп мускульных белков (миозинов и миостроминов), но также исследование и других белков мышц — альбуминов и белков нерастворимого остатка (сарколеммы).

Кроме того, мы считали желательным исследовать отдельно специфический для мускульной ткани рыб белок-миопротейд, который по условиям своей растворимости относится к белкам, переходящим в водную вытяжку, но по условиям осаждения из раствора не может быть отнесен к альбуминам, так как он не свертывается при кипячении.

Таким образом нами были намечены для выделения и изучения следующие фракции белков:

- 1) альбумины — растворимые в воде белки;
- 2) миозины — белки типа глобулинов, растворимые в растворах средних солей, в разведенных растворах слабых кислот и пр.;
- 3) миостромины — растворимые в слабых растворах щелочей;

4) сарколемма ядра и пр. — белки остатка мускульной ткани после извлечения из нее белков других (вышеуказанных) групп;

5) миопроteid — в порядке желательного дополнения к основной схеме.

Прежде чем приступить к выделению белковых фракций из мышц судака, нами была проведена методическая работа для установления растворителей, их концентраций и условий осаждения белков из полученных растворов.

Для того чтобы установить, сколько раз нужно обрабатывать водой мускульную массу рыб для полного извлечения воднорастворимых белков, и чтобы иметь представление о количестве белков, переходящих в ту или другую водную фракцию, мы определили весовым путем количество свернутых, промытых спиртом и эфиром и высушенных до постоянного веса белков, извлеченных из 100 см³ водной вытяжки, соответствующей 10 г мускульной массы. Результат получился такой:

1-е извлечение	водой	— 0,27	г белков
2-е	"	"	— 0,05 " "
3-е	"	"	— 0,01 " "
4-е	"	"	— 0,0001 "

Таким образом в первую фракцию перешло около 80%, во вторую — около 15% и в третью около 3% общего количества растворимых в воде белков.

Чтобы определить количественное содержание белков, извлекаемых водой, раствором NaCl, слабым раствором щелочи, были взяты шесть навесок рыбного фарша около 1 г каждая и обработаны: две из них — водой, две — 7%-ным раствором NaCl и две — 0,05%-ным раствором NaOH. Обработку проводили многократно до полного извлечения белков каждым из растворителей. Затем определяли азот по Кьельдалю в аликвотной части фильтрата и в остатке после извлечения. Кроме того, в отдельных навесках были сделаны определения общего азота и белкового азота по Барнштейну. В результате были получены следующие данные, выраженные в процентах содержания азота в сыром мясе (данные из двух определений):

Таблица 1

Общий азот	Белковый азот	Азот воднорастворимых белков		Азот, растворимый в 7% NaCl		Азот, растворимый в 0,05%-ном NaOH	
		фильтрата	остаток	фильтрата	остаток	фильтрата	остаток
2,98	2,71	0,86	2,18	2,19	0,85	2,57	0,46

Эти цифры дают нам возможность вычислить количественное содержание белков в четырех фракциях белков, а именно:

вычитая экстрактивные вещества из водно-растворимых белков, получаем альбумины — 0,59; вычитая из солевой фракции водно-растворимую, получаем миозины — 1,33; вычитая из щелочных фракций солевую, получаем миостромины — 0,38 и, наконец, остаток после щелочного извлечения дает количество ядерных нуклеинов и пр. — 0,46%.

При исследовании миопротеида мы исходили из данных анализа отдельных навесок фарша. Навеска фарша (200—400 г) обрабатывалась двойным количеством воды в продолжение нескольких часов при помешивании, причем жидкость процеживали через марлю, слабо подкисляли уксусной кислотой, нагревали (20—30 мин.) на кипящей водяной бане и отфильтровывали от свернувшихся белков; прозрачный фильтрат кипятили несколько минут, профильтровывали в случае появления хлопьев и лишь после этого осаждали миопроteid подкислением уксусной кисло-

той (при концентрации около 0,1% из горячего фильтрата). Очищение миопротейда производилось подкислением уксусной кислотой и пересаживанием его в слабый аммиак, после чего осадок тщательно промывался горячей водой. Полученный таким образом миопротейд в форме белого влажного осадка служил нам для предварительного испытания некоторых его свойств.

Уже из вышеизложенного можно видеть, что миопротейд является белком с ясно выраженными кислыми свойствами, не коагулирующим при нагревании и кипячении в щелочных, нейтральных и даже в слабо-кислых растворах. Он выпадает только при достаточном подкислении раствора, полное — из нагретой жидкости и не теряет своей способности растворяться в слабом растворе аммиака. Испытание на отношение миопротейда к раствору уксусно-кислого натрия обнаружило очень незначительную растворимость в нем миопротейда.

Для определения количественного содержания миопротейда в мышечной ткани навески фарша (по 25 г) обрабатывались водой до полного извлечения растворимых белков. Полученную вытяжку освобождали от коагулирующих при кипячении белков, после чего из нее осаждали миопротейд таким же способом, как было указано выше. После однократного пересаживания (из слабо-аммиачного раствора) миопротейд собирали на взвешенный фильтр, промывали горячей водой, спиртом и эфиром и высушивали до постоянного веса. Таким путем было найдено, что количественное содержание миопротейда в мышцах судака составляет около 1%.

После того как ход анализа выделения белковых фракций был проверен на пробных образцах, мы начали работу по выделению белковых фракций в количествах, необходимых для их гидролиза и исследования химического состава. С этой целью с парного судака весом 4 600 г сняли кожу вместе с чешуей, удалили голову, плавники, внутренности и кости. Мышцы три раза пропустили через мясорубку. Фарш был взят для удобства обработки отдельными навесками по 200 г в количестве 1 кг. Навески были залиты десятикратным количеством воды, хорошо перемешаны при помощи стеклянной палочки и оставлены на ночь при температуре 2—3°.

Для предохранения от порчи пробы консервировали тимолом. Во избежание перехода глобулинов в водную вытяжку, что могло бы произойти при небольших объемах растворителя за счет солей, имеющихся в мускулах рыбы, употребляли десятикратный объем воды.

На другой день жидкость осторожно сливали с навесок, и так как за ночь осадок хорошо осел, а жидкость над ним лишь слабо опалесцировала, мы ограничились фильтрованием через сложенную в несколько раз марлю. Фильтраты от навесок соединяли вместе, а навески снова заливали таким же количеством воды. Извлечение белков продолжали до тех пор, пока фильтрат при подкислении 1%-ной уксусной кислотой и нагревании с добавлением NaCl не давал больше осадка, а пробы Геллера и биуретова не были отрицательны. Нам пришлось шесть раз обрабатывать навески водой, чтобы добиться полного извлечения водно-растворимых белков.

Для получения белковых препаратов были взяты только первое и второе водное извлечения, так как последующие извлечения содержали незначительные количества белка, а большие объемы жидкости значительно усложнили бы весь ход работ. При выделении белков из профильтрованной через марлю вытяжки в нее прибавили хлористый натр с тем, чтобы концентрация его в растворе равнялась 1%, и уксусную кислоту до концентрации 0,05%. После этого раствор нагревали в литровых стаканах на водяной бане, затем на сетке до кипения. Выделялся хлопьевидный осадок водно-растворимых белков, быстро оседавший на дно. Жидкость с осадка сливали сифоном, а осадок переносили

на фильтр, на котором промывали его горячей водой для удаления хлоридов (проба с AgNO_3).

Отмытый водой осадок обрабатывали кипящим алкоголем, затем эфиром в аппарате Сокслета. Полученный таким образом высушенный и растертый в ступке препарат водно-растворимых белков просеивали через тонкое сито для удаления волокон фильтровальной бумаги, после чего он имел вид тонкого порошка, слегка окрашенного в желтый цвет.

Остаток мускульной массы после извлечения его водой обрабатывали 7%-ным раствором хлористого натрия. Эта концентрация была установлена серией опытов с более низкими (2,5—5% NaCl) и с более высокими (10% NaCl) концентрациями. Максимальное извлечение белков наблюдалось при концентрациях 5—10%.

Согласно работе Логана (11), который проверял влияние различных концентраций растворов на количество выделяемого белка из мускулов пикши, наибольшее количество белка извлекается при содержании 6,8—7,8% NaCl .

На основании наших исследований, результаты которых совпадают с литературными данными, мы и остановились на содержании 7% NaCl .

Кроме растворов хлористого натрия, мы испытывали в качестве растворителя белков смесь фосфатных солей: 18 г однозамещенного фосфорнокислого калия и 46 г двузамещенного фосфорнокислого калия на 1 л воды.

Этот раствор был нейтрален на лакмус. К сожалению, опыты извлечения белков фосфатными солями не пришлось окончить из-за отсутствия достаточного количества двузамещенного фосфорнокислого калия.

Нами был проведен также опыт извлечения группы миозинов слабым раствором уксусной кислоты. При этом получались растворы, крайне трудно фильтрующиеся вследствие набухания остатка (миостромы); поэтому мы при выделении препаратов остановились на методике извлечения глобулинов раствором хлористого натра. Это казалось нам целесообразным еще и потому, что таким образом мы могли создать условия, приближающиеся к условиям перехода в раствор белков мяса при посоле рыбы.

Извлечение белков солевыми растворами вели так же, как и водой, оставляя навески с растворами, после тщательного перемешивания, на ночь. Затем раствор сливали, наливали новую порцию растворителя до тех пор, пока фильтрат перестал давать реакцию на белок. В нашем опыте белки извлекали солевым раствором шесть раз.

Для выделения белков было взято только первое извлечение, так как последующие фильтраты содержали небольшие количества белков. Раствор подкисляли уксусной кислотой, причем определяли предварительными опытами количество ее, при котором выпадает максимальное количество хлопьев, затем раствор нагревали до 70°. В результате выпадал быстро оседающий хлопьевидный осадок. Его отфильтровывали и вели обработку спиртом и эфиром так же, как и в воднорастворимой фракции. Получали сероватого цвета препарат белков, растворимых в солевых растворах.

Выделение белков из солевых растворов мы пробовали вести и другими способами: 1) десятикратным разбавлением водой и 2) пропусканием тока CO_2 с разбавлением (1:1) водой. При первом способе появлялась только сильная муть, при втором образовывался хлопьевидный осадок.

Мы предпочли пользоваться подкислением раствора уксусной кислотой, ибо эта методика в наших условиях была наиболее удобной.

Остаток мускульной массы после извлечения солевыми растворами обрабатывали 0,05%-ным NaOH , предварительно хорошо отмыв его от NaCl . В щелочи настаивали остаток два часа, причем осадок сильно разбухал и принимал вид желтоватой стекловидной массы.

Через два часа жидкость осторожно сливали, а затем два раза извлекали мускульную массу водой, оставляя на ночь. Такую обработку щелочью, чередуя с настаиванием водой, мы проделывали пять раз, чтобы извлечь все белки, растворимые в щелочах. Полученный фильтрат подкисляли уксусной кислотой и слегка нагревали, при этом выпадал осадок, который мы переносили на фильтр и обрабатывали спиртом и эфиром, как первую и вторую фракции. Остаток мускульной массы отмывали от щелочи, кипятили со спиртом, затем обрабатывали эфиром в аппарате Сокслета.

Таким образом были получены следующие препараты белков из мышц судака:

- 1) водно-растворимые белки — альбумины,
- 2) растворимые в солевых растворах — миозины,
- 3) растворимые в слабых щелочах — миостромины,
- 4) остаток — белки сарколеммы, ядер и пр.

Получить препарат миопротеида за недостатком материала нам, к сожалению, не удалось.

Определение физико-химических свойств белковых фракций в нашей работе имело ориентировочное значение и служило отчасти подсобным материалом при методической и препаративной работе по выделению белковых фракций.

Нами были определены оптимум осаждения, границы высаливания сернокислым аммонием и хлористым натром и температура свертывания фракций белков, растворимых в воде (альбуминов) и в солевых растворах (глобулинов или миозинов). Эти данные нами здесь и приводятся:

I. Альбумины

Оптимум осаждения (pH) — 5,1—5,4
Границы высаливания

При помощи $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:
Нижняя — 2,0—2,2
Верхняя — 6,0

При помощи NaCl:
8,0 (соответствует около 20% NaCl)
Нет (полностью не высаливается даже при насыщении)

Температура свертывания

В отсутствии соли:
Помутнение — 40,5
Хлопьеобразование — 51°

В присутствии 5% NaCl:
37-38°
43°

II. Глобулины

Оптимум осаждения — 4,4

Границы высаливания

При помощи $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:
Нижняя — 0,6
Верхняя — 2,0—2,4

(из раствора в 3%-ном NaCl)
При помощи NaCl:
7,0 (соответствует 17—19% NaCl)
Нет (полностью высаливается)

Температура свертывания (из раствора NaCl около 6%, без подкисления).

Помутнение — 37—42°
Хлопьеобразование — 88°

Для миостроминов, характеризующихся тем, что они нерастворимы в нейтральных растворителях, оптимум осаждения (pH) не определялся.

Определение температуры свертывания нагреванием щелочного раствора (0,05% NaOH) показало, что при этом не только не происходит свертывания (помутнения или образования хлопьев), но наблюдается даже усиление прозрачности (при нагревании до 50—70°) опалесцирующего раствора.

Распределение азота, серы, фосфора и железа в белках мышечной ткани судака.

Белки	Содержание в абсолютно сухом веществе (в %)				Содержание азота в абсолютно сухом веществе (в %)										От общего азота (в %)							
	с е р а	ф о с ф о р	ж е л е з о	общего гидролизата	амидного азота	метаннинов	оснований	аминного азота			оснований	амидного азота	метаннинов	оснований	фильтрат от основ	аминного азота		аргина	гистидина	лизина		
								оснований	моноамино-	кислот						оснований	моноамино-				кислот	
Альбумины (воднорастворимые)	0,514	0,100	0,021	15,280	975,0	227,4	0,29	10,31	2,74	10,17	1,715	0,01	2,31	6,38	1,49	26,36	67,29	17,92	66,58	11,23	0,07	15,08
Миозины (растворимые в солевых растворах)	0,343	0,086	0,634	15,611	1,020	0,170	4,520	10,12	2,87	10,14	2,01	0,21	2,30	6,55	1,11	28,97	64,83	18,38	64,97	12,88	1,32	14,76
Миостромины (растворимые в слабых кислотах)	0,277	0,111	0,018	15,761	1,800	0,140	4,34	10,11	2,77	10,19	2,00	0,11	2,23	7,48	0,88	27,55	64,15	17,58	64,69	12,72	0,63	14,15
Белки сарколеммы, ядер и пр. (остаток после извлечения растворами)	0,710	0,180	0,017	15,981	2,030	0,192	4,64	10,58	2,68	10,30	2,38	0,259	2,01	7,53	1,19	29,02	66,21	16,77	64,75	14,91	1,60	12,56

Границы высаливания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ из такого же раствора:

Нижняя — около 1

Верхняя — 2-3

Для 4-й фракции белков — остатка, полученного после последовательной обработки мышечной ткани водой, раствором NaCl и слабой щелочью (саркоlemma, ядра и пр.), — физико-химические свойства не определялись.

Для миопротеида, выделенного при методической работе из пробного образца судака, нами определены:

оптимум осаждения (рН) — 4,1 и ориентировочно границы высаливания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

нижняя — 1 — 2

верхняя — около 4.

Примечание. Цифры, характеризующие границы высаливания, указывают количество см^3 насыщенного раствора соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NaCl на общий объем жидкости (раствор белка + раствор соли + вода), равный 10 см^3 .

Полученные препараты белка были подвергнуты гидролизу с 20 %-ным HCl , и в гидролизатах определено содержание форм азота по схеме ван-Слайка (методика Плиммера). Кроме того, было определено количество фосфора, серы и железа.

Ход гидролиза и методика исследования описаны в работе по изучению икры осетровых, проведенной в 1935 г. (К. Белинская, П. Карпов, О. Шапиро, „Изучение химического состава белков икры осетровых,“ — „Труды ВНИРО“, т. VI, Москва, 1937).

Результаты приведены ниже в таблице 2.

Из приведенных цифр мы видим, что по количеству азота и по распределению его по группам по схеме ван-Слайка фракции сравнительно мало отличаются друг от друга.

Количества фосфора, серы и железа различны в каждой фракции; миозины отличаются от остальных трех фракций значительным содержанием железа и малым количеством фосфора; белки сарколеммы содержат наибольшее количество серы и фосфора.

Таким образом выделенные из мышечной ткани судака фракции белков различны как по химическому составу, так и по физико-химическим свойствам (температура свертывания, оптимум осаждения и границы высаливания).

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Э. Гесснер — Распределение азота в миозине и миостромине. 1916. (Диссертация)
2. М. Д. Ильин — Организованные белки мышечного волокна (миозины и миостромины), СПб., 1900 г. (Диссертация).
3. М. Д. Ильин — К характеристике белков рыбьего мяса. Материалы ВНИИРП, вып. 4, 1935.
4. Д. И. Кураев — О белковом состоянии мышц спокойных и деятельных (диссертация). СПб., 1896.
5. Л. Л. Прухницкий — К характеристике белков рыбьего мяса. 1912. (Диссертация).
6. Н. Умиков — Физиология белкового запаса в животном организме. Физиологический сборник, т. II, 1891.
7. Ярославцев — Специфические белки мышечной ткани. Физиологический журнал им. Сеченова, XIX, вып. 4, 1935.
8. A. J. Danilewskii — Myosin, seine Darstellung, Eigenschaften Umwandlung im Synthesis und Rückbildung aus demselben. — Zeitschr. f. Physiol. Chemie, B. V, 1881.
9. O. Fürth — Ueber die Eiweisskörper des Muskelplasmas. Archiv f. experim. Path. u. Physiol., Bd. 26, 1895.
10. M. I. Galwialo und C. I. Kreines — Verteilung des Stickstoffs, Phosph. Eiweiss u. Schwef. in Miosin u. Miostram. Biochemin. Z. B. 222, 1930.
11. I. F. Logan — The soluble proteins of the muscle tissues of the haddock. Contributions to Canadian Biology and Fisheries. N. S. V. VI, N. 1, 1930.
12. Hans H. Weber — Das kolloidale Verhalten der Muskeleiweisskörper. Biochem. Ztschr., Bd. 158, H. 1—3, 1925.
13. — Wladimirov — Verteilung des Eiweissstickstoffs in Muskelgewebe. Biochem. Ztschr., Bd. 167, H. 1—3, 1926.
14. Wladimirov — Beiträge zur kolloidchem. Charakteristik der Miosin u. Miostram im Herzen, Biochem. Ztschr., B. 222, 1930.

SUMMARY

Four fractions of protein have been isolated from the muscle tissue of the *Lucioperca lucioperca*: 1. albumins — water soluble, 2. myosins — soluble in brine solutions, 3. myostromins — soluble in weak alkaline solutions, 4. the protein of sarcolemma nuclei, etc — the residue after isolating by solutions.

Fractions of protein have been hydrolyzed by a twenty per cent hydrochloric acid, the contents of nitrogen of the amino — acid groups in the hydrolytic solutions was determined by the Van-Slyke method. Besides the contents of sulphur, phosphorus and iron have been determined. The temperature of coagulation, the optimum precipitation and the limits of salt precipitation have been determined.

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ КИСЛОТ В РЫБНЫХ МАРИНАДАХ

К. А. Калинина

(Лаборатория химического консервирования)

ON THE METHOD FOR DETERMINING VOLATILE ACIDS IN PICKLED FISH.

By K. A. Kalinina

Одним из важных показателей качества рыбных маринадов является кислотность. Для установления доброкачественности многих видов консервного сырья, полуфабрикатов и готовой продукции определение общей кислотности (титруемой), активной кислотности (рН) и количества летучих кислот является обязательным.

Для рыбных маринадов, технологический процесс приготовления которых изучается только в последние 2—3 года, соответствующих стандартов не имеется.

По литературным данным известно, что за границей для получения менее острых маринадов, кроме уксусной кислоты, применяется лимонная и молочная кислоты, сообщающие маринадам более мягкий кислый вкус. В СССР при обработке рыбного сырья употребляют главным образом уксусную кислоту.

Уксусная кислота — это органическая одноосновная кислота предельного ряда $C_nH_{2n}O_2$, точка кипения ее -118° .

Низшие члены ряда жирных кислот, к которым относится уксусная кислота, перегоняются с парами воды и без них, почему они и называются летучими кислотами.

В иностранной и русской технической литературе имеются обширные работы по методике определения общего содержания летучих кислот в вине, которые и брались за основу всеми исследователями при разработке методики определения кислотности пищевых продуктов.

На русском языке есть работы по методике определения летучих кислот в плодах и овощах и изделиях из них, но для рыбных продуктов соответствующих работ не опубликовано.

Одно из новейших руководств для оценки рыбных консервов, составленное Ленинградским отделением ВНИРО [1], содержит описание методов определения общей и активной кислотности, относительно же методики определения летучих кислот здесь не дается никаких указаний.

Подробное описание метода определения летучих кислот в вине приводится в руководстве Гроссфельда по исследованию пищевых продуктов [2]. Эта методика почти без изменения приведена в стандарте ГОСТ 6346 для консервов в руководстве проф. Околова и Будагина [4] для анализа пищевых продуктов.

Приводим описание определения летучих кислот по Гроссфельду.

Для определения летучих кислот применяется круглодонная колба емкостью 200 мл, которая закрывается каучуковой пробкой с двумя отверстиями. Через одно из них проходит стеклянная трубка с внутренним диаметром 4 мм, доходящая до дна колбы и согнутая под тупым углом. Нижний конец трубки также образует тупой угол, и кончик ее оттянут так, что внутренний диаметр равняется 1 мм.

Через второе отверстие проходит крючкообразная насадка (каплеуловитель), форма и размеры которой даны на рис. 1. Она соединена с хорошо действующим холодильником. В качестве приемника для дестиллята служит высокая эрленмейеровская колба на 300 мл, на которой нанесена метка, соответствующая объему 200 мл жидкости. Прежде всего впускают через трубку, доходящую до дна колбы, сильную струю водяного пара и пропаривают аппарат в течение 10 мин. при свободном от воды холодильнике. Затем прекращают впуск водяного пара, приводят в действие холодильник, помещают в отгонную колбу 50 мл вина и пропускают в нее сильную струю водяного пара.

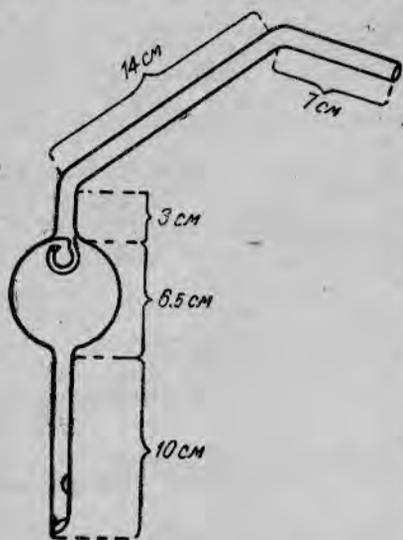


Рис. 1. Каплеуловитель

При одновременном нагревании перегонной и колбы постоянным пропуском водяного пара сгущают вино до объема около 25 мл и следят за тем, чтобы объем жидкости в отгонной колбе не изменился. Перегонку прекращают, когда в приемник перейдет 200 мл жидкости; ведут перегонку таким образом, чтобы этот момент наступил через 50 мин. От начала перегонки. Затем дестиллят нагревают до начала кипения, прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина и титруют $1/10 N$ едкой щелочью.

Относительно определения летучих кислот в пищевых продуктах у Гроссфельда есть указание, что следует предварительно подкислить исследуемую вытяжку серной или фосфорной кислотой, а затем отгонять летучие кислоты. Подкислением достигается разрушение солевых соединений летучих кислот, и при перегонке с паром в де-

стиллят перейдут как свободные, так и бывшие связанными летучие кислоты. Таким образом мы определим их сумму.

При исследовании маринадов свободные и связанные летучие кислоты учитывались нами раздельно. С этой целью мы вначале производили отгонку с паром воднорастворимых летучих кислот, а затем к той же пробе прибавляли ортофосфорную кислоту и отгоняли связанные летучие кислоты. Применение метода Гроссфельда для определения кислотности рыбных маринадов и полуфабрикатов показало, что при соблюдении условий метода, указанных для вина, мы выделяем далеко неполно летучие кислоты и маринадов, так как кислотность их во много раз превышает кислотность вина. Это подтверждается целым рядом цифр, которые мы приводим в таблице 1.

На основании вышеприведенных данных мы пришли к выводу, что при количественном определении в маринадах летучих кислот, как свободных, так и связанных, следует увеличить объем получаемого дестиллята до 500—600 мл (вместо рекомендуемых методикой 200 мл). При

Зависимость между содержанием летучих кислот и количеством полученного дистиллята

Таблица 1

Наименование анализируемого вещества	Копия. аналитического вещества (в мг)	Время отгона (в мин)	Свободные летучие кислоты				Связанные летучие кислоты				Примечание		
			Копия. полученного дистиллята (в мг)	NaOH 0,37 N на титрование (в мл)	Кислотность отделимых оснований, выраженная в % к кислотности отделимых оснований (в %)	Сумма свободных летучих кислот (в %)	Копия. полученного дистиллята (в мг)	NaOH 0,37 N на титрование (в мл)	Кислотность отделимых оснований, выраженная в % к кислотности отделимых оснований (в %)	Сумма связанных летучих кислот (в %)			
Уксусно-солевой раствор из подготовительной маринадной ванны	10	45	200	2,8	0,63	0,733	86,1	200	1,4	0,316	0,459	64,2	Сумма свободных и связанных летучих кислот (выраженная в CH_3COOH)
		50	200	0,35	0,079		10,75	200	0,5	0,113		24,6	
		30	100	0,10	0,023		3,15	100	0,12	0,03		6,1	
То же	10	не определено	200	2,2	0,495	0,721	68,65	200	1,6	0,360	0,529	68,05	1,250
			200	0,8	0,18		24,90	200	0,45	0,101		19,0	
			100	0,1	0,023		3,19	100	0,15	0,034		6,4	
То же	10	45	200	2,05	0,462	0,611	75,6	200	1,35	0,304	0,551	55,17	1,16
		30	200	0,55	0,124		20,29	200	0,8	0,180		32,67	
		20	100	0,11	0,025		4,09	100	0,25	0,056		10,1	
То же	10	35	200	2,2	0,495	0,736	68,07	200	1,7	0,333	0,904	39,7	1,7
		35	200	0,82	0,185		25,1	200	1,4	0,316		32,78	
		18	100	0,25	0,056		7,61	100	1,0	0,220		22,8	
Сельдь-полуфабрикат для маринадов	5	—	500	3,3/1/2 N	1,34	1,34	100	500	2,0 1/10 N	0,08	0,09	38,8	1,43
			100	0,3/10 N	—	—	—	100	0,3 1/10 N	0,01		11,1	
			100	1/10 0,3	—	—	—	100	0,22	—		—	
Контрольный опыт	H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	50 мг	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Сельдь-полуфабрикат для маринадов	5	—	500	12,05 1/10 N	1,04	—	98,1	500	1,95	0,074	0,08	92,5	1,14
			100	0,5	0,017		1,6	100	0,25	0,004		5,0	
			100	0,28	0,002		0,19	100	0,22	0,002		2,5	

Отгон с водяным паром по методу Лроссфелда

кислотности анализируемого образца около 1% для анализа берется 1—5 г или соответственное количество 10%-ной водной вытяжки.

Отгон считался законченным, когда результаты титрования дестиллята, который мы собирали и титровали дробными порциями, давал показания, близкие к контрольному опыту.

В последующих анализах маринадов на кислотность мы отгоняли первую порцию дестиллята в 500 мл и две контрольные порции по 100 мл. Таким образом для каждого анализируемого образца, при определении в нем свободных и связанных летучих кислот в отдельности, требовалось получить 1 200—1 400 мл дестиллята и затратить 3,5—4 часа времени (при суммарном определении летучих кислот затрата времени вдвое меньше).

При отгоне летучих кислот с паром необходимо строго соблюдать условия метода: сохранять определенный объем жидкости в отгонной колбе и вести перегонку так, чтобы определенное количество дестиллята получить в указанное методикой время, только тогда можно получить совпадающие результаты в параллельных опытах.

На результаты анализа влияют также формы и размер аппаратуры, на что указывает ряд авторов (проф. А. Марх, проф. Церевитинов и др.).

Прибор, применявшийся нами при перегонке летучих кислот, изображен на рис. 2.

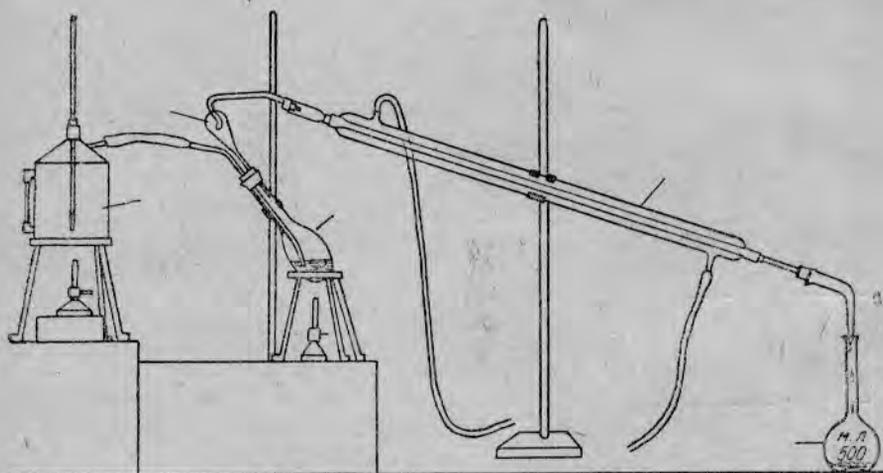


Рис. 2. Прибор для перегонки летучих кислот

Воду для парообразователя применяли дистиллированную, которая освобождалась от углекислоты получасовым кипячением перед началом отгона летучих кислот.

Применение водопроводной воды для парообразователя не рекомендуется, так как помимо углекислоты в ней находятся растворимые бикарбонаты, которые, разлагаясь при кипячении, дают повышенное содержание углекислоты, влияющей на результаты титрования. Дестилляты, содержащие уксусную кислоту, титровались в наших опытах едким натром, без подогревания, в присутствии индикатора—фенолфталеина.

В литературе встречаются указания на то, что при определении летучих кислот в консервах и в вине перед титрованием можно отгон нагревать до температуры, близкой к кипению. Но эти указания имеют в виду очень слабые концентрации летучих кислот, соответствующие

десятым и сотым долям процента, а в маринадах мы имеем кислотность около 1—2%. Проверка действия подогревания на точность титрования растворов уксусной кислоты крепости около 1% показала, что при подогревании не получается устойчивых результатов в параллельных пробах ввиду улетучивания уксусной кислоты; титрование же на холоду давало устойчивые результаты. Соответствующие данные приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Влияние подогревания на результаты титрования уксусной кислоты едким натром

Наименование анализируемого вещества	Взято для определения (в мл)	Разбавлено водой перед титрованием (в мл)	Пошло на титрование NaOH 1/100 N (в мл)	Условия титрования
Уксусная кислота (химически чистая 2%-ный раствор)	3	25H ₂ O	8,80	При комнатной температуре 14°—18°
	3	25 "	8,75	
	3	25 "	8,70	
	3	25 "	8,80	
То же	3	25 "	7,60	Нагревание до начала кипения
	3	25 "	7,60	
	3	25 "	7,80	
	3	25 "	7,50	
	3	25 "	7,80	
То же	3	25 "	7,50	Нагревание до 100°
	3	25 "	7,80	
То же	3	25 "	7,0	Нагревание до закипания
	3	25 "	7,20	
	3	25 "	7,90	
То же	3	25 "	5,50	Продолжительное нагревание, не доводя до кипения, на слабом пламени

Определение содержания летучих кислот в рыбных маринадах методом перегонки с водяным паром требует громоздкой аппаратуры, продолжительного времени и связано с получением больших объемов дистиллята, что представляет неудобство при титровании.

Принимая во внимание вышеуказанные недостатки макрометода для определения содержания летучих кислот, мы пытались подыскать для маринадов более быстрый и удобный метод. Так известен для овощных консервов метод, рекомендуемый проф. А. Марх и Л. Кишеневской, разработанный ранее для вина Мальвуазеном, описанный в журнале „Консервная промышленность“ [5]. Он рекомендован ими для анализа консервов в руководстве по контролю консервного производства [6]. Приводим описание этого метода и аппаратуры, как оно дается у авторов.

Прибор для отгонки летучих кислот составляется из конической колбочки емкостью в 110 мл и маленького вертикально поставленного холодильника. Через пробку отгонной колбы пропущены вертикальная трубка с делением для подливания воды, оканчивающаяся у самого горла колбы, и соединительная трубка, идущая к холодильнику. Приемником служит мерный цилиндр на 10 мл с делениями на 0,5 мл (рис. 3). Подогревание отгонной колбы производится на спиртовке.

Содержание летучих кислот определяют следующим образом.

„Для анализа берется 10 мл десятипроцентной водной вытяжки из томатного пюре. Отгоняют на спиртовке 7 мл, собирая отгон в мерный цилиндр,

отставляют спиртовку, добавляют из градуированной трубки 2 мл воды и снова отгоняют 2 мл. Так повторяют 4 раза и получают 15 мл отгона.

Собранный дестиллят переводят из цилиндра в небольшую колбочку и после трехкратного ополаскивания цилиндра небольшим количеством воды (1-2 мл) нагревают до начала кипения и титруют $N_{/100}$ -ным раствором щелочи (индикатор — фенолфталеин) [5].

Все определение требует для своего проведения 20—30 мин. согласно указанию авторов (проф. А. Марх и Л. Кишеневская).

Авторы советуют также избегать пригорания вытяжки в отгонной колбе, потому что оно вызывает увеличение количества кислых летучих продуктов в приемнике за счет образования их из органических составных частей анализируемого объекта. Это положение целиком подтвердилось и на вытяжках из рыбных маринадов (таблица 3).

Т а б л и ц а 3

Увеличение летучих кислот при подгорании органического вещества в отгонной колбе

Наименование анализируемого образца	Навеска для анализа (в г)	Количество полученного дестиллята (в мл)	Пошло на титрование NaOH $N_{/100}$ (мл)	Кислотность выраженная в $N_{/10}$ $СВ_3СООН$ (в %)	Примечание
Маринованная мурманская сельдь	1	10	5,15	0,27	Начало обугливания
		10	5,10	0,27	
		10	7,25	0,39	
		10	42,8	2,34	
Маринованная сельдь	1	10	3,0	0,04	Начало обугливания
		10	3,0	0,04	
		10	5,85	0,08	
		10	6,35	0,09	
		10	15,70	2,30	

Несколько иной вариант вышеописанного метода рекомендуется для томатных заливок, так как применение его в данном случае давало пониженные результаты по сравнению с стандартным макро-методом отгона летучих кислот с паром. Для томатных заливок рекомендуется разработанный теми же авторами макро-микро-метод перегонки с паром.

Для перегонки с паром по методу Марха используют тот же прибор, что был рекомендован им для отгона летучих кислот без пара, но вместо градуированной пипетки для впуска воды вставляют трубку для пропускания пара, изогнутую под прямым углом и оканчивающуюся почти у самого дна колбочки. Диаметр верхнего отверстия трубки равен 4 мм, нижний конец ее (диаметр 1 мм) оттянут.

Содержание летучих кислот определяют следующим образом.

„В отгонную колбу помещают 20 мл фильтрата 10% вытяжки из томатной заливки и на спиртовой лампочке отгоняют 10 мл (приемник — мерный цилиндр), после этого присоединяют парообразователь и пропускают пар до получения 50 мл отгона, пламя спиртовки регулируют так, чтобы жидкость в отгонной колбочке во все время пропускания пара оставалась на уровне 10 мл. Дестиллят нагревают до начала кипения и титруют. Все определение требует 20—25 мин.“ [5].

Авторы указывают при этом, что в течение 20—25 мин. отгоняется большая часть летучих кислот, но если продолжить отгон до 50 мин., то еще некоторая, небольшая часть летучих кислот перейдет в дестиллят.

Большая часть летучих кислот пищевых продуктов дает с водой хорошо смешивающиеся жидкости, причем эти смеси при определенном

процентном соотношении компонентов часто обладают постоянной точкой кипения. Количественный отгон летучих кислот представляет большие трудности; в определенной точке устанавливается равновесное соотношение между количеством кислот в парах и в растворе, которое не изменяется в течение всей дальнейшей перегонки. Процессу перегонки летучих кислот способствует применение водяного пара. Несмотря на то, что температура кипения чистых растворов этих кислот выше температуры кипения воды, они улетучиваются вместе с водяным паром из раствора пропорционально парциальной упругости их паров при данной температуре.

Так как даже при длительной перегонке полного количественного отгона летучих кислот достигнуть весьма трудно по вышеуказанным причинам, то в лабораторной практике для отдельных продуктов устанавливают свои условные методы определения большей части находящихся в исследуемом объекте летучих кислот. Для рыбных маринадов нами были найдены такие условные границы отгона при определении летучих кислот методом перегонки с водяным паром (макро-метод).

Макро-микро-метод проф. Марха также подвергался проверке в нашей лаборатории на рыбных маринадах, исходя из того, что механическое перенесение метода одного объекта на другой недопустимо; точность метода, отдельные детали работы, время, требуемое для исследования, в значительной степени зависят от химического состава продукта.

По химическому составу рыбные маринады отличаются от овощных и фруктовых консервов богатством белковых веществ. Во время отгонки летучих кислот из вытяжек, богатых белками, получается сильное вспенивание, которое при работе с микро-аппаратурой представляет большие затруднения. Добавление вазелинового масла и пемзы несколько предохраняет от вспенивания и способствует равномерному кипению.

На основании ряда анализов, проведенных с маринованной сельдью, мы несколько видоизменили конструкцию прибора (рис. 4) и процесс определения летучих кислот

Отгонную колбочку Эрленмейера мы заменили круглодонной колбой емкостью в 100 мл. Круглодонная колбочка лучше выдерживает нагревание и при перегонке в ней можно оставить 2—3 мл жидкости (как это указывается в методике), не опасаясь, что колба лопнет или выжжка подгорит, как это случается в колбочке Эрленмейера, где 2—3 мл распределяются тонким слоем по дну колбочки.

Некоторые изменения были внесены также в части, касающейся количества полученного дистиллята. Мы остановились на следующем варианте метода проф. Марха, видоизмененном в применении к рыбным маринадам.

В отгонную колбу помещают 10 мл водной вытяжки из маринада или 10 мл уксуснокислого тузлука, предварительно разведенного водой, прибавляют в нее 2 мл вазелинового масла, 2—3 кусочка пемзы величиной с горошину и осторожно нагревают на слабом пламени спиртовой горелки. Дистиллят собирают в мерный цилиндр в количестве — 10 мл, после чего спиртовку отставляют, колбу охлаждают и добавляют

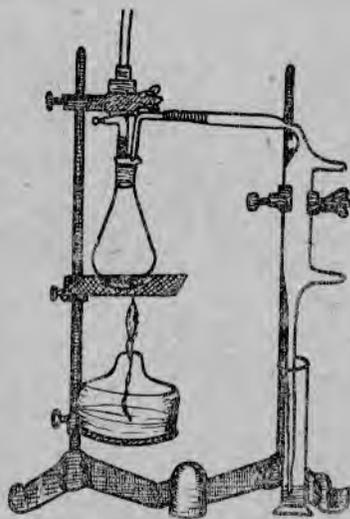


Рис. 3. Прибор для отгонки летучих кислот по методу проф. А. Марх и Л. Кишневской

в нее через делительную воронку 10 мл воды, освобожденной от углекислоты. Затем отгоняют вторую порцию дестиллята (8—10 мл), снова добавляют воды и отгоняют третью порцию дестиллята (8—10 мл). Если результаты титрования третьего отгона дают показания, близкие к контрольному опыту, то на этом отгон заканчивают.

Титрование дестиллята производится едким натром без подогревания в присутствии индикатора-фенолфталеина. Результаты титрования пересчитывают на уксусную кислоту и относят к содержанию свободных воднорастворимых летучих кислот.

После выделения свободных летучих кислот к исследуемой пробе добавляют 1 мл ортофосфорной кислоты для разрушения солевых соединений и отгоняют связанные летучие кислоты, которые также выражают в уксусной кислоте. Параллельно проводится контрольный опыт, показания которого отнимают от основного опыта.

Время, потребное для определения кислотности по макро-микро-методу при условии учета свободных и связанных кислот отдельно, колеблется от 1,5 до 2 час., в зависимости от кислотности маринадов. При совместном учете свободных и связанных кислот потребуются в два раза меньше времени.

Сравнение макро-микро-метода определения летучих кислот с рекомендуемым для пищевых продуктов стандартным методом отгона летучих кислот с паром произведено было на нескольких образцах рыбных маринадов. Результаты приведены в таблице 4, из которой видно, что в одних случаях мы получили полное совпадение результатов по двум сравнимым методам, в других — такого совпадения не было. Так как оба метода являются условными, то трудно ожидать полного совпадения аналитических данных. Для получения окончательного заключения потребуется провести большее количество анализов различных образцов маринадов.

При анализе маринадов макро-микро-метод определения летучих кислот в том варианте, каким мы пользовались, дает мало преимуществ по сравнению со стандартным методом. Правда, для не-

которых образцов удастся сократить вдвое время анализа, зато имеется другое неудобство: во время проведения опыта требуется непрерывное наблюдение аналитика. Предварительное освобождение маринадной вытяжки белков путем их выделения может улучшить условия отгона летучих кислот в микроаппаратуре, но потребует дополнительного времени для осаждения и отделения белков. Этот вопрос требует дальнейшей разработки.

ВЫВОДЫ

1. Определение летучих кислот в рыбных маринадах методом отгонки с водяным паром (по ОСТ 6346 для консервов) не дает их количественного учета.

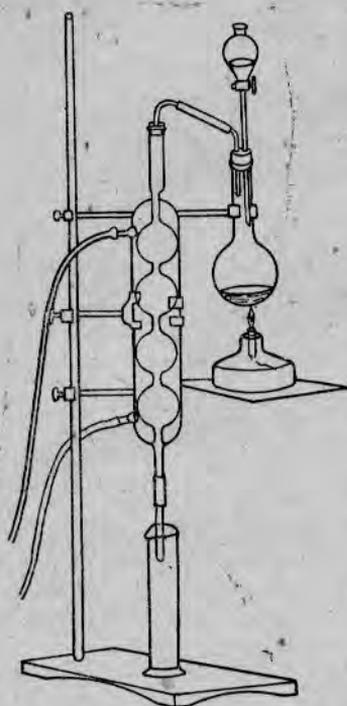


Рис. 4. Видоизмененный прибор для отгонки летучих кислот

Сравнение двух методов определения летучих кислот

Дата анализа	Метод определения	Объект анализа	Количество вещества для анализа	Свободные летучие кислоты						Связанные летучие кислоты						Сумма летучих кислот свободных и связанных $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ (%)	Продолжительность анализа
				Количество дестиллята (в мл)	На титрование дестиллята (в мл)	На контрольный опыт (в мл)	На рабочий опыт (в мл)	В отделе-ных порциях (в %) (в мл)	Сумма (в %)	Количество дестиллята (в мл)	На титрование дестиллята (в мл)	На контрольный опыт (в мл)	На рабочий опыт (в мл)	Соержание $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ (в %)			
28/IX 1936 г.	Макро-метод. Отгон с водяным паром	Маринад из астраханской сельди	10 мл водной 10%-ной вытяжки (соответ. 1 г маринованной сельди)	100	10,75	2,24	8,51	0,467	0,592	100	3,75	2,75	1,0	0,055	0,776	2,5 час	
				100	3,60	2,41	1,19	0,065		100	3,00	2,48	0,52	0,029			
				100	3,40	2,35	1,05	0,058									
28/IX 1936 г.	Макро-микро-метод. Отгон без пара	То же	То же	9	5,8	0,12	5,68	0,311	0,530	9	2,60	0,12	2,48	0,136	0,775	1 час 20 мин.	
				9	4,1	0,12	3,93	0,219		9	2,10	0,12	1,98	0,109			
28/IX 1936 г.	Макро-микро-метод. Отгон с паром	То же	То же	25	2,55	0,74	1,81	0,0998	0,335	25	2,0	0,53	1,47	0,081	0,757	2 часа	
				25	2,65	0,57	2,08	0,114		25	2,30	0,53	1,77	0,097			
				25	1,60	0,6	1,0	0,055		25	1,85	0,5	1,35	0,074			
17/IV 1937 г.	Макро-метод. Отгон с водяным паром	Маринад из мурманской сельди	1 г фарша из маринованной сельди	500	37,2	10,02	27,18	1,495	1,686	500	13,1	8,7	4,4	0,242	2,004	3 час 20 мин.	
				100	2,65	1,1	1,55	0,085		100	3,5	1,35	2,15	0,118			
				100	2,02	1,0	1,02	0,056		100	1,55	1,4	0,15	0,008			
20/IV 1937 г.	Макро-микро-метод. Отгон без пара.	То же	То же	10	7,45	0,12	7,33	0,403	0,663	10	5,0	0,20	4,80	0,264	1 час 40 мин.		
				10	4,85	0,12	4,73	0,260		10	3,92	0,20	3,72	0,205			

2. Количественное определение содержания в маринадах свободных и связанных воднорастворимых летучих кислот методом перегонки с паром связано с получением больших съёмов дистиллята (около 1 л при навеске для анализа 1—2 г маринада, имеющего кислотность около 1%).

3. Более быстрым методом определения летучих кислот является макро-микро-метод, рекомендованный проф. Мархом для овощных консервов. Этот метод с некоторыми видоизменениями может быть применен к рыбным маринадам.

4. Макро-микро-метод сокращает вдвое по сравнению со стандартным методом время анализа, но требует непрерывного наблюдения аналитика во время проведения отгона.

5. Макро-и макро-микро-методы определения летучих кислот могут давать устойчивые результаты только при очень тщательном соблюдении всех условий применения этого метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы оценки рыбных консервов и других продуктов из рыбы. ВНИРО Ленинград, 1937

2. I. Grossfeld.—Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel. Berlin, 1927

3. В. В. Колчев.—Химическое исследование рыбы и рыбных продуктов. Москва, 1933

4. Ф. С. Околов и Ф. Е. Будагян.—Практические способы исследования пищевых продуктов, 1933

5. Проф. А. Марх и Л. Кишеневская.—О методе определения общего количества летучих кислот в томатных продуктах и заливках. Журнал „Консервная промышленность“, № 2, 1934

6. Проф. А. Марх и Р. Кржевова.—Химико-технический контроль консервного производства, 1935

SUMMARY

1. The determination of volatile acids in pickled fish by the method of water-steam distillation does not give quantitative estimate of the acids.

2. The quantitative determination of free and combined water-soluble volatile acids in the pickles by the method of steam distillation is connected with getting large volumes of distillate (about one litre to every one-two grams of material being analyzed which has about one per cent acidity).

3. A faster method for determining volatile acids is the macro-micro method recommended by Professor Markh [5,6] for preserved vegetables. This method with some alterations can be used for pickled fish.

4. The macro-micro method reduces the time of analysis by one half in comparison with the method of water-steam distillation, but requires a continuous observation by the analyst during the time of distillation.

5. The macro and macro-micro methods for determining volatile acids may give results only if all conditions of the method are carefully observed.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ¹⁾

Т. И. Макарова

(Лаборатория химического консервирования. 1935 г.)

INVESTIGATION ON CHEMISM OF THE PROCESS FOR OBTAINING SMOKE-LIQUID.

By T. I. Makarova

Исследование, выполненное лабораторией на вышеназванную тему, имело целью выяснить химизм процесса получения коптильной жидкости из дубовой древесины по разработанному Всесоюзным научно-исследовательским институтом рыбообрабатывающей промышленности (ВНИИРП) способу [14, 15] и установить влияние влажности сырья (древесины) на качество получаемой жидкости.

В общем виде это исследование производилось следующим образом.

Дубовая древесина различной влажности подвергалась сухой перегонке. Получаемые подсмольные воды перерабатывались в коптильную жидкость установленным способом. При изготовлении коптильной жидкости делались анализы исходного сырья (древесины) и промежуточных продуктов по всем стадиям приготовления жидкости (подсмольной воды, кислого и нейтрализованного конденсатов), а также анализ готовой коптильной жидкости.

Вся указанная работа была проведена в июне-июле 1935 г. на опытном заводе коптильной жидкости при бондарно-механическом заводе им. Дзержинского в Астрахани.

А. ПОЛУЧЕНИЕ КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ.

Производство коптильной жидкости по разработанному ВНИИРП способу складывается из процессов:

- 1) сухой перегонки древесины для получения подсмольной воды;
- 2) конденсации подсмольной воды и удаления из нее метилового спирта и резкопахнущих низкокипящих веществ (низших альдегидов, ацетона) путем отгонки фракции, кипящей до 100°, т. е. получения кислого конденсата;
- 3) нейтрализации полученного кислого конденсата;
- 4) облагораживания нейтрализованного конденсата продуванием нагретой жидкости воздухом. В процессе облагораживания из нейтрального конденсата выделяется небольшое количество дистиллята с резким дурным

¹⁾ В работе принимала участие лаборант Т. Ю. Хренникова.

запахом, а сама жидкость сильно темнеет, меняет желтый оттенок на красноватый и приобретает приятный специфический аромат коптильной жидкости.

1. Получение подсмольной воды сухой перегонкой древесины

При термическом разложении древесины в специальной реторте получают газообразные продукты, дестиллят и уголь. Дестиллят состоит из двух быстро разделяющихся слоев: из водного погона, или так называемой подсмольной воды, и из смолы. Коптильная жидкость готовится из водного погона [15].

В качестве основного исходного сырья для получения подсмольной воды были взяты небольшие обрезки дубовых досок, выдержанных в течение около двух лет на бондарном заводе им. Дзержинского. С целью выяснения зависимости между влажностью древесины и качеством получаемой из нее коптильной жидкости сухая древесина (влажность 7,19%) перед перегонкой подвергалась специальному увлажнению путем замочки в воде при температуре 25—30°.

Кроме дубовых отходов бондарного завода из выдержанной древесины в качестве сырья для получения подсмольной воды были использованы также сырые дубовые дрова. Из указанного сырья было проведено шесть гонок подсмольной воды:

гонка № 2 из бондарных отходов в воздушно-сухом состоянии,

гонка № 5 из бондарных отходов, предварительно замоченных в воде в течение одних суток,

гонки № 3 и 8 из бондарных отходов, предварительно замоченных в воде в течение четырех суток,

гонки № 6 и 7 из дубовых дров с корой.

Согласно литературным данным [2, 3, 13] при термическом разложении древесины в начале процесса в первую очередь выделяется вода вследствие испарения содержащейся в древесине влаги. В конце же перегонки выделяются главным образом тяжелые, нерастворимые смолистые вещества и газы и очень мало жидкого дестиллята. Основная масса дестиллята в виде сложной смеси продуктов выделяется в экзотермический период процесса (T° 200—350°), когда происходит собственно разложение древесины (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина) и образование главной массы продуктов сухой перегонки.

Исходя из этого, можно предполагать, что в целях получения коптильной жидкости выгоднее не перерабатывать весь дестиллят, получаемый при перегонке древесины, а отделять в процессе перегонки и перерабатывать в коптильную жидкость только среднюю фракцию дестиллята, выделяющуюся в период экзотермического разложения древесины. Для проверки этого предположения в гонках № 3 и № 6 мы собирали и перерабатывали весь дестиллят, а в параллельных гонках № 7 и № 8—дестиллят, выделившийся только в течение экзотермического периода.

Полученные при сухой перегонке древесины подсмольные воды отстаивались от взвешенной смолы и затем перерабатывались в коптильную жидкость. Переработке в коптильную жидкость подвергались подсмольные воды:

- № 2— подсмольная вода гонки № 2
- № 3— " " " " № 3
- № 5— " " " " № 5
- № 6— " " " " № 6
- № 7— дестиллят, выделившийся в течение экзотермического периода гонки № 7
- № 8— дестиллят, выделившийся в течение экзотермического периода гонки № 8

Принятая в дальнейшем нумерация кислых и нейтральных конденсатов и копильных жидкостей соответствует нумерации подсмольной воды, из которой получались эти продукты.

По внешнему виду подсмольные воды № 3, 5, 6, 7 и 8 почти не различаются. Все они одинаково интенсивно окрашены в буровато-желтый цвет, слегка мутны и обладают резким специфическим запахом. Подсмольная вода № 2 отличается более темной, красноватой окраской.

Сухая перегонка древесины производилась в специальной реторте.

2. Получение кислого конденсата

Подсмольные воды, отделенные отстаиванием от взвешенных частиц, помещались в разгонный аппарат и подвергались перегонке до тех пор, пока в отгон не переходило 25% объема всей взятой жидкости (температура кипения до 99,7°). Остаток в аппарате представлял кислый конденсат.

Во всех случаях при получении кислого конденсата наблюдалось оседание смолы на стенках разгонного аппарата. В кислом конденсате № 2 смола, кроме того, выделилась темными маслянистыми блестками на поверхности жидкости в аппарате.

Все полученные кислые конденсаты представляют собой прозрачные кислые жидкости с резко кислым смолистым запахом, темного, красно-коричневого цвета; кислый конденсат № 2 несколько темнее остальных. Отогнанный дестиллят — мутный, интенсивно окрашен в буровато-желтый цвет, с резким неприятным запахом и имеет кислую реакцию.

3. Нейтрализация кислого конденсата (получение нейтрализованного конденсата)

Полученный в результате разгонки подсмольной воды кислый конденсат по охлаждении подвергался нейтрализации сухим двууглекислым натрием.

Для гарантии полноты связывания кислот и придания конденсату щелочности в жидкость вводился в конце нейтрализации небольшой избыток соды — в количестве 5% от теоретически потребного для нейтрализации конденсата. В процессе нейтрализации наблюдалось выделение на поверхность жидкости небольшого количества смолы. Относительно больше всего выделилось смолы при нейтрализации кислого конденсата № 2. По мере выделения смолы удалялась счерпыванием. Выход нейтрализованного конденсата из кислого составляет 95% по объему.

Полученные нейтрализованные конденсаты представляют собой слегка мутные жидкости темного, желто-коричневого цвета с несильным смолистым запахом. Наиболее ароматичным оказался нейтрализованный конденсат № 2.

4. Облагораживание нейтрализованного конденсата

Облагораживание заключается в продувании нейтрализованного конденсата воздухом при нагревании и дополнительном подщелачивании его. В результате этого процесса усиливается и улучшается аромат жидкости, и она приобретает специфический аромат копчености, свойственный копильной жидкости.

При нашем исследовании облагораживание производилось двумя различными способами (по степени подщелачивания жидкости).

Первый способ. Нейтрализованный конденсат насыщался бикарбонатом натрия на холоде, затем нагревался до 40—50°, после чего через него начинали просасывать воздух, продолжая поднимать температуру

до 70—80°. Дальнейшее продувание воздухом производилось при этой температуре до полной готовности копильной жидкости. Готовность жидкости определялась органолептически.

По окончании облагораживания нагревание жидкости прекращали, а продувание воздухом продолжали до остывания жидкости.

Второй способ. Нейтрализованный конденсат без подщелачивания нагревали и продували воздухом как при первом способе. Подщелачивание производилось по окончании облагораживания во время остывания жидкости. Когда температура жидкости достигала 40° (и выше), в нее добавляли бикарбонат натрия в количестве, равном избытку соды, добавленному при нейтрализации кислого конденсата. После добавления соды жидкость еще некоторое время продували воздухом.

По первому способу приготовлены копильные жидкости 2А, 6А и 7А, а по второму 2Б, 3Б, 5Б и 8Б.

В процессе облагораживания нейтрализованного конденсата по обоим способам во всех случаях отгонялся буроватого цвета дестиллят с резким неприятным запахом, наблюдалось сильное потемнение жидкости и выделение из раствора небольшого количества смолы.

Выход копильной жидкости из нейтрализованного конденсата составил 87,5% по объему, а из исходной подсмольной воды — 62,3% по объему.

Всего было получено 7 образцов копильных жидкостей: 2А, 2Б, 3Б, 5Б, 6А, 7А и 8Б. Копильные жидкости 2А, 2Б, 3Б — прозрачные, темного красно-коричневого цвета; 5Б, 6А, 7А и 8Б — мутные, темного желто-коричневого цвета. Наиболее ароматичны копильные жидкости 2А и 2Б, наименее ароматичны — 6А и 7А; близкое к последним положение занимает образец 5Б. В общем же все полученные образцы копильных жидкостей, за исключением 2А, недостаточно ароматичны.

Б. ИСПЫТАНИЕ ОБРАЗЦОВ КОПИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ НА СЕЛЬДИ

Для определения копильной способности полученных копильных жидкостей были проведены опыты мокрого копчения сельди.

Дегустацией сельди установлено, что:

1. Действие жидкости, состоящее в придании рыбе запаха и вкуса копчености, выражено в разной степени у различных образцов копильных жидкостей. Наибольшей способностью придавать запах и привкус копчености обладает жидкость 2А, дающая вполне удовлетворительный эффект мокрого копчения соленой сельди. Далее в порядке убывающей силы аромата и вкуса копчености рыбы располагаются копильные жидкости: 6А, 7А, 2Б, 5Б и 3Б. Копильная жидкость 8Б совсем не оказывает копящего действия на сельдь.

2. Все полученные копильные жидкости способны достаточно сильно окрашивать внешний покров и поперечные срезы мяса сельди; копильные жидкости 2А, 2Б, 3Б, 5Б и 8Б окрашивают сельдь в желто-бурый цвет, а 6А и 7А — в золотисто-желтый.

В. ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОПИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

При получении копильных жидкостей параллельно проводилось химическое исследование процесса их выработки путем анализа древесины, промежуточных продуктов, т. е. подсмольной воды, кислого и нейтрализованного конденсатов и готовой копильной жидкости.

Результаты анализов сведены в таблицы 1—3.

Определения кислотности, щелочности, содержания плотного остатка смолистых веществ, летучих кислот, формальдегида, метилового спирта,

ацетона, числа омыления, эфирного числа и восстанавливающей способности производились методами, принятыми при анализе продуктов сухой перегонки древесины — жижики и смол, а также при анализе некоторых других продуктов; в последнем случае методика соответственно несколько видоизменялась [2, 3, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 16, 17, 18, 19]. Определения содержания летучих альдегидов и фенолов производились методами, разработанными для копильной жидкости автором настоящей работы [10].

Т а б л и ц а 1

Анализ древесины

Характеристика древесины	Плотность при 25°)	Содержание в % к сырому веществу				Содержание в % к аб- солютно сухому веществу		
		влага	общ. азот	клет- чатка	пенто- заны	общ. азот	клет- чатка	пенто- заны
Обрезки дубовых до- сок [отходы за- вода в воздушно-сухом состоянии (гонка № 2)]	0,650 (0,548— 0,773)	7,19	0,118	52,84	16,13	0,127	56,93	17,38
То же после суточной замочки (гонка № 5)	0,735 (0,644— 0,806)	14,08	0,109	48,24	15,58	0,127	56,16	18,12
То же после четырех- суточной замочки (гонки № 3 и 8) . . .	0,799 (0,672— 0,970)	25,82	0,088	40,66	14,89	0,119	54,81	20,08
Продажные дубовые дрова с корой (гонки № 6 и 7)	0,872 (0,600— 1,032)	32,43	0,092	37,76	14,54	0,136	55,88	21,52

Как видно из данных таблиц, процесс получения копильной жидкости из подсмольной воды в основном сводится к уплотнению подсмольной воды, причем происходит удаление низкомолекулярных соединений (альдегидов, метилового спирта и ацетона) и накопление смолистых и восстанавливающих веществ.

Из изменения показателей по отдельным стадиям процесса следует, что:

1. Получение копильной жидкости по разработанному ВНИИРП способу заключается в уплотнении подсмольной воды, причем из нее удаляются все низкомолекулярные соединения и происходит накопление смолистых и восстанавливающих веществ.

2. Получение кислого конденсата представляет собой процесс разделения смеси органических соединений путем разгонки и не сопровождается заметными химическими явлениями. При этом из подсмольной воды отгоняются часть воды, метиловый спирт, ацетон, частично летучие альдегиды, в том числе весь формальдегид, около 25% фенолов и эфиров и 12—15% кислот. Смолистые вещества (характеризуемые плотным остатком) концентрируются в кислом конденсате. Уменьшение восстанавливающей способности происходит, очевидно, вследствие уменьшения содержания альдегидов.

3. При нейтрализации кислого конденсата бикарбонатом натрия помимо нейтрализации свободных кислот происходят глубокие химичес-

1) Результаты показаны как среднее из 10 определений. Цифры в скобках оказывают крайние значения, полученные при определениях.

	Подсмольная вода								Кислые конденсат														
	№ 2		№ 3		№ 5		№ 6		№ 7		№ 8		№ 2		№ 3		№ 5		№ 6		№ 7		
	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7
Показатели	1,0288	1,0174	1,0162	1,0124	1,0141	1,0182	1,0363	1,0184	1,0174	1,0147	1,0188	1,0188	1,0363	1,0184	1,0174	1,0147	1,0188	1,0188	1,0363	1,0184	1,0174	1,0147	1,0188
Удельный вес при 25°	8,76	4,76	5,06	4,66	6,16	6,16	10,31	5,39	5,88	5,70	7,39	7,39	10,31	5,39	5,88	5,70	7,39	7,39	10,31	5,39	5,88	5,70	7,39
Кислотность в % уксусной кислоты на 100 см ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Летучие кислоты в % уксусной кислоты на 100 см ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Щелочность в см ³ 1/10 N H ₂ SO ₄ на 100 см ³	113,84	64,86	65,42	62,73	76,65	80,91	129,50	75,64	75,64	65,42	88,54	88,54	129,50	75,64	75,64	65,42	88,54	88,54	129,50	75,64	75,64	65,42	88,54
Число омыления в мл КОН на 1 см ³	4,94	2,69	2,38	2,52	2,52	3,08	4,37	2,33	2,72	1,60	2,56	2,56	4,37	2,33	2,72	1,60	2,56	2,56	4,37	2,33	2,72	1,60	2,56
Эфирное число в % метилацетата на 100 см ³	3,54	2,04	1,99	1,59	1,33	1,90	4,43	2,54	2,58	1,83	2,11	2,11	4,43	2,54	2,58	1,83	2,11	2,11	4,43	2,54	2,58	1,83	2,11
Плотный остаток в % на 100 см ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Зола в % на 100 см ³	420	480	800	360	500	480	320	180	200	52	84	84	320	180	200	52	84	84	320	180	200	52	84
Летучие альдегиды в мг ацетальдегида на 100 см ³	1123,15	652,41	656,28	544,19	698,79	786,92	1185,01	635,41	605,26	510,95	636,18	636,18	1185,01	635,41	605,26	510,95	636,18	636,18	1185,01	635,41	605,26	510,95	636,18
Фенолы в мг карболовой кислоты на 100 см ³	110	91	87	105	80	80	100	80	80	80	63	63	100	80	80	80	63	63	100	80	80	80	63
Восстанавливающая способность в см ³ фелингова раствора на 100 см ³	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы
Формальдегид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Метиловый спирт	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ацетон	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Показатели	Нейтрализованный конденсат							К о н т н л ь н а я ж и д к о с т ь							
	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	2А	2Б	3Б	5Б	6А	7А	8Б			
	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	2А	2Б	3Б	5Б	6А	7А	8Б			
Удельный вес при 25°	1,0937	1,0529	1,0568	1,0432	1,0555	1,1037	1,0958	1,0566	1,0635	1,0866	1,0921	1,0787			
Кислотность в % уксусной кислоты на 100 см ³	—	—	—	0,46	1,03	—	—	—	—	—	—	—			
Летучие кислоты в % уксусной кислоты на 100 см ³	9,70	5,24	6,13	5,82	6,83	10,16	10,81	5,70	6,10	5,86	7,67	7,64			
Щелочность в см ³ 1/10 N H ₂ SO ₄ на 100 см ³	109,20	32,95	71,55	—	—	263,45	158,13	56,48	154,37	735,57	580,25	159,85			
Число омыления в м ² КОН на 1 см ³	44,22	34,56	31,42	32,77	37,03	47,47	38,38	26,15	26,37	47,25	45,90	30,97			
Эфирное число в % метилацетата на 100 см ³	5,83	4,59	4,14	3,73	3,61	6,26	5,06	3,45	3,48	6,23	6,05	4,09			
Плотный остаток в % на 100 см ³	20,52	11,35	11,72	9,54	11,72	21,42	20,12	12,24	12,99	15,65	17,24	16,01			
Зола в % на 100 см ³	9,19	4,65	5,12	4,12	5,12	10,55	9,62	5,57	6,47	8,97	9,63	7,77			
Летучие альдегиды в м ² ацетальдегида на 100 см ³	18	10	10	12	32	14	14	5	6	4	6	8			
Фенолы в м ² карболовой кислоты на 100 см ³	649,32	419,74	390,37	411,24	534,14	142,16	427,47	309,20	224,94	217,21	286,78	313,07			
Восстанавливающая способность в см ³ фелингова раствора на 100 см ³	286	143	111	114	95	266	266	167	160	182	174	182			
Формальдегид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Метилловый спирт	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Ацетон	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

кие превращения, следствием которых является осмоление жидкости и увеличение ее восстанавливающей способности и эфирного числа.

4. Накопление смолистых¹⁾ и восстанавливающих веществ и эфиров

Таблица 3

Кислотность отгонов при конденсации
подсмольных вод
(Получение кислого конденсата)

Отгон при получении кислого конденсата	Кислотность в 2 уксусной кислоты на 100 см ³ отгона
№ 2	4,58
№ 3	2,70
№ 5	2,84
№ 6	2,79
№ 7	3,69
№ 8	3,68

в процессе нейтрализации кислого конденсата происходит параллельно уменьшению содержания в нем альдегидов и фенолов и, повидимому, объясняется уплотнением последних в результате изменения реакции среды.

5. В процессе облагораживания нейтрализованного конденсата не наблюдается самостоятельных характерных химических превращений, в том числе образования смолистых веществ, и он является лишь как бы продолжением процесса нейтрализации в части завершения образования восстанавливающих групп и их активизации. Способ облагораживания и степень щелочности конденсата не влияют на размер происходящих изменений.

6. В процессе облагораживания жидкость концентрируется, и из нее выделяется некоторое количество дистиллята. В отгон вместе с водой выделяются частично фенолы, альдегиды и эфиры.

Полученные копильные жидкости несколько различаются по своему составу. Как видно из таблицы 2, в копильной жидкости содержится в разных случаях от 12 до 21,5% нелетучих при 100° веществ (плотного остатка) и соответственно от 88 до 78,5% летучей жидкой фракции.

Плотный остаток состоит из смолистых веществ, Na-солей органических кислот и бикарбоната натрия. Летучая жидкая фракция состоит главным образом из воды и содержит, кроме того, небольшое количество летучих органических соединений в виде фенолов, альдегидов и эфиров. Содержание смолистых веществ в копильной жидкости колеблется в разных случаях от 3 до 6%. Содержание фенолов — от 0,22 до 0,44%, эфиров — от 3,45 до 6,26%, летучих альдегидов — от 0,004 до 0,014%, летучих кислот — от 5,70 до 10,81% и золы — от 5,5 до 10,5%. Удельный вес жидкости колеблется от 1,0566 до 1,1037 и восстанавливающая способность — от 160 до 260.

При этом наблюдается следующая зависимость между показателями. Удельный вес жидкости тем больше, чем выше содержание в ней плотного остатка и главным образом Na-солей. Содержание же последних тем

¹ Содержание смолистых веществ в нейтрализованном конденсате и готовой копильной жидкости определяется как разность между плотным остатком и золой. При этом учитывается то обстоятельство, что при определении золы сжиганием навески в муфеле происходит разложение уксуснокислого и двууглекислого натрия с образованием углекислого натрия, вследствие чего получаемое содержание золы, примерно, в 1,6 раза меньше фактического содержания солей в жидкости.

выше, чем больше щелочность жидкости и содержание в ней летучих кислот.

Восстанавливающая способность жидкости выше у образцов, содержащих больше смолистых веществ и фенолов¹⁾. В свою очередь содержание фенолов больше в тех жидкостях, где больше смолистых веществ. Эфирное число выше в жидкостях с более высокой щелочностью.

Сопоставляя полученные данные по составу коптильных жидкостей с результатами их испытания на селди путем мокрого копчения, приходим к следующим выводам.

1. Коптильное действие (вкус копчености у рыбы) и ароматичность коптильной жидкости определяются содержанием в ней смолистых веществ, фенолов и эфиров и выражены тем сильнее, чем выше содержание указанных веществ.

2. Красящая способность сильнее у коптильных жидкостей с большим содержанием смолистых веществ и фенолов и ни в коей мере не зависит от степени щелочности жидкости.

3. Коптильное действие коптильной жидкости проявляется сильнее у образцов с более высокой щелочностью.

Наблюдаемое различие в составе отдельных коптильных жидкостей, определяющее их различное коптильное действие, объясняется качеством подсмольных вод, из которых были получены эти жидкости.

Сопоставляя данные таблицы 2, наблюдаем полную зависимость состава коптильных жидкостей от состава исходных подсмольных вод.

Подсмольные воды, более богатые содержанием смолистых веществ и фенолов, дают коптильные жидкости с большим содержанием этих веществ, большей восстанавливающей (антиокислительной) и красящей способностью и более сильным коптильным действием и ароматичностью. От содержания свободных кислот в подсмольной воде зависит содержание Na-солей в коптильной жидкости, ее удельный вес и щелочность.

Состав подсмольной воды, как видно из таблиц 1 и 2, зависит при одинаковом режиме сухой перегонки от влажности перегоняемой древесины. Повышение влажности перегоняемой древесины ведет к получению подсмольной воды с более низким содержанием смолистых веществ, фенолов и эфиров, дающей при переработке коптильную жидкость низкого качества.

Отсюда следует, что для приготовления хорошей коптильной жидкости с высокой восстанавливающей способностью и сильным коптильным действием нужна подсмольная вода из возможно более сухой древесины, а самый процесс перегонки последней надо вести с таким рас-

¹ Интересные в этом отношении данные были получены ранее [11] при определении восстанавливающей способности летучей части и плотного остатка опытного образца коптильной жидкости. Образец коптильной жидкости в количестве 100 см³ был подвергнут перегонке до прекращения выделения дестиллята; дестиллят был собран, а неперегнавшийся остаток высушен до постоянного веса при 100° и растворен в 100 см³ дистиллированной воды. Затем была определена восстанавливающая способность исходной коптильной жидкости, отогнанной летучей части и плотного остатка, при чем были получены такие результаты:

Объекты анализа	Выход из коптильной жидкости в % по весу	Восстанавливающая способность в см ³ фелингового раствора
Коптильная жидкость . . .	100	365,6
Легучая часть (дестиллят)	76,65	59,8
Плотный остаток	18,69	246,2

четом, чтобы получать возможно больший выход растворимых смолистых веществ.

Вопрос о целесообразности получения коптильной жидкости переработкой не всей подсмольной воды, а лишь фракции дестиллята, выделяющейся в экзотермический период процесса при температуре 200—350°, разрешается следующим образом.

Как видно из таблицы 2, вопреки некоторым предположениям (см. стр. 23) различие в составе подсмольных вод № 3, № 8, № 6 и № 7 отсутствует (№ 3 и № 6 — вся подсмольная вода, выделившаяся при перегонке; № 7 и № 8 — фракции дестиллята, выделившиеся в течение экзотермического периода разложения древесины).

Подсмольные воды № 7 и № 8 содержат лишь немного больше кислот и фенолов и меньше смолистых веществ, чем соответственные подсмольные воды № 6 и № 3. Однако эти отклонения так невелики, что фракции дестиллята, выделившиеся при сухой перегонке древесины в экзотермический период, по составу в общем аналогичны всей подсмольной воде, полученной при перегонке данной древесины, и не имеют никаких преимуществ по сравнению с ней для получения коптильной жидкости. Такой вывод полностью подтверждается данными анализа коптильных жидкостей 3Б, 8Б, 6А и 7А и результатами испытания названных жидкостей на сельди. Коптильные жидкости 7А и 8Б из дестиллята, выделившегося в экзотермический период, ни по своему составу, ни по силе коптильного действия и восстанавливающей способности не отличаются от жидкостей 3Б и 6А. Таким образом, нет никаких оснований получать коптильную жидкость из фракции дестиллята, выделяющейся в экзотермический период сухой перегонки. Экономически это представляется просто невыгодным, так как в этом случае теряется в отходах около 30—35% подсмольной воды, вполне пригодной для получения коптильной жидкости.

В результате настоящей работы были установлены следующие физико-химические показатели готовой коптильной жидкости и подсмольной воды, применяемой для выработки коптильной жидкости¹⁾.

Подсмольная вода, применяемая для приготовления коптильной жидкости, должна иметь удельный вес при 20° 1,015—1,025, содержание плотного остатка — не ниже 2,5% и кислотность — от 6 до 9% в пересчете на уксусную кислоту.

Готовая коптильная жидкость должна иметь следующие показатели:

- 1) удельный вес при 20° от 1,08 до 1,10,
- 2) плотный остаток — от 15 до 20%,
- 3) содержание золы — от 8 до 10%,
- 4) летучие кислоты в пересчете на уксусную кислоту — от 7 до 10%,
- 5) летучие альдегиды в пересчете на ацетальдегид — не выше 20 мг на 100 см³,
- 6) фенолы в пересчете на карболовую кислоту — не ниже 300 мг на 100 см³,
- 7) восстанавливающая способность в см³ фелингова раствора на 100 см³ не ниже 250.

ВЫВОДЫ

Процесс приготовления коптильной жидкости из подсмольной воды заключается в уплотнении последней, причем из нее удаляются низкомолекулярные соединения — альдегиды, метиловый спирт и ацетон и происходит накопление смолистых и восстанавливающих веществ. Коп-

¹ Содержание кислот, золы и плотного остатка выражена в объемных процентах — на 100 см³.

тильное действие, выражающееся в придании рыбе окраски, запаха и привкуса копчености, и восстанавливающая (антиокислительная) способность коптильной жидкости зависят от содержания в ней смолистых веществ и фенолов и выражены тем сильнее, чем больше содержание в жидкости указанных веществ. Для приготовления коптильной жидкости подсмольную воду следует получать из возможно более сухой древесины.

ЛИТЕРАТУРА

1. „Анилинокрасочная промышленность“ (журнал), 1933-34.
2. Г. Бэнбери. — Сухая перегонка дерева, 1933, Гослестехиздат, Москва.
3. Г. К. Бенсон. — Химическая переработка древесины, 1934, Гослестехиздат, Москва.
4. С. И. Гакничко. — Коптильная жидкость и ее свойства. „Рыбное Хозяйство СССР“ № 4, 1933.
5. Н. Я. Демьянов и Н. Д. Приишников. — Общие приемы анализа растительных веществ, 1934, Госхимтехиздат, Москва — Ленинград.
6. А. Деревягин. — Получение коптильной жидкости (рукопись).
7. М. Кларк. — Анализ продуктов и материалов сухой перегонки дерева, 1904.
8. Г. Т. Кларк. — Руководство по качественному и количественному органическому анализу, 1934, Укростехиздат, Харьков — Киев.
9. „Лесохимическая промышленность“ (журнал), 1933-34.
10. Т. И. Макарова. — Методы испытания подсмольной воды и коптильной жидкости, инструкция (рукопись).
11. Т. И. Макарова. — Восстанавливающая способность подсмольной воды и коптильной жидкости (рукопись).
12. Г. Мейер. — Анализ и определение строения органических веществ, 1935, Научно-техническое издательство, Харьков.
13. К. И. Ногин. — Сухая перегонка дерева. Научно-техническое издательство Ленинград, 1931.
14. С. Н. Суржин. — Опытное производство рафинированной подсмольной воды, „Рыбное Хозяйство“, № 4, 1937.
15. С. Н. Суржин. — Коптильная жидкость для мокрого копчения рыбы. „Труды ВНИРО“, т. VI, 1937.
16. Г. В. Хлопин. — Методы исследования пищевых продуктов, вып. 3, 1917.
17. „Химическая промышленность“ (журнал), 1933-34.
18. J. Houben. — Die Methoden der organischen Chemie, 1930, Leipzig.
19. H. Mayer. — Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, 1933, Berlin.
20. R. Williams, P. Lasselle, H. Reid. — The Highed Reducing Substances in Freil Wood. Jnd. a. Eng. Chem., August, 1935.

SUMMARY

The process for obtaining smoke-liquid from tar water consists in condensing it; compounds of low molecular weight as aldehydes, methyl alcohol and acetone are removed, and an accumulation of tar and reducing substances takes place. The smoking process which gives the fish the colour, aroma and taste of smokiness, and the reducing (antioxidating) qualities of the smoke liquid, depend on the contents of tar substances and phenols in it; the more the latter are in the liquid the stronger is the character of smokiness evinced. For the obtaining of smoke-liquid tar water should be obtained from wood as dry as possible.

КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

Т. И. Макарова

(Лаборатория химического консервирования, 1935 г.)

THE QUALITATIVE COMPOSITION OF SMOKE LIQUID.

By T. I. Makarova

Технологический процесс получения коптильной жидкости из подсмольной воды древесины лиственных пород заключается в уплотнении ее путем удаления отгонкой фракции с температурой кипения до 100° нейтрализации и подщелачивания остатка двууглекислым натрием на холоде с последующим продуванием жидкости воздухом при небольшом нагревании [3, 8].

Коптильная жидкость представляет собой сложную смесь различных органических веществ — продуктов сухой перегонки древесины перешедших в жидкость из подсмольной воды, и продуктов, вновь образовавшихся в процессе переработки подсмольной воды, в частности, при подщелачивании (осмоление).

Согласно литературным данным [1, 7] подсмольная вода состоит из 80—90% воды и 10—20% органических соединений, главную массу которых составляют уксусная кислота и метиловый спирт; затем идут другие спирты, кислоты — гомологи уксусной — и различные альдегиды, кетоны и эфиры. Кроме того, в подсмольной воде растворена кубовая или растворимая смола, состоящая по Ногину [7] из уксусной кислоты (8,16%), воды (31,84%) и твердого пека (60%), состав которого неизвестен. Предполагают, что пек состоит из различных продуктов полимеризации и альдегидофенольных смол. По Бенсону [2] количество растворимой смолы в подсмольной воде составляет 10—12%, а согласно данным Хаулея и Кальдервуда [14] она более богата фенолами и кислотами, чем отстойная смола. Ногин и Бенбери также указывают на присутствие в подсмольной воде фенолов. При этом указывается, что в подсмольной воде растворены в незначительных количествах почти все соединения найденные в отстойной смоле.

Что касается отдельных химических соединений, найденных разными авторами в составе подсмольной воды и смолы, то перечень их содержит до 200 наименований. Большинство этих соединений встречается в подсмольной воде лишь в виде следов, не постоянно и не одновременно. Наличие их в подсмольной воде в значительной мере зависит от породы и влажности древесины и режима сухой перегонки.

По литературным данным [1, 6, 7, 9, 13, 14, 16] в составе подсмольной воды и смолы, получаемых при сухой перегонке древесины лиственных пород, наиболее распространены следующие соединения.

1. В подсмольной воде:

- а) кислоты — муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валерьяновая, капроновая, каприловая, кротоновая и ангеликовая;
- б) метиловые эфиры вышеуказанных кислот;
- в) спирты — метиловый, аллиловый, изобутиловый и изоамиловый;
- г) альдегиды — формальдегид, ацетальдегид, фурфурол, метилфурфурол, диметилацеталь, метилаль;
- д) кетоны — ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, этилпропилкетон;
- е) основания — аммиак, метиламин, пиридин, метилпиридин, пироксантин;
- ж) фенолы — пирокатехин.

2. В смоле:

- а) кислоты — уксусная, пальмитиновая, олеиновая, абиетиновая, арахиновая и лигноцериновая;
- б) метиловые эфиры кислот — уксусной, пропионовой, масляной и валерьяновой;
- в) спирты — изоамиловый и изобутиловый;
- г) альдегиды — пропионовый и валерьяновый;
- д) кетоны — ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, метилбутилкетон, диэтилкетон, адипиновый кетон, циклогексанон и метилциклогептанон;
- е) основания — β -метилпиридин, диметилпиридин;
- ж) фенолы и их производные — фенол, о-, м-, р-крезолы, о-этилфенол, ксиленолы, гваякол и его производные, пирокатехин, креозол, метилкреозол, пирогаллол и его метиловые эфиры;
- з) углеводороды — бензол, толуол, м-ксилол и другие;
- и) фураны и их метиловые производные;
- к) ненасыщенные соединения и полимеризованные продукты.

Исходя из данных о составе подсмольной воды и смолы, а также из способа получения коптильной жидкости из подсмольной воды, можно предполагать, что в состав коптильной жидкости входят следующие вещества:

вода;

бикарбонат натрия;

Na-соли кислот: муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валерьяновой, кротоновой, капроновой и каприловой;

эфиры метиловые вышеуказанных кислот, начиная с масляной;

кетоны: диэтилкетон, этилпропилкетон, метилпропилкетон;

спирты: изоамиловый и изобутиловый;

альдегиды: фурфурол, метилфурфурол;

фенолы: фенол, о-, м-, р-крезолы, пирогаллол, пирокатехин;

метиловые эфиры фенолов: пирокатехина (гваякол, креозол и др.) и пирогаллола;

продукты полимеризации и альдегидо-фенольные смолы, образующие пек.

Таким образом, коптильная жидкость является водным раствором значительного количества разнообразных органических соединений, причем концентрация всех этих веществ весьма невелика.

Это положение сильно затрудняет проведение качественного анализа коптильной жидкости обычными приемами качественного органического анализа путем разделения смеси различных веществ дробной перегонкой или кристаллизацией с последующим определением этих веществ в чистом виде по их физическим или химическим свойствам.

Метод разделения смеси путем избирательной экстракции в данном случае более применим. Однако по ряду соображений (главным образом из-за отсутствия необходимых растворителей) нам пришлось от него

отказаться. Мы ограничились групповым качественным анализом коптильной жидкости, чтобы определить содержание в ней различных групп органических соединений с помощью характерных по своему внешнему эффекту реакций (окрашивание, выпадение осадка и т. п.), причем по возможности использовали разделение жидкости перегонкой. В тех случаях, где это представлялось возможным, были произведены также специфические пробы для определения присутствия отдельных веществ.

В качестве образца для исследования была взята коптильная жидкость, полученная из дубовой древесины на опытной установке Лесохимического института в 1934 г. Темная окраска жидкости не позволила произвести непосредственно в ней качественных проб путем цветных реакций. Опыты перегонки показали, что красящие вещества, заключенные в коптильной жидкости, мало или совсем не летучи и при выпаривании ее образуют плотный смолистый остаток, легко растворимый в воде. Отделенная от этого остатка летучая часть коптильной жидкости представляет собой почти бесцветную жидкость со специфическим запахом, указывающим на присутствие в ней помимо воды различных органических веществ.

На основании этого была произведена разгонка коптильной жидкости с целью выделения из нее в бесцветный отгон максимума летучих веществ и определения их путем дальнейшей разгонки или же качественными реакциями. Разгонка производилась следующим образом.

1000 см³ коптильной жидкости перегонялись в колбе на огне до прекращения выделения дистиллята, в результате чего жидкость была разделена на летучую и нелетучую части. Первая представляла собой прозрачную жидкость грязного буровато-желтого цвета с t° кипения 97—102°, с запахом, напоминающим запах коптильной жидкости, но более резким и острым и без примеси запаха дыма. Выход летучей части — 85% объема коптильной жидкости. Нелетучая часть имела вид темнобурой влажной кристаллической массы с острым и сильным запахом дыма. Она хорошо растворима в холодной воде. При отстаивании такого раствора на поверхности его выделяется смолообразная пленка. Выход нелетучей части — 15% от объема коптильной жидкости. При выпаривании нелетучей части получается темнокоричневый порошок с мягким запахом древесной смолы, представляющий собой плотный остаток коптильной жидкости. Этот остаток хорошо растворим в воде, причем получается жидкость, внешне весьма сходная с коптильной жидкостью, но без ее специфической ароматичности. Содержание плотного остатка в коптильной жидкости — 20,52 г на 100 см³, что составляет 18,72% по отношению к ее весу.

Летучая часть коптильной жидкости была подвергнута многократной перегонке. В результате из нее было выделено небольшое количество мутной жидкости (около 1% по объему летучей части) с неприятным резким запахом, нацело перегоняющейся при температуре 96,5—99°, и около 98,5% прозрачной бесцветной жидкости с легким приятным ароматом и температурой кипения 99,5°. Кроме того, был получен остаток в количестве около 0,5% объема летучей части в виде золотисто-коричневой жидкости с темнокоричневым смолистым отстоем, с температурой кипения выше 140° и сладким запахом горелого дерева.

Нелетучая часть коптильной жидкости для выделения содержащихся в ней летучих продуктов и связанных бикарбонатом кислых веществ была подвергнута многократной перегонке с водой, паром и серной кислотой. При такой перегонке нелетучая часть постепенно теряет специфический аромат коптильной жидкости, приобретает усиленный запах дыма, из раствора выпадают смолы, а остаток принимает некоеобразный вид, растворимость и его в воде уменьшается. Дистилляты почти бесцветны и обладают ароматичностью, более мягкой, чем у коптильной жидкости, без примеси запаха смолы и дыма.

Отсюда можно сделать вывод, что специфическую ароматичность за-

паху коптильной жидкости придают содержащиеся в ней различные летучие вещества, а запах дыма и смолы коптильной жидкости определяют вещества, заключенные в ее плотном остатке, за исключением Na-солей кислот, которые, как известно, запаха не имеют.

Коптильная жидкость, выделенные перегонкой ее различные фракции летучей части, дистилляты из нелетучего остатка и остатки от перегонок подверглись качественному анализу. При анализе определялись реакция среды на лакмусовую бумагу, отношение к крепким минеральным кислотам и щелочам и наличие восстанавливающих веществ, спиртов, фенолов, кетонов, альдегидов и карбоновых кислот различными специальными реакциями.

В результате исследования мы пришли к выводу, что в состав коптильной жидкости входят:

- 1) летучие соединения типа спиртов, имеющие свободную спиртовую группу;
- 2) летучие соединения типа фенолов, имеющие свободную фенольную группу, а также производные фенолов (вероятны метиловые эфиры);
- 3) летучие соединения типа альдегидов;
- 4) летучие соединения типа кетонов;
- 5) летучие карбоновые кислоты в виде Na-солей;
- 6) нелетучие сложные смолообразные соединения, образующие вместе с Na-солями кислот плотный остаток жидкости, обладающие восстанавливающей способностью и имеющие в своем составе фенольные и альдегидные группы.

Специальными качественными пробами установлено присутствие в коптильной жидкости следующих органических соединений: 1) аллилового спирта (следы), 2) фурфурола (следы), 3) карболовой кислоты, 4) пирогаллола, 5) пирокатехина, 6) уксусной кислоты, 7) пропионовой кислоты.

Формальдегида, метилового и других спиртов жирного ряда, кроме аллилового, ацетона и карбоновых кислот выше пропионовой, в коптильной жидкости не найдено.

Присутствие или отсутствие муравьиной кислоты, различных фенолов, помимо указанных, и эфиров не доказано в виду отсутствия типичных для них реакций окрашивания или осаждения. По тем же причинам не идентифицированы кетоны и альдегиды.

Образование свободной щелочи при взбалтывании летучей части коптильной жидкости и отгонов из ее нелетучей части с нейтральным раствором сульфата натрия, даже при отсутствии выпадения осадка, указывает (по Кларку) на то, что в числе присутствующих в коптильной жидкости летучих альдегидов или кетонов имеются соединения, в которых карбонильная группа связана с метильной или находится в кольце. Об этом свидетельствует также легкость образования иодоформа при приливании раствора иода и разбавленной щелочи ко всем отгонам и остаткам от различных перегонок коптильной жидкости, при отсутствии в жидкости ацетона и низших спиртов жирного ряда.

Исходя из того, что положительную реакцию на альдегиды в летучей части коптильной жидкости дает только фракция с отчетливой реакцией на фурфурол, можно предполагать, что других альдегидов, кроме фурфурола и его производных (метилфурфурола), в летучей части коптильной жидкости не содержится.

Помимо перечисленных выше соединений несомненно присутствие в коптильной жидкости воды и бикарбоната или образовавшегося вследствие его разложения карбоната натрия, на что указывает и слабо щелочная реакция жидкости.

Таким образом, в результате исследования мы пришли к выводу, что коптильная жидкость представляет собой водный раствор смеси различных органических соединений, а именно: Na-солей угольной, уксусной

и пропионовой кислот, фенолов и их производных, кетонов и сложных смолообразных веществ. Кроме того, в жидкости имеются в виде следов фурфурол, метилфурфурол и аллиловый спирт.

Установленный в результате исследования качественный состав копильной жидкости, как видно при сравнении, весьма близок к приведенному в начале статьи предположительному составу жидкости, подобранному на основании данных о составе подсмольной воды и процесса получения из нее копильной жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Бэнбери. Сухая перегонка дерева. Гослестехиздат, Москва, 1935.
2. Г. К. Бенсон. Химическая переработка древесины, Москва, Гослестехиздат, 1934.
3. А. Деревягин. О получении копильных жидкостей, „Лесохимическая промышленность“, 1933.
4. Г. Т. Кларк. Руководство по качественному и количественному органическому анализу, Харьков-Киев, Укрлестехиздат, 1934.
5. Г. Майер. Анализ и определение строения органических веществ, Харьков, Научно-техническое издательство, 1935.
6. С. П. Насакин. К характеристике некоторых побочных продуктов сухой перегонки дерева, „Лесохимическая промышленность“ № 1-3, 1933.
7. К. И. Ногин. Сухая перегонка дерева, Ленинград, Научно-техническое издательство, 1931.
8. С. Н. Суржин. Копильная жидкость для мокрого копчения рыбы, „Труды ВНИРО“, т. VI, 1937.
9. Тищенко, Лашкевич и Скульская. О составе кубовой березовой смолы, „Прикладная химия“ т. III, № 3, 1930.
10. Г. В. Хлопин. Методы исследования пищевых продуктов и напитков, вып. III, 1937.
11. „Химическая промышленность“ (журнал), 1933-34.
12. I. Houben. — Die Methoden der organischen Chemie, 1930.
13. L. Howley. — Wood Distillation, 1923.
14. L. Howley a. Calderwood. — Industrial and Engineering Chemistry, 17, 1925.
15. M. Klar. — Technologie der Holzverkohlung, Berlin, 1931.
16. R. Williams, P. Lasselle, H. Peid. — The Highed Reducing Substances in Freil Wood. — Ind. a. Eng. Chem., August, 1935.

SUMMARY

A qualitative analysis has been made and it has been determined that smoke liquid is a water solution of a mixture of different organic compounds, viz: Na-salts of carbonic, acetic, propionic acids, phenols (also pyrogallol, pyrocatechine and carbolic acid) and their derivatives (suppositionally methyl ethers), ketones (not identified) and compound resin-like substances having in their composition phenolic and aldehydic groups.

Besides there are in the liquid traces of furfurool, methyl-furfurool and allyl alcohol. Formaldehyde, acetone, carbonic acids higher than the propionic acid, methyl and other alcohols of the aliphatic series are not in the smoke liquid. The presence of ethers has not been determined.

ПОСОЛ ВОЛЖСКОЙ СЕЛЬДИ (*CASPIALOSA CASPIA VOLGENSIS*) С ПРИМЕНЕНИЕМ КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

С. Н. Суржин.

THE SALTING OF THE VOLGA HERRING (*CASPIALOSA CASPIA VOLGENSIS*) BY USING THE SMOKE-LIQUID.

By S. N. Surzhin

Вопрос о применении коптильной жидкости при консервировании рыбы возник впервые у нас в 1930 г., когда были получены из-за границы три образца жидкости:

Eichenrauch Fluss. (из древесины дуба),

Weissbuchenrauch Fluss. (из древесины белого бука),

Rotbuchenrauch Fluss. (из древесины красного бука).

Присланные образцы подверглись технологическому испытанию, и было признано, что их использование при обработке некоторых рыбных объектов вполне допустимо [5].

Результаты этого испытания дали толчок к разработке метода производства отечественной коптильной жидкости из продуктов сухой перегонки дерева [10]. По получении коптильной жидкости была проведена специальная работа по посолу волжской сельди. Посол сельди производился на Оранжевом комбинате Волго-Каспийского треста в весеннюю пору 1933 г. с применением коптильной жидкости, полученной из древесины дуба на ползаводской установке Лесохимического института, и в весеннюю пору 1936 г. с применением коптильной жидкости, впервые изготовленной в г. Астрахани [11].

Первоначально при нашем исследовании имелось в виду:

1) определить по химическим и органолептическим показателям влияние коптильной жидкости на сельдь, посоленную в целом и разделанном виде;

2) проследить за качественными изменениями соленой сельди при ее хранении в течение 6 мес.

Ввиду ограниченного количества коптильной жидкости посол сельди производился в бочках. Одновременно были проведены посолы сельди в тех же условиях, но без применения коптильной жидкости (контрольные посолы).

При проведении работы мы поставили себе следующие требования:

а) посол сельди произвести в одинаковых условиях по всем вариантам обработки рыбы;

б) сельдь-сырец, подвергаемая посолу, должна быть первосортной и обязательно одинакового размера (рядовая);

в) посол сельди произвести сухим способом из расчета одинаковых дозировок соли (20% от веса рыбы) во всех вариантах обработки рыбы;

г) перед посолом сельдь-сырец подвергнуть охлаждению льдосолевой смесью;

д) при посоле сельди с коптильной жидкостью применять ее в дозировках 2% по отношению к весу обрабатываемой сельди (на 100 кг сельди 2 л коптильной жидкости).

I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА ПО ПОСОЛУ ВОЛЖСКОЙ СЕЛЬДИ

Были заготовлены образцы соленой сельди по следующим вариантам (табл. 1):

Таблица 1

Способ разделки сельди, взятой для посола	Дозировка коптильной жидкости в % к весу обрабатываемой сельди	Дозировка соли в % к весу обрабатываемой сельди
Сельдь-колодка	Контрольный посол без жидкости	20
То же	2 %	20
Сельдь обезглавленная	Контрольный посол без жидкости	20
То же	2 %	20

Посол сельди производился в мае 1933 г. в момент массового ее лова, что обеспечивало получение первосортного сырца для работы. Отсортированная на плоту рыбозавода рядовая сельдь охлаждалась в ваннах льдосолевой смесью в течение около 15 час. После этого у сельди, предназначенной для посола в разделанном виде, отрезали голову вместе с грудными плавниками и через головной разрез удаляли внутренности. Охлаждение сельди обеспечивало постепенное просаливание ее в бочках. Перед посолом рыбу тщательно промывали в охлажденном тузлуке для удаления с нее остатков слизи, крови и проч. Охлажденную и промытую сельдь брали в таком количестве, чтобы при укладке ее в бочку сверх уторов было два ряда рыбы.

Исходя из веса сельди, укладываемой в бочку, отвешивали необходимое количество соли (20% к весу рыбы) и отмеривали коптильную жидкость (2% к весу рыбы).

Сельдь перед укладкой ее в бочку обваливали в соли. На дне бочки, предварительно замоченном водой, разбрызгивали коптильную жидкость, насыпали небольшой слой соли и укладывали рыбу поперечными рядами: нижний ряд — спинками к низу, а во всех остальных рядах бочки — спинками кверху. При этом каждый ряд сельди пересыпали солью и обрызгивали коптильной жидкостью. На верхний ряд сельди укладывали крышку бочки, а сверху на него — небольшой груз.

Через 6—8 дней после посола (при температуре воздуха в выходе 9—11°), когда в бочках до $\frac{3}{4}$ их высоты уже образовывался тузлук и рыба уплотнялась, в бочки добавляли рыбу из параллельных посолов. После ручной отжимки бочки закупоривали. Вытекавший через щели при укупорке бочки тузлук собирали и вновь наливали в бочку через шкантовое отверстие. В некоторых случаях приходилось добавлять в бочки небольшое количество (0,5—1 л) тузлука, взятого из других бочек с соленой сельдью того же посола. После забивки шкантовых отверстий окончательно укупоренные бочки клали на бок. В течение десяти дней, для лучшего просаливания рыбы, бочки перекачивали в одном направлении через каждые сутки на $\frac{1}{4}$ оборота.

Заготовленные образцы сельди были доставлены в Москву, где они хранились на рыбной базе „Союзрыбсбыта“ при температуре около 0°.

Периодически (через 1, 3 и 5,5 мес. после посола сельди) производились наблюдения за изменениями тузлука и рыбы.

II. ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЬДИ И ТУЗЛУКОВ

В установленные сроки для исследования отбирали средние пробы сельди и тузлуков, которые подвергались органолептической оценке и химическому анализу.

Химические определения сельди ограничивались следующими показателями: 1) влажность, 2) соленость (по Мору), 3) жирность (по Сокслету), 4) содержание общего азота (по Кьельдалю), 5) белкового азота (по Барнштейну), 6) аммиачного азота (по методу ольденбургских сельскохозяйственных станций¹⁾ и 7) аминного азота (по Зеренсену).

Результаты химического анализа соленой сельди приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Сроки анализа сельди	Сельдь-ко- лодка, посо- ленная без копильной жидкости	Сельдь-ко- лодка, посо- ленная с копильной жидкостью	Обезглавленная сельдь, посолен- ная безкопильной жидкости	Обезглавлен- ная сельдь, посоленная с копильной жидкостью
Влажность (в %)				
1 мес. хранения	49,56	52,33	53,09	56,67
3 " "	49,20	52,72	53,55	53,42
5,5 " "	49,01	49,34	52,18	53,30
Соленость (в %)				
1 мес. хранения	14,07	14,12	15,77	14,94
3 " "	14,33	14,79	15,39	13,75
5,5 " "	14,93	13,37	14,26	13,48
Содержание общего азота (в %)				
1 мес. хранения	3,31	3,42	3,10	2,95
3 " "	3,36	3,46	3,34	3,02
5,5 " "	3,31	3,05	3,25	2,94
Содержание белкового азота (в %)				
1 мес. хранения	3,11	2,87	2,75	2,66
3 " "	3,02	2,87	2,86	2,55
5,5 " "	2,77	2,75	2,88	2,52
Содержание аммиачного азота (в мг на 100 г)				
1 мес. хранения	5,16	2,58	3,92	5,16
3 " "	3,25	1,90	1,57	2,13
5,5 " "	2,69	4,70	4,14	3,70
Содержание аминного азота (в мг на 100 г)				
1 мес. хранения	45,21	51,13	29,37	32,33
3 " "	69,41	77,75	73,25	75,61
5,5 " "	86,12	115,80	89,09	100,60

¹⁾ Метод основан на просасывании воздуха, лишенного аммиака, через подогретую до 25° смесь, состоящую из анализируемого вещества, дистиллированной воды и известкового молока.

Необходимо отметить, что сельдь-сырец, поступившая в посол, содержала 72,89% влаги. В соленой сельди содержание влаги значительно уменьшилось, что видно из табл. 2. Во всех анализах по трем срокам хранения содержание влаги в мясе сельди почти одинаково, с незначительными колебаниями в сельдях различных вариантов посола. Наибольшее количество влаги содержалось в обезглавленной сельди, посоленной с коптильной жидкостью, а наименьшее — в сельди-колодке, посоленной без коптильной жидкости.

Полученные анализом показатели солености мяса рыбы существенно не отличаются друг от друга по всем вариантам посола и разным срокам хранения. Показатели содержания общего белкового азота не дают больших колебаний по различным вариантам посола и срокам хранения сельди.

Количество аминного азота нарастает в сельди с увеличением срока ее хранения по всем вариантам посола. Наибольшее нарастание аминного азота обнаружено в образцах сельди, посоленной с коптильной жидкостью.

Результаты химического анализа тузлуков приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Сроки анализа тузлука	Тузлук от сельди-колодки, посоленной		Тузлук от обезглавленной сельди, посоленной	
	без коптиль- ной жидкости	с коптильной жидкостью	без коптиль- ной жидкости	с коптиль- ной жид- костью
Удельный вес при 20°С				
1 мес. хранения . . .	1,1986	1,1825	1,1865	1,1730
5,5 „ „ . . .	1,2107	1,1880	1,1923	1,1780
Соленость в %				
1 мес. хранения . . .	29,17	26,97	26,91	24,41
3 „ „ . . .	28,99	24,51	24,83	23,18
5,5 „ „ . . .	27,17	23,65	24,30	21,21
Содержание общего азота в %				
1 мес. хранения . . .	0,44	0,48	0,60	0,58
3 „ „ . . .	0,79	1,15	1,20	1,08
5,5 „ „ . . .	1,12	1,52	1,48	1,62
Содержание белкового азота в %				
1 мес. хранения . . .	0,14	0,16	0,12	0,22
3 „ „ . . .	0,34	0,50	0,70	0,73
5,5 „ „ . . .	0,51	0,70	0,78	0,96
Содержание аммиачного азота (в мг на 100 м.)				
1 мес. хранения . . .	2,88	5,43	5,49	2,58
3 „ „ . . .	5,21	6,05	3,14	5,49
5,5 „ „ . . .	6,30	10,28	9,46	10,73
Содержание аминного азота (в мг на 100 м.)				
1 мес. хранения . . .	52,52	56,94	49,00	52,94
3 „ „ . . .	83,53	109,60	96,67	80,56
5,5 „ „ . . .	152,63	182,91	145,50	143,13

Из результатов анализа видно, что химические изменения, происходящие в тузлуках, выявляются более отчетливо, чем в сельди.

Наблюдается некоторое увеличение удельного веса тузлука после хранения в нем сельди. Соленость тузлуков несколько уменьшается по срокам хранения сельди во всех вариантах посола, что, повидимому, стоит в связи с насыщением их жировыми и азотистыми продуктами.

Количество общего белкового, аммиачного и аминного азота заметно увеличивается во всех образцах тузлука по срокам хранения сельди.

Результаты химического анализа соленой сельди и тузлуков различных сроков хранения показывают колебания ряда химических показателей.

Если в мясе сельди по всем вариантам посола колебания этих показателей резко выражены, за исключением аминного азота, то в тузлуках наблюдаются более заметные химические изменения. По мере увеличения сроков хранения соленой сельди в тузлуках понижается соленость и повышается содержание различных форм азота.

III. ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОБРАЗЦОВ СЕЛЬДИ ПО РАЗЛИЧНЫМ ВАРИАНТАМ ПОСОЛА

Органолептическая оценка сельди производилась в день отбора пробы для химического анализа.

1. Посол сельди-колодки без коптильной жидкости

а) Через 1 мес. хранения. Внешний вид: поверхность сельди серебристая с легким налетом окисляющегося жира. Консистенция сельди и цвет мяса нормальные. Вкус мяса удовлетворительный, с привкусом окисляющегося жира. Продукт сыроватый, имеет запах обычной соленой сельди.

б) Через 3 мес. хранения. Внешний вид: поверхность сельди светлая, слегка серебристая. На поверхности и жаберных крышках имеется налет ржавчины. Консистенция сельди и цвет мяса нормальные. Вкус мяса удовлетворительный, с привкусом окислившегося жира. Продукт имеет запах обычной соленой сельди.

в) Через 5,5 мес. хранения. Внешний вид: поверхность сельди светлая со значительным налетом ржавчины, проникающей в подкожные слои рыбы. Консистенция сельди нормальная. Цвет мяса рыбы желтовато-розовый. Вкус мяса сельди удовлетворительный с привкусом окислившегося жира.

2. Посол сельди-колодки с коптильной жидкостью

а) Через 1 мес. хранения. Внешний вид: поверхность сельди тускловатая, слегка серебристая. Консистенция сельди и цвет мяса нормальные. Вкус сельди удовлетворительный, без привкуса окисляющегося жира; продукт несколько сыроватый с запахом копчености.

б) Через 3 и 5,5 мес. хранения. Внешний вид: поверхность сельди тускловатая, слегка серебристая. Консистенция сельди нормальная. Вкус хороший, зрелой соленой сельди, без привкуса окислившегося жира. В мясе сельди ощущается запах копчености.

3. Посол обезглавленной сельди без коптильной жидкости

а) Через 1 мес. хранения. Внешний вид: поверхность сельди серебристая, с легким налетом окислившегося жира, в особенности в местах головных срезов. Цвет мяса нормальный. Консистенция сельди несколько размягченная. Вкус сельди удовлетворительный, с привкусом окисляющегося жира. Запах обычный, соленой сельди.

б) Через 3 и 5,5 мес. хранения. Внешний вид: поверхность сельди светлая, слегка серебристая, с сильным налетом ржавчины, особенно в местах головных срезов. Консистенция сельди несколько размягченная. Вкус обычной соленой сельди, с сильным неприятным привкусом окислившегося жира.

4. Посол обезглавленной сельди с копильной жидкостью

а) Через 1 месяц хранения. Внешний вид: поверхность сельди тускловатая, слегка серебристая, без признаков окисления жира. Консистенция сельди несколько размягченная. Вкус удовлетворительный, без привкуса окисляющегося жира. В мясе сельди ощущается запах копчености.

б) Через 3 и 5,5 мес. хранения. По органолептическим показателям в сельди не обнаружено заметных изменений по сравнению с ее состоянием после месяца хранения.

Останавливаясь на характеристике сельди и тузлуков по разным вариантам посолов, необходимо отметить следующее.

1. Внешний вид: поверхность сельди, посоленной без копильной жидкости, светлая, с налетом ржавчины. Особенно в этом отношении выделялся образец обезглавленной сельди, посоленной без копильной жидкости. Поверхность сельди, посоленной с копильной жидкостью, тускловатая, слегка серебристая, без налета окислившегося жира — „ржавчины“.

2. Консистенция сельди была различная по вариантам посола. В наилучшем состоянии были сельди, посоленные колодкой, как с копильной жидкостью, так и без нее. Консистенция обезглавленных сельдей была несколько слабовой.

3. Вкус сельди сильно различался в разных образцах. Во всех вариантах посола мясо сельди имело повышенную соленость. В сельдях, посоленных без копильной жидкости, чувствовался неприятный привкус окислившегося жира, особенно заметный после 5,5 мес. хранения.

Образцы сельди, посоленной с копильной жидкостью, этого неприятного привкуса не имели.

Наилучшие вкусовые качества имела сельдь-колодка, посоленная с копильной жидкостью, за ней следует по качеству обезглавленная посоленная с копильной жидкостью колодка обычного посола и затем обезглавленная сельдь обычного посола.

4. Тузлуки от сельди, посоленной с копильной жидкостью, были желто-бурого цвета, а тузлуки сельди, посоленной без копильной жидкости, соломенно-желтого цвета и имели специфический запах. При хранении этих тузлуков на их поверхности собирались сгустки окислившегося жира в виде желто-оранжевых образований, чего не наблюдалось в тузлуках с копильной жидкостью.

IV. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ РАБОТЫ ПО ПОСОЛУ И ИССЛЕДОВАНИЮ ВОЛЖСКОЙ СЕЛЬДИ

Посол сельди в 1933 г. показал, что копильная жидкость обладает антиокислительными свойствами, предохраняющими сельдь от ржавления.

К началу весенней путины 1936 г. в нашем распоряжении имелся паспортизованный образец копильной жидкости, полученной в г. Астрахани.

В программе работ 1936 г. намечались следующие разделы темы по испытанию копильной жидкости:

1) проверка антиокислительного свойства заводского образца копильной жидкости при проведении рыбозаводских посолов сельди,

2) установление минимальной дозировки копильной жидкости, предотвращающей ржавление соленой сельди во время хранения;

3) физиологическое испытание на животных действия сельди, посоленной с копильной жидкостью и без нее.

При экспериментальной работе были проведены бочковые посолы волжской рядовой сельди с различными дозировками копильной жидкости (0,1; 0,5; 1,0 и 2,0% к весу рыбы).

Техника обработки сельди при этих работах была та же, что и при посолах сельди, произведенных в 1933 г.

Органолептические и химические показатели во время длительного хранения этой сельди вновь подтвердили антиокислительное действие коптильной жидкости. Установлено, что для предохранения соленой сельди от ржавления необходимо применять коптильную жидкость в количестве 1% к весу рыбы.

Астраханским отделением ВНИРО в весеннюю путину 1936 г. на Оранжевом комбинате Волго-Каспийского треста проводились работы по чановому посолу сельди с применением различных дозировок коптильной жидкости.

Несколько бочек сельди чанового посола с коптильной жидкостью и без нее было поставлено на длительное хранение в неохлаждаемом складе. При осмотре сельди после 14 мес. хранения оказалось, что сельдь, посоленная без коптильной жидкости, имела резко выраженную ржавчину во всех образцах.

Между тем, образцы сельди, посоленной с 1% коптильной жидкости, или не имели ржавчины, или же имели легкие налеты поверхностно окислившегося жира.

Дегустационное совещание во ВНИРО 13 ноября 1936 г. с участием представителей Главрыбы, ВНИРО, Союзрыбсбыта и других организаций, ознаменовавшись с материалами по этой работе и представленными для дегустации образцами сельди, признало промышленное значение коптильной жидкости как средства для улучшения качества и стойкости соленой сельди.

V. САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЬДИ, ПОСОЛЕННОЙ С КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

По заданию ВНИРО, Научно-исследовательский институт питания изучал вопрос о допустимости с гигиенической точки зрения применения коптильной жидкости при посоле сельди. Для проведения этого исследования Институту питания были переданы образец коптильной жидкости и два образца соленой волжской рядовой сельди: 1) сельдь - колодка бочкового посола без применения коптильной жидкости и 2) сельдь - колодка бочкового посола с применением 1% коптильной жидкости.

Перед проведением серии биологических опытов Институту питания был произведен химический анализ соленых сельдей, давший результаты, почти совпадающие с выводами анализа сельдей, произведенного во ВНИРО. Сельдь, обработанная 1% коптильной жидкости, служила испытуемым объектом, а сельдь одновременного посола без коптильной жидкости — контрольным.

В результате биологических опытов, произведенных санитарно-гигиенической лабораторией Института питания (под руководством Ф. Э. Будагына) был собран большой материал по опытному кормлению белых мышей соленой сельдью в сочетании с другими кормовыми продуктами. В процессе работы производились наблюдения за состоянием мышей и изменением их веса, заканчивалась работа патолого-анатомическим вскрытием животных. Сравнение результатов биологических опытов показало, что суточное потребление мышами мучных шариков с примесью в них сельди, посоленной с коптильной жидкостью, несколько выше, чем потребление шариков из сельди, посоленной без коптильной жидкости. Патолого-анатомическое изучение органов 16 мышей, умерщвленных хлороформированием тотчас же по истечении опытного периода, не отмечало сколько-нибудь заметной разницы между состоянием органов мышей, питав-

шихся сельдью обычного посола, и мышей, питавшихся сельдью с применением 1% коптильной жидкости.

Выводы Института питания таковы:

„Произведенные испытания как сельди, обработанной 1% коптильной жидкости, так и самой коптильной жидкости дают основание заключить, что коптильная жидкость в условиях произведенных экспериментов сколько-нибудь заметного вредного действия на животный организм не оказывает. Это дает основание считать возможным с гигиенической точки зрения практическое применение коптильной жидкости при соблюдении следующих условий.

1. Коптильная жидкость стандартизируется по составу и методу производства.

2. Рыба, обработанная коптильной жидкостью, не может именоваться копченой рыбой, ибо органолептические свойства и метод производства первой весьма отличаются от второй.

3. Выводы данной работы сделаны на основании применения к рыбе 1% коптильной жидкости; в силу этого мнение Центрального института питания о возможности применения коптильной жидкости относится к такой дозировке или весьма близкой к ней.“

На основании материалов ВНИРО по исследованию и применению коптильной жидкости при обработке сельди, а также на основании санитарно-гигиенического заключения Института питания Ученый медицинский совет НКЗ РСФСР от 26 февраля 1937 г. постановил:

„1. Признать приемлемым из гигиенических соображений применение коптильной жидкости для обработки сельди, в целях предохранения последней от ржавчины, в дозе 1%, максимум 2% к весу обрабатываемой рыбы.

2. Считать необходимым при выпуске в продажу сельди, обработанной коптильной жидкостью, установить специальное название для этой сельди.

3. Считать необходимым издание стандарта на коптильную жидкость“.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Коптильная жидкость, изготовляемая из продуктов сухой перегонки дубовой древесины, представляет собой активное антиокислительное средство, которое может быть использовано при посоле сельди.

2. Сельдь, посоленная с добавлением коптильной жидкости, в сравнении с сельдью обычного посола, приобретает значительно большую стойкость при хранении в отношении окисления содержащегося в ней жира (процесс ржавления сельди).

3. Изменения различных форм азота, происходящие в сельди, посоленной обычном способом и с коптильной жидкостью, мало отличались в испытанных вариантах посола.

4. Сельдь, посоленная с коптильной жидкостью, обладает легким запахом и вкусом копчености.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Абаев и И. Першин.—К вопросу об объективных методах определения стойкости и испорченности соленой сельди. „Труды ВНИИРП“, т. II, Москва-Ленинград, Снабтехиздат, 1933 (сообщение I).
2. И. Абаев и И. Першин.—К вопросу об объективных методах оценки качества соленой сельди. „Труды ВНИИРП“, т. II, Москва-Ленинград, Снабтехиздат, 1933 (сообщение II).
3. Н. Березин и И. Говорков.—Посол сельди. Снабкоопгиз, Москва-Ленинград, 1931.
4. С. Гакичко.—Изменения во время посола количественного содержания в рыбе и тузлуке влаги и соли. „Труды НИРХ“, т. II, вып. 2, Москва, 1927.
5. С. Гакичко.—Испытание немецких коптильных жидкостей. „Бюллетень рыбного хозяйства“, № 7-8, 1930.
6. В. Колчев.—Изменения во время посола количественного содержания общего, белкового и аммиачного азота в рыбе и тузлуке. „Труды НИРХ“, т. II, вып. 2, Москва, 1927.
7. И. Леванидов.—Химический состав сельдей Каспийского моря. „Бюллетень Всекаспийской рыбохозяйственной экспедиции“, № 5-6, Баку, 1932.
8. И. Першин и Г. Черноног.—К вопросу об объективных методах определения стойкости и испорченности соленой сельди. „Труды ВНИИРП“, т. II, Москва-Ленинград, Снабтехиздат, 1933.
9. С. Суржин.—Заготовка мороженой сельди в мешочной упаковке. Журнал „Рыбное хозяйство“ № 6, 1937.
10. С. Суржин.—Исследование, получение и испытание коптильной жидкости. „Труды ВНИРО“, т. VI, Москва-Ленинград, Пищепромиздат, 1937.
11. С. Суржин.—Производство коптильной жидкости. Журнал „Рыбное хозяйство“ № 4, 1937.
2. Д. Треслер.—Несколько соображений о посоле рыбы. Астрахань, издание Астраханской ихтиологической лаборатории, 1925.
13. М. Турпаев.—Новые наблюдения по теории посола рыбы. Сборник работ по технологии рыбных продуктов, Москва, Мосрыбвуз, 1931.
14. М. И. Турпаев.—Теория и практика посола сельди в Астрахани. „Известия Петровского общества исследователей Астраханского края“, т. II, Ленинград, Химтехиздат, 1926.
15. В. М. Тютрин и Г. И. Бондарев.—Опыты по переработке мурманских сельдей. „Труды ВНИИРП“, т. II, Москва-Ленинград, Снабтехиздат, 1933.
16. O. Donetzky und W. Uglow.—Die chemischen Umwandlungen in Fischfleisch und Lake bei den verschiedenen Verfahren der Salzung.—Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1931, Mai 31, S. 479.
17. K. Dorf—Fisch und Fleischkonservierung in den Tropen.—Fischwaren und Feinkost-Industrie, № 14, 1930.

SUMMARY

1. Smoke-liquid prepared from products of dry distillation of oak wood is an active antioxidizing means which can be used in the salting of herring.

2. The herring salted with the addition of smoke-liquid keeps much better in storage than the herring salted in the usual way, in respect to oxidation of the fat.

3. The changes of different forms of nitrogen in the herring salted in the usual way and in those salted with the use of smoke liquid proceeded almost in the same way in the tested variations of salting.

4. The herring salted with smoke liquid has a slight flavour of smokiness.

ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИРА ИЗ САЛА ТЮЛЕНЯ ХОЛОДНЫМ СПОСОБОМ

В. В. Колчев и Г. А. Черноморский

(Лаборатория жиров и кормовых продуктов ВНИРО)

EXPERIMENT FOR OBTAINING OIL FROM SEAL FAT BY THE COLD METHOD

By V. Kolchev and G. Chernomorski

Современные способы обработки сала морских животных основаны на применении относительно высоких температур и в некоторых случаях на работе под давлением в несколько атмосфер. До последнего времени основная задача переработки сала морского зверя заключалась в получении технического жира с наибольшим выходом. Вопрос о качестве выпускаемого промышленностью жира стоял на втором плане вследствие крайне скромных требований, предъявляемых к нему потребляющими отраслями промышленности (кожевенная, мыловаренная).

Однако физико-химические свойства природных жиров морского зверя говорят за то, что они могут найти и другое применение — служить полуфабрикатом для приготовления пищевых продуктов. Такой полуфабрикат сохраняет физико-химические качества, свойственные натуральному жиру.

Цикл операций по переработке сала тюленя на жир составляет из двух основных этапов. Первый этап включает в себе: бой тюленя, обеловку, при которой снимается с убитого зверя шкура с прилегающим к ней слоем сала, доставку хоровин (сала на шкуре) на место переработки. Ко второму этапу относятся: строжка сала, т. е. отделение сала от шкуры, и съемка с него остатков мяса, засолка шкур, которые затем передаются для дальнейшей обработки кожевенной промышленности, и собственно переработка сала на жир (вытопка).

Технологический процесс обработки сала в целом вносит иногда весьма существенные изменения отрицательного порядка в качественное состояние жира. Качество обеловки зверя, хранение хоровин, качество строжки сала, условия и длительность хранения сала, процесс переработки сала на жир оказывают большее или меньшее влияние на качество готового жирового продукта.

Несомненно основным условием получения жира высокого качества является свежесть сала-сырца, однако и технологический процесс обработки сала оказывает существенное влияние на свойства готового жира. Термическое воздействие, применяемое обычно при вытопке жира из сала всех морских млекопитающих, имеет целью разрушение оболочек жировых леток, но оно не проходит бесследно и для физико-химического состо-

яния самого жира. Качество жира ухудшается, вследствие чего нередко исключается возможность применения его в качестве пищевого полуфабриката.

В 1935 г. лабораторией жиров и кормовых продуктов ВНИРО было проведено исследование, имевшее целью наметить такой путь технологической переработки сала, при котором 1) термический фактор в обработке сведется к минимуму, 2) сократится длительность технологического процесса и, следовательно, увеличится производительная способность завода, 3) снизятся производственные потери жира.

Материал проведенного исследования должен содействовать отысканию метода рационального построения технологического процесса получения жира из сала ластоногих путем холодной обработки на базе существующего оборудования завода.

Опытная работа была проведена в июне 1935 г. на салотопенном заводе Севгосрыбтреста, расположенном на берегу р. Лаи в 15 км от Архангельска. Производительность этого завода около 100 т сала в сутки. Завод работает 3—4 мес. в году (со второй половины мая до половины или конца августа).

Оборудование завода состоит из следующих аппаратов:

1) салорезки, 2) вальцового пресса для раздавливания кусков сала перед поступлением его на выварку, 3) четырех варочных котлов, снабженных крышками, змеевиками для обогрева, мешалками и подвижными сифонами для слива жира, 4) четырех цилиндрических отстойников, из которых два за последнее время приспособлены для варки сала (без мешалок), 5) двух сепараторов де-Лаваль (грязевого SVK-4 и типа „900“), 6) двух граковых ящиков с ситами для собирания жидких остатков из варочных котлов и 7) винтового пресса для отжимания шквары, поступающей с граковых сит.

Технологический процесс обработки сала (шеллеги) начинается механическим измельчением его на салорезке (ножами), куда оно подается из баржи при помощи вертикального элеватора. Из салорезки разрезанное на куски небольшого размера сало доставляется наклонным элеватором к вальцовому прессу, из которого раздавленные куски сала вместе с жировой жидкостью попадают в бункер, находящийся под прессом. Из бункера полугустую массу направляют в варочные котлы, где происходит варка острым паром. По окончании варки и непродолжительного отстаивания в котле верхнюю отстоявшуюся часть жира спускают из котла в баржи для хранения, нижнюю же часть, более загрязненную, пропускают через сепараторы, и затем также направляют по трубопроводу в баржу. Воду, часть жира и шквару, оставшиеся в котле, спускают на граковые решета, откуда шквара после некоторого обтекания подается транспортером на винтовой пресс. Здесь отжимают шквару от значительной части жира и воды и вывозят ее из завода на площадку для подсушивания в естественных условиях, на воздухе. (Искусственная сушка в имеющейся сушилке пока не совсем налажена). Жидкую часть из граковых ящиков и из сборника под винтовым прессом направляют для очистки на сепараторы. В результате получается жир более низкого качества, чем непосредственно из варочных котлов.

Основная операция технологического процесса — это варка в котлах. Длительность этой операции и выход жира зависят от степени измельчения сала, тщательности перемешивания массы и от соблюдения правильного режима вытопки (температурного режима).

Процесс вытопки в среднем занимает около 6—7 час., не считая загрузки и отстаивания после вытопки. Согласно принятому режиму работы на заводе, общая длительность вытопки составляет около 13 час 25 мин. (см. технический отчет завода за 1935 г.). По отдельным операциям это время распределяется так:

Загрузка варочного котла . . .	1 час 15 мин. или 9,3%
Подпарка сала	3 часа 54 мин. или 29,1%
Варка сала	2 часа 17 мин. или 17,0%
Отстаивание	2 часа 44 мин. или 19,9%
Спуск жира	2 часа 08 мин. или 16,2%
Выгрузка шквары	1 час 08 мин. или 8,5%

Всего 13 час. 26 мин. или 100%	

Таким образом непосредственно на выделении жира уходит 46,1% всего времени; использование оборудования за сезон 1935 г. согласно технологическому отчету завода выражается следующими цифрами в процентном отношении ко времени работы завода:

1. Вертикальный элеватор	41,83
2. Салорезка	45,23
3. Вальцовый пресс	41,13
4. Варочные котлы	89,21
5. Винтовой пресс	47,23
6. Сепаратор тип „900“	68,01
7. „ „ грязевой SVK4	50,18
8. Сито де-Лаваль	0,0

Не останавливаясь на причинах простоя отдельных агрегатов завода, не позволивших достичь 100%-ного использования оборудования, необходимо отметить: а) производительность завода лимитировалась работой варочных котлов, б) на качестве очистки жира отразился недостаток сепараторов и ненадежность их работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с задачей исследования в технологическом процессе обработки сала операции вытопки жира была заменена выделением жира холодным способом. В связи с этим полужидкую массу, собранную в бункере перед варочными котлами, следовало направить в такой аппарат, при помощи которого указанную массу можно было бы разделить на жидкую и плотную части так, чтобы в первой части оказался жир, успевший выделиться из жировой ткани под действием салорезки и вальцового пресса вместе с мелкими обрывками клеточной ткани, а во вторую часть попали бы полужидкие куски сала со значительным содержанием жира. Такой аппарат в виде самоочищающегося сита де-Лавала имелся на заводе, но применение его по утверждению технического руководства завода не дало ожидаемого эффекта, так как не удалось отделить твердую часть массы от жидкой. Отчасти по этой причине мы применили для нашего исследования более простое приспособление, состоящее из деревянного жолоба с плоским дном длиной 4,5 м, шириной 0,35 м и высотой 0,30 м. На высоте 0,10 м от дна было устроено второе „ложное“ дно, составленное из двух частей. Передняя часть этого дна — деревянная — была продырявлена (диаметр отверстий 0,7 см); задняя часть представляла собой деревянную раму с натянутой металлической сеткой с диаметром отверстий около 0,1 см. Назначение жолоба состояло в том, чтобы производить предварительно грубое отделение твердых частиц от жидкости, после чего последняя попадала в сито де-Лавала, где жир-сыроток должен был освобождаться от более мелких частиц и поступать для окончательной очистки на сепаратор.

Во время работы деревянный жолоб был установлен несколько наклонно, причем передний конец его находился над серединой сита де-Лавала, а задний конец был приподнят.

Самоочищающееся сито де-Лавала представляет собой вращающийся барабан, помещенный в металлический кожух; барабан изготовлен из перфорированной (дырчатой) фосфорно-бронзовой жести, на которую натянута металлическая сетка с очень мелкой ячейей.

Подлежащая фильтрации жидкость вводится в кожух сита через отверстия в его крышке, проходит через сетку вращающегося барабана, попадает внутрь его в отфильтрованном виде и отводится из него по центральному полному валу. Плотные частицы, которые не пропускаются сеткой, не задерживаются на ней вследствие вращения барабана, а захватываются скребками, движущимися вокруг барабана. Эти скребки поднимают плотные частицы по задней наклонной стенке для удаления из аппарата. Скребки движутся в направлении вращения барабана, но значительно медленнее его, так что имеется достаточно времени для стекания захваченной вместе с твердыми частицами жидкости. По указанию фирмы, выпускающей эти сита, для очистки жидкости с большим количеством осадка требуется не более 1 НР.

Технологический процесс по намеченной схеме осуществлялся следующим образом. Сало из баржи обычным путем, т. е. через вертикальный (подвесной) элеватор, котлован, салорезку, наклонный элеватор и вальцевый пресс, попадало в бункер; отсюда полугустая масса вместо варочного котла направлялась по трубе в переднюю часть деревянного жолоба на продырявленное ложное дно, и здесь начиналось отделение жировой жидкости от кусков шелеги: жидкость стекала на нижнее дно и по этому дну направлялась к отверстию, через которое сливалась в сито де-Лавалья.

Твердые остатки шелеги задерживались на ложном дне и по мере накопления их передвигали вручную (деревянными лопатками) к задней части жолоба; при этом выделялось еще некоторое количество жировой жидкости, которая, попадая на нижнее дно, стекала затем в сито де-Лавалья. Твердые же остатки шелеги после отделения жировой жидкости направляли из жолоба в варочный котел для выгонки жира обычным способом (острым паром).

Учет количества жидкой массы, образующейся после прохождения сала через салорезку и вальцевый пресс, показал, что в условиях работы завода из сравнительно свежей шелеги (хранилась при температуре не выше 7°) получается в среднем около 36% жировой жидкости.

При обработке шелеги, хранившейся более продолжительное время и при более высокой температуре, относительное количество жировой жидкости возрастает за счет сыротока, выделившегося из шелеги при хранении в барках, однако полученный жир будет значительно пониженного качества. Если считать содержание жира в шелеге в среднем около 92—93% (оно в большой степени зависит от соотношения возрастных групп тюленя в партии), то содержание жидкой части в шелеге будет гораздо выше. Следовательно, предварительная обработка сала, а именно измельчение его, оказалась далеко недостаточной, и при имеющейся на заводе дробильной аппаратуре может стоять вопрос только о частичном получении жира по холодному способу.

Кроме того, следует учесть, что в жировой жидкости после дробления содержится некоторое количество плотных примесей, причем:

плотные частицы	диаметром выше	4 мм	составляют	0,5%
"	"	2—4 "	"	0,8%
"	"	1—2 "	"	2,7%

Всего плотных частиц с диаметром выше 1 мм содержится 4,0%

Действительное содержание нежировых частей в жидкой части массы будет еще выше вследствие наличия в ней плотных частиц меньше 1 мм и следов воды. Так при 1-м опыте общее количество плотных нежировых примесей в жировой жидкости, поступавшей из деревянного жолоба на сито де-Лавалья, составляло 5,7% (на сухое вещество).

После того, как жидкая часть поступала на сито де-Лавалья, она подвергалась фильтрации через вращающийся сетчатый барабан, и уже с меньшим содержанием посторонних веществ жидкость через полуку

ось барабана выходила из сита и по трубе самотеком направлялась на сепаратор SVK-4. Фильтрующее действие сита де-Лавалья оказалось значительным: поступающая на сепаратор SVK-4 жидкость содержала в себе только 1,0% твердых веществ (на сухое вещество). Работа грязевого сепаратора на поступающей в него жидкости показала, что применение его для постоянного отделения загрязнений не дало ожидаемого эффекта: через открытый дроссель нижнего грязевого сборника под барабаном выходили не загрязняющие жир примеси, а жидкая масса того же состава, что и поступала в сепаратор. Поэтому при дальнейшей работе дроссельные отверстия были закрыты, и сепаратор работал как обычный жировой. Однако качество очистки жира было не очень высоким, так как жир, выходящий из сепаратора, содержал около 0,61% твердых веществ и 0,25% влаги.

Такую очистку нельзя было признать удовлетворительной, и жир после SVK-4 перекачивали в жировой сепаратор типа „900“, после очистки на котором жир уже не содержал в себе ни примеси плотных веществ, ни воды.

О качестве работы обоих сепараторов можно судить по составу отходившей из них воды. Так, водная жидкость из сепаратора SVK-4 содержала жира 3,5% и плотного остатка 19,1%, а жидкость из сепаратора „900“ содержала жира 3,2% и плотного остатка 2,1%.

Термические условия работы сепаратора „900“ были такими. До сепарации: температура жидкой части, поступающей в сепаратор, 10°, температура воды, поступающей в сепаратор, 55—69°. После сепарации: температура жира, выходящего из сепаратора, в среднем 45°, температура воды, выходящей из сепаратора, 47°.

Вследствие недостаточной эффективности очистки жира на грязевом сепараторе SVK-4, жировую жидкость после сита де-Лавалья во второй половине опыта пропускали непосредственно через сепаратор „900“. Такая однократная сепарация дала жир вполне удовлетворительного качества очистки.

Длительность всего опыта составила четыре часа, из которых около двух часов приходится на отделение жидкой части от твердой (на деревянном жолобе). Учитывая кратковременность процесса обработки сала, можно было предполагать, что на отдельных этапах его не будет происходить каких-либо заметных изменений химического состава жира, особенно связанных с гидролитическим расщеплением его. Табл. 1 вполне подтверждает указанные соображения в отношении кислотного числа жира (анализы лаборатории салотопенного завода).

Таблица 1

Этап технологического процесса	Кислотное число	Иодное число
Жидкая часть сала после вальцевого пресса	3,4	151,5
„ „ „ сита де-Лавалья	3,2	155,0
Жир после очистки на грязевом сепараторе SVK-4	3,2	141,3
„ „ „ на сепараторе „900“ (в начале опыта)	3,3	—
„ „ „ „ „ (в конце опыта)	3,3	—
Жир после однократного сепарирования на сепараторе „900“	3,2	—

Результаты опыта показали практическую возможность изменения характера технологического процесса и попутно выявили необходимость изменения некоторых операций. В первую очередь нужно было добиться упрощения операции разделения твердой и жидкой части и шелеги после действия вальцевого пресса.

Изучение работы сита выяснило причину недостаточной эффективности его использования техническим руководством завода. Сито де-Ла-

валя было установлено в нескольких метрах от вальцевого пресса, и вращение барабана сита производилось приводным ремнем от маховичка пресса. Произведенный подсчет показал, что скорость вращения барабана сита составляла 45 оборотов в минуту. При столь большой скорости скребки сита, предназначенные для удаления твердой массы из него, естественно, захватывали также значительное количество жировой жидкости, так что внутри барабана успевало проникнуть очень незначительное количество профильтрованного жира. Путем изменения диаметра маховичка нам удалось снизить скорость вращения барабана до 17 оборотов в минуту. При такой скорости работа барабана стала эффективнее, и оказалось возможным в последующем опыте ограничиться использованием только сита де-Лавала для разделения твердой и жидкой части шелеги, исключив из технологического процесса деревянный жолоб. Благодаря этому же операция очистки жира также была сокращена за счет выключения грязевого сепаратора. Жир после сита очищался только на сепараторе „900“.

Таким образом измененный технологический процесс протекал в следующем виде. Из бункера под вальцевым прессом полужидкая масса направлялась по трубе в сито де-Лавала. Во время вращения барабана жидкая часть проходила внутрь сетчатого барабана; скребки же, передвигавшиеся по поверхности барабана с вдвое меньшей скоростью, успевали удалять с поверхности барабана твердые частицы раздробленной шелеги и по наклонной стенке кожуха подводили их к отверстию сита, захватывая однако некоторое количество жидкости. Когда скребки доходили до верхнего открытого края кожуха, с них вручную лопатами снимали раздробленные куски шелеги, попадавшие затем в деревянный жолоб, по которому они поступали самотеком в находящийся рядом варочный котел. (Автоматическое удаление кусков шелеги со скребков не удавалось вследствие больших размеров кусков, застревавших на скребках).

Жировая жидкость, представлявшая собой полочищенный жир, выходила из внутренней части барабана сита по полному валу и стекала в соседний варочный котел. При этом твердая и жидкая части жировой массы отводились в отдельные котлы с целью самостоятельного количественного учета их. Таким образом было выявлено, что из 3425 л полураздробленной жидкой шелеги после пропускания через сито де-Лавала получилось: жидкой части — 1263 л, или 37%, и твердой части — 2162 л, или 63%.

Температура шелеги, поступающей на разделение, была 21°. Время работы сита — 1 час 36 мин. Отсюда производительность сита равна

$$\frac{3425 \times 60}{96} = 2140 \text{ л в час.}$$

Нормальная пропускная способность сита составляет около 10—15 т при не особенно загрязненной жидкости (водной). При сравнительно же густой жировой массе, но достаточно измельченной, производительность сита несомненно понизится, но все же будет в 2—3 раза выше установленной нами во втором опыте (около 2 т).

Из варочного котла, служившего резервуаром для жидкой части, последняя направлялась для очистки на сепаратор „900“ (с диаметром шайбы 118 мм) при температуре 25,5°. Жидкую часть пропускали через барабан сепаратора со струей воды, нагретой до 81—87°. Удовлетворительная очистка жировой жидкости в барабане происходила лишь при температуре выше 60°, а жир, выходящий из сепаратора нагретым ниже 60°, оказывался мутноватым. Общее количество нагретой воды, пропущенной через сепаратор за все время очистки, составляло 1656 л, т. е. более 130% от количества пропущенной жировой жидкости.

Обычно же для сепарации жира потребляется значительно меньше воды (20—30%).

Чтобы надлежащим образом очистить жир в условиях нашей работы (жир поступал не нагретым), требовалось значительное количество горячей воды для повышения температуры жировой жидкости до определенного уровня, что можно видеть из табл. 2, характеризующей температурный режим сепарации.

Таблица 2

Относительная скорость поступления жировой жидкости	Температура в °С			Внешний вид очищенного жира	Относительная скорость поступления жировой жидкости	Температура в °С			Внешний вид очищенного жира
	жировой жидкости	воды	очищенного жира			жировой жидкости	воды	очищенного жира	
Средняя	25	67	52	Мутный	Более 1 м в час	25	83	60	Мутноватый
Около 1 м в час	25	86	52	Прозрачный	" " "	25	83	59	Мутный
Более 1 м в час	25	86	56	Мутный	Менее 1 м в час	25	81	60	Мутноватый
Менее 1 м в час	25	86	63	Прозрачный	Более 1 м в час	25,5	87	58	Мутный
" " "	25	86	65	"	Менее 1 м в час	25,5	87	66	Прозрачный
Более 1 м в час	25	86	60	Мутноватый	Более 1 м в час	25,5	87	58	Мутный
" " "	25	86	62	Слабомутный	Менее 1 м в час	25,5	87	65	Прозрачный
Менее 1 м в час	25	86	63	Прозрачный	Более 1 м в час	25,5	87	59	Мутный
" " "	25	84	63	"	Менее 1 м в час	25,5	87	62	Прозрачный
" " "	25	83,5	63	"	Более 1 м в час	25,5	85	61	Мутноватый
Более 1 м в час	25	83	57	Мутный	" " "	25,5	83	56	Мутный

Таким образом, варьируя скорость поступления жировой жидкости в сепаратор при помощи вентиля при постоянной скорости поступления в барабан горячей воды, удалось установить, что степень прозрачности жира после сепарации зависит от температуры смеси в барабане сепаратора, а также и от скорости поступления жидкости в барабан.

Следовательно, температура сепарации должна быть не ниже 62°.

Общая длительность сепарации составила 4 час. 21 мин. Количество отходящей при сепарации водной эмульсии составило 2664 л или 2653 кг (при 25°С). Таким образом, при сепарации отошло водной эмульсии больше, чем поступило в сепаратор горячей воды. Избыток образовался за счет воды, предварительно налитой в резервуар для жира и поступившей вместе с жиром в сепаратор.

Характеристика твердых и жидких частей шлеги физико-химическими показателями на отдельных стадиях обработки полужидкой массы после вальцевого пресса представлена в табл. 3.

Таблица 3

Этап технологического процесса	Количество в %			Кислотное число
	жира	воды	плотного остатка	
Полужидкая масса после вальцевого пресса	—	—	—	2,9
Жидкая часть после сита де-Лавалья	93,13	4,60	2,17	3,0
Густая часть после сита де-Лавалья	89,18	6,37	4,45	3,1
Жир после очистки на сепараторе „900“	—	0,37	—	3,3
Вода, выходящая из сепаратора „900“	4,68	94,87	0,30	—
Твердая часть (осадок) из барабана сепаратора „900“	4,53	60,19	34,56	—
Твердая часть (осадок) из остальных частей сепаратора „900“	49,01	42,62	6,89	—

Сравнивая эти данные с результатами первого опыта, можно отметить, что двухкратное разделение плотной и жидкой части (через жолоб и сито) обеспечивало лучшую очистку жидкой части (около 1% плотных веществ), чем при пропускании только через одно сито де-Лавалья (2,17% плотных веществ).

Что касается воды, отошедшей из сепаратора „900“, то на первый взгляд можно было бы ожидать большего содержания в ней плотных веществ, чем это дает анализ (0,30%, так как на сепаратор поступала жировая жидкость с относительно большим количеством плотных веществ). Однако, если принять во внимание очень большое количество воды, пропущенное через сепаратор (2664 л) при втором опыте, станет понятным, почему в воде, отошедшей из сепаратора, в первом опыте оказалось значительно больше плотных веществ, чем при втором опыте.

Необходимо отметить также большую утечку жира вместе с водой при сепарации во втором опыте. Эта утечка выразилась в

$$\frac{2653 \times 4,68}{100} = 124 \text{ кг},$$

что по отношению к общему количеству жира, поступившему на сепаратор

$$\frac{1263 \times 93,13 \times 0,93}{100} = 1093,9 \text{ кг},$$

составит

$$\frac{124 \times 100}{1093,9} = 11,3 \text{ \%}.$$

Потерю эту нужно признать чрезвычайно большой; она обусловлена ненормальными условиями сепарации (большое количество воды, низкая температура жировой жидкости, постоянно меняющийся режим сепарации).

В барабане после первого опыта сепарации оказалось 1,750 кг осадка и в остальных частях сепаратора 1,015 кг, в них содержалось жира соответственно

$$\frac{1,75 \times 4,53}{100} = 0,08 \text{ кг и } \frac{1,015 \times 49,01}{100} = 0,50 \text{ кг},$$

а всего 0,58 кг или 0,05%. Таким образом потеря жира по отношению к общему количеству его была незначительной.

При проведении второго опыта результаты работы таких аппаратов, как сито де-Лавалья и сепаратор „900“, не могли удовлетворить нас. Поэтому опыт получения жира холодным способом был повторен еще раз. Для улучшения действия сита скорость вращения барабана была снижена введением добавочной трансмиссии до 12 оборотов в минуту. Чтобы устранить захватывание жира твердой частью шелеги при перемещении ее скребками по наклонной стенке кожуха, к этой стенке были приклеены две узкие металлические полоски, благодаря чему между стенкой кожуха и скребками, поднимающими к выходу плотную массу шелеги, оставался зазор в виде щели шириною 2—3 мм. Через эту щель успевала стекать жидкая часть, захваченная из сита скребками вместе с плотной массой шелеги.

Для достижения температуры, благоприятной для сепарации, жировая жидкость в сборнике (варочном котле), куда было налито предварительно некоторое количество воды для покрытия парового змеевика, подогревалась (через воду) до температуры 65°. В остальном технологический процесс остался без изменения.

Общее количество шелеги, пропущенной через вальцовый пресс, составляло 3800 кг. Из бункера под прессом раздробленную полужидкую массу подавали на сито де-Лавалья и разделяли на нем в течение 1 часа 2 мин.

Путем учета емкости котлов, занятых жидкой и твердой частью шелеги, было установлено, что в результате опыта получено 1,72 м³ жидкой части и 2,34 м³ твердой части. Это в весовом выражении составляет:

$1,72 \times 0,926 = 1,593$ кг или 41,9% жидкой части и $2,34 \times 0,943 = 2,207$ кг или 58,1% плотной части, где 0,926 и 0,943 — удельные веса жидкой и плотной части шелеги.

Следовательно, в этом случае увеличилась пропускная способность сита, а также относительное количество жидкой части шелеги (жировой жидкости).

Повышение температуры жировой жидкости в варочном котле производилось медленно, чтобы избежать образования эмульсии под действием острого пара. После достижения надлежащей температуры, на что потребовалось около 2 час. 15 мин., жировая жидкость пропусклась через сепаратор „900“ в течение 1 час. 45 мин. при следующем температурном режиме:

Температура поступающего в сепаратор неочищенного жира	65—71°С
Температура поступающей в сепаратор воды	81—82°С
Температура выходящего из сепаратора очищенного жира	67—69°С
Температура выходящей из сепаратора воды	64—69°С

В течение всего процесса очистки жир выходил из сепаратора совершенно прозрачным. Однако после охлаждения его до температуры окружающей среды появлялась слабая муть, которая пропадала при растворении такого жира в серном эфире и оставалась при растворении его в петролейном эфире и хлороформе, из чего можно заключить о присутствии в жире следов воды. Общее количество воды, отошедшей из сепаратора, составило 1254 кг, из них 700 кг — горячая вода из напорного бака, остальное количество поступило в сепаратор вместе с жировой жидкостью из варочного котла (сборника).

По окончании сепарации в барабане оказалось всего 102 г осадка и в остальной части сепаратора — 367 г осадка.

Таблица 4

Этап технологического процесса	Количество в %			Кислотное число жира
	влаги	жира	плотного остатка	
Полужидкая масса после вальцового прессы	9,33	79,02	13,62	2,7
Жидкая часть после сита де-Лавала	3,7	94,17	3,90	2,6
Жир после очистки в сепараторе „900“	0,36	—	—	2,5
Вода, отходящая из сепаратора „900“	—	13,36	3,59	—
Твердая часть (осадок) из барабана сепаратора „900“	—	7,62	19,25	—
Твердая часть (осадок) из остальных частей сепаратора „900“	—	22,0	4,83	—

Очистка жира на сепараторе „900“ и в этом случае сопровождалась значительными потерями жира. С водой, выходящей из сепаратора, ушло $\frac{1254 \times 13,36}{100} = 168$ кг жира, что по отношению к чистому жиру, поступив-

шему на сепарацию, $\frac{15,93 \times 0,93 \times 94,17}{100} = 1395$ кг, составит $\frac{168 \times 100}{1395} = 12,0\%$, т. е. почти такая же потеря, как и в предыдущем опыте. По-

тери жира в твердом осадке (в барабане и в прочих частях сепаратора) по окончании очистки оказались весьма незначительными:

$$\frac{0,102 \times 7,62}{100} = 0,008 \text{ кг и } \frac{0,367 \times 22,0}{100} = 0,08 \text{ кг, а всего } 0,088 \text{ кг.}$$

Сравнивая условия работы сепаратора „900“ при первом и втором опыте, необходимо отметить следующее: 1) пропускная способность сепаратора в последнем случае оказалась более, чем в 3 раза выше, чем в первом (912 кг/ч. и 288 кг/ч.); количество воды, пропущенной через сепаратор за время всей операции, составляет по отношению к очищаемой жидкой части — 79% в последнем опыте и 211% — в предыдущем.

В обоих случаях количество потребленной воды превысило во много раз количество ее, употребляемое обычно при сепарации (около 20%). Это обстоятельство несомненно отразилось отрицательным образом на размерах потерь (утечки) жира с отходящей из сепаратора водой.

Разумеется, потери жира с водой при проведенной сепарации очень велики, и при нормальной работе сепараторов они несомненно значительно снизятся.

Изложенные выше результаты ряда опытов получения жира холодным способом показывают полную возможность практического осуществления его при использовании оборудования, аналогичного тому, которое имеется на Лайском заводе Севгосрыбтреста. Успех будет зависеть главным образом от правильной организации технологического процесса.

Влияние холодного метода обработки на состояние готовой жировой продукции при хранении было исследовано путем определения основных химических показателей — кислотных, iodных чисел и чисел омыления — различных образцов жира, отобранных на разных стадиях технологического процесса. Определение их производилось в 3 срока: при отборе образцов, через 3 мес. и через 6 мес. хранения при комнатной температуре

Начальные определения производились в лаборатории завода, остальные — в жировой лаборатории ВНИРО.

Результаты определений приведены в табл. 5.

Сравнение образцов жира, полученных холодным способом (№ 8—13), с образцами, полученными путем варки в котлах, показали, что нельзя говорить о меньшей стойкости жиров, полученных холодным способом. Из данных таблицы скорее можно вывести обратное заключение о способности их изменяться при хранении в течение 3 мес. Гидролитическое расщепление жиров в обоих случаях очень невелико и почти не увеличивается с течением времени. Процессы, вызывающие уменьшение двойных связей (окислительные и прч.), имеют место в меньшей степени у жиров при холодной обработке, чем у образцов вареного жира.

Изменения качества особенно были заметны у образца вареного жира № 14, который хранился в том состоянии, в каком он был взят после варки и отстаивания (без фильтрования с 4,5% осадка).

У всех образцов жира, в какой бы стадии обработки они не были взяты, отмечено очень незначительное увеличение кислотного числа и понижение в большей или меньшей степени iodного числа и числа омыления, как общее явление при хранении в течение 6 мес.

Кстати, нужно отметить недостаточность оценки общего качественного состояния жира только по величине кислотного числа. Изменения iodных чисел указывают на заметное изменение жирных кислот, входящих в состав жировых молекул. Гидролитическое расщепление самих молекул жира очень не велико, что вытекает из незначительных изменений кислотных чисел. На основании величины кислотных чисел все образцы жира, за исключением № 14, можно отнести к жировой продукции высшего сорта.

Таблица 5

№ образца	Характеристика образцов	Кислотное число			Иодное число			Число омыления	
		При отборе образцов	Через 3 мес.	Через 6 мес.	При отборе образцов	Через 3 мес.	Через 6 мес.	Через 3 мес.	Через 6 мес.
1	Жировая масса после вальцового пресса	—	1,4	3,6	—	147,0	137,7	191,9	193,8
2	То же	3,4	3,6	3,8	—	153,3	141,6	194,7	191,1
3	То же	2,9	3,0	3,1	—	—	150,0	197,3	190,5
4	То же	2,7	3,7	4,3	—	152,8	150,2	196,8	190,1
5 } 6 }	Жир жидкой части шелеги после сита де-Лавала	3,2 3,0	3,3 3,3	3,2 3,3	— —	152,5 149,0	142,6 151,7	197,3 —	192,9 190,5
7	То же	2,6	4,1	4,3	—	—	150,5	197,6	191,8
8	Жир после сепаратора „900“	3,2	3,2	3,2	141,3	148,9	140,7	191,3	194,5
9	То же	3,3	3,1	4,1	—	152,3	148,2	198,7	188,4
10	То же	2,5	3,6	3,7	—	148,4	150,8	190,7	190,5
11	Жир после сепаратора SVR-4	3,2	3,0	3,1	—	154,1	151,3	197,2	191,2
12 } 13 }	Жир последовательно после сепараторов SVR-4 и „900“	3,3 3,3	3,1 3,1	3,2 3,3	151,5 155,0	152,1 150,8	139,9 —	189,6 190,4	189,3 191,6
14	Жир вареный после непродолжительного отстаивания	4,1	7,9	43,6	—	143,7	134,8	190,2	189,1
15	Жир вареный после отстаивания и сепарации	1,5	1,5	3,9	—	146,9	131,7	193,5	192,5
16	Сырой жир из сала „хохлуши“	—	2,3	2,8	—	150,5	150,9	198,7	192,0
17	Жир из граковских ящиков (фильтрованный)	—	3,0	3,4	—	147,8	137,7	190,5	190,4
18	Жир из граковских ящиков (после сепарации)	—	1,3	3,4	—	147,6	137,0	191,1	189,4

Выводы

1. При наличии имеющегося оборудования на Лайском заводе можно наладить получение части жира по холодному способу.
2. При обработке сала холодным способом замена варки в котлах фильтрацией через сито приводит к значительному сокращению технологического процесса.
3. При замене салорезки аппаратом, обеспечивающим дробление сала на куски (до 5—7 см.), есть полное основание рассчитывать на переработку основной массы сала холодным способом.
4. Получение жира холодным способом в производственных условиях не дает никаких оснований опасаться ухудшения качества жира.
5. Для очистки жира сепарацией следует нагревать его не ниже, чем до 63—65°.

SUMMARY

The existing method for obtaining oil from seal fat is based on the melting with live steam; however the experiment conducted at the Archangel Fat Melting Factory, showed that it is altogether possible to obtain oil by the cold method, without decreasing the quality of the oil. Besides, treatment by the cold method makes the technological process considerable shorter and allows working over almost all fat which is received at the factory, provided the fat is cut into pieces of five to seven cm.

ОПТИМАЛЬНАЯ ВЛАЖНОСТЬ РЫБНОГО ПОЛУФАБРИКАТА ПРИ ЭКСТРАКЦИИ БЕНЗИНОМ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

В. В. Колчев и Л. Н. Егорова

(Лаборатория жиров и кормовых продуктов)

THE OPTIMUM MOISTURE OF SEMIMANUFACTURED FISH PRODUCT DURING EXTRACTION WITH BENSIN UNDER PRODUCTION CONDITIONS.

By V. V. Kolchev and L. N. Jegorova

Практически принятая степень влажности полуфабриката, поступающего на экстракцию в условиях производства, не вызывала до настоящего времени никакого сомнения у производителей, и потому не могло возникнуть вопроса об ее правильности. Однако экспериментального обоснования принятой влажности до сих пор не было дано. Эту цель поставила перед собой лаборатория жиров и кормовых продуктов ВНИРО, включив в свою тематику на 1935 г. работу по установлению оптимальной влажности рыбного полуфабриката для экстракции жира бензином.

Исследование охватывало период от момента подсушивания сырья для получения полуфабриката с требуемым влагосодержанием до определения количества извлеченного жира и химической характеристики пропаренного полуфабриката. Результаты исследования позволили определенно установить, что 1) границы оптимальной влажности подсушенной массы (воблы) для экстракции лежат между 24 и 27%, 2) за первую половину периода экстракции извлекается из массы более 90% всего заключенного в ней жира. В связи с этим появилась возможность сократить срок подсушивания сырья и улучшить качество подсушенного полуфабриката.

Для проверки полученных выводов в производственных условиях нами был проведен в октябре-ноябре 1936 г. ряд опытных экстракций в экстракционном цехе утильзавода Керченского рыбного комбината (г. Керчь). Сырьем служила соленая хамса.

Оборудование экстракционного цеха завода состоит из одного экстрактора с загрузочной емкостью в 1,3—1,4 т, одного дестиллятора с обогревом глухим и острым паром, конденсатора, бензинохранилища, водоотделительных колонок и отстойных резервуаров для жира. Подготовка сырья для экстракции производилась на утильзаводе в г. Еникале (12 км от Керчи), оборудованном прессовой установкой. Технологический процесс протекал следующим образом: соленую хамсу подавали элеватором в варильник (на 2-м этаже), где она подвер-

галась непродолжительному провариванию (12—15 мин.) действием острого пара при температуре около 85—90°. Из варильника проваренное сырье направляли на пресс, который отжимал жировую жидкость, а выходившую из пресса плотную массу подавали во вращающийся барабан огневой сушилки.

Процесс высушивания регулировался так, чтобы из сушилки выходил полуфабрикат с требуемой остаточной влажностью. Таким образом выпускаемый утильзаводом в г. Еникале полуфабрикат оказывался уже перед поступлением на экстракцию лишенным части жира, удаленного из него при прессовании.

Для проведения опытных экстракций на утильзаводе в г. Еникале было намечено приготовление партий полуфабриката с влажностью около 10%, принятой на утильзаводе в г. Керчи для экстракции, и ряда партий с влажностью около 15%, 20%, 25% и 30% весом по 3—4 т. каждая. Фактически заводом были приготовлены 12 партий полуфабриката с влажностью: 8,5—12%, 20—20,5%, 25,7—28% и 30—34%.

Характеристика химического состава этих партий приводится в табл. 1.

Таблица 1

Составные части в %	№ партии											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Влага . . .	11,0	8,6	30,5	34,6	20,4	18,9	27,9	28,0	27,9	25,7	11,4	12,0
Жир . . .	11,0	9,2	9,6	10,3	13,9	14,1	9,1	9,5	10,0	10,9	8,6	12,6
Белковые вещества .	54,3	50,3	35,9	35,7	43,7	43,1	35,5	35,3	32,6	32,6	45,5	49,7
Соль . . .	10,5	13,9	13,7	9,0	11,0	11,5	15,8	16,2	10,5	10,9	16,4	—

В экстракционном цехе Керченского утильзавода был принят следующий режим работы. После загрузки экстрактора полуфабрикатом через змеевик в верхней части экстрактора пускали из хранилища бензин, предварительно нагретый до 40—45°. Доступ бензина в экстрактор прекращали, когда он заполнял весь экстрактор и покрывал сверху загрузку. Процесс наполнения занимал в среднем около 25—30 мин., после чего сразу или через 5—10 мин. начинал образовываться раствор жира в бензине (мисцелла).

Мисцеллу спускали через нижний ventиль в дестиллятор, что продолжалось 15—20 мин. Затем ventиль закрывали и экстрактор вторично заполняли свежим подогретым бензином так же, как и при первой заливке. При этом происходило вторичное извлечение бензином жира, оставшегося в загрузке, после чего образовавшуюся мисцеллу опять спускали в дестиллятор. Второе сливание удлиняли сравнительно с первым на 10—15 мин., чтобы удалить по возможности всю мисцеллу из экстрактора. Общий расход бензина на обе заливки составлял в среднем около 200% ко всему загруженному полуфабрикату. Этим заканчивался процесс экстракции жира из полуфабриката, который после такой обработки считается достаточно обезжиренным.

Процесс дестилляции начинается с момента сливания мисцеллы после первой заливки экстрактора бензином и продолжается до окончательной отгонки следов бензина из дестиллятора при помощи острого пара. Продолжительность процесса дестилляции — в среднем около 5 час. Работа экстрактора складывается из следующих операций:

Загрузка полуфабрикатом	10 мин.
Первая заливка бензином	30 "
Сливание мисцеллы	20 "
Вторая заливка бензином	30 "

Сливание мисцеллы	35 мин.
Пропарка полуфабриката в экстракторе	2 час. 30 "
Выгрузка полуфабриката из экстрактора	25 "
Расход времени на непроизводительные операции	10 "

Всего 5 час. 10 мин.

Для получения сравнимых результатов, опыты по экстрагированию полуфабриката с влажностью, отличной от принятой на заводе, естественно должны были производиться в условиях производственного процесса, принятого на заводе. С этой целью первые 3 экстракции проводились с полуфабрикатом той влажности, на которой обычно работает экстракционный цех Керченского утильзавода. Эффективность обезжиривания определяли путем сравнения количества остаточного жира в полуфабрикате после экстракции и пропаривания с пересчетом на обезвоженное вещество.

В табл. 2 приводятся данные о затрате времени на отдельные операции при общем режиме опытных экстракций полуфабриката разной степени влажности, проведенных путем последовательной двухкратной заливки полуфабриката бензином.

Таблица 2

№ опыта	Загрузка	1-я заливка	Наставление	Сливание	2-я заливка	Наставление
1	7 мин.	30 мин.	20 мин.	10 мин. ¹⁾	17 мин.	6 мин.
2	7 "	25 "	10 "	20 ²⁾	25 "	9 "
3	12 "	30 "	—	15 "	40 "	9 "
5	10 "	30 "	—	23 "	38 "	15 "
7	7 "	32 "	5 "	16 "	25 "	5 "
9	10 "	45 "	10 "	15 "	40 "	5 "
11	10 "	40 "	5 "	18 "	12 "	12 "
12	10 "	55 "	—	23 "	40 "	— "

Продолжение

№ опыта	Сливание	Пропарка	Разгрузка	Процесс экстрагирования	Общее время работы аппарата	Влажность полуфабриката (в %)
1	17 мин.	2 час. 20 мин.	25 мин.	3 час. 15 мин. ¹⁾	6 час. 07 мин.	11,0
2	25 "	3 " 45 "	35 "	2 " 25 " ²⁾	6 " 52 "	8,6
3	24 "	2 " 10 "	15 "	1 " 58 "	4 " 35 "	30,5
5	27 "	2 " 35 "	20 "	2 " 13 "	5 " 18 "	20,4
7	34 "	2 " 16 ³⁾ "	20 "	1 " 57 "	4 " 34 "	27,9
9	30 "	2 " 0 "	25 "	2 " 45 "	5 " 00 "	27,9
11	23 "	2 " 35 "	25 "	1 " 50 "	5 " 00 "	11,4
12	2 час. ⁴⁾	2 " 40 "	30 "	3 " 58 "	7 " 18 "	12,0

1) Между сливанием и 2-й заливкой прошло 1 час 35 мин.

2) Между сливанием и 2-й заливкой прошло 40 мин.

3) Мешковина удалена с ложного дна.

4) Не было пара.

Из восьми приведенных опытов экстрагирования в трех случаях оказались отклонения от нормальных условий процесса, именно: в 1-м и во 2-м опыте экстрактор продолжительное время стоял после сливания мисцеллы перед 2-й заливкой бензином и в 12-м опыте 2-й спуск мисцеллы оказался очень продолжительным, так как к пропарке

нельзя было приступить вследствие отсутствия пара. Таким образом общая продолжительность работы экстрактора в указанных случаях оказалась значительно выше нормальной, что могло отразиться на степени обезжиривания экстрагируемого полуфабриката.

В табл. 3 приведены данные, связывающие степень обезжиривания полуфабриката после экстракции со степенью первоначальной влажности последнего перед процессом экстрагирования во всех 8 опытах (в процентах от веса полуфабриката).

Таблица 3

До экстракции			После экстракции и пропарки			№ опыта	Количество загруженного полуфабриката (в кг)
влажность полуфабриката (в %)	содержание жира в полуфабрикате (в %)	содержание жира в пересчете на сухое вещество (в %)	влажность полуфабриката (в %)	содержание жира в полуфабрикате (в %)	содержание жира в пересчете на сухое вещество (в %)		
8,6	9,2	10,1	18,5	0,6	0,7	2	1309
11,0	11,0	12,4	21,0	1,4	1,8	1	1352
11,4	8,6	9,7	22,8	1,5	1,9	11	1250
12,0	13,7	15,6	21,9	1,3	1,7	12	1427
20,4	13,9	17,5	29,9	1,7	2,4	5	1392
27,9	9,1	12,6	35,6	0,9	1,4	7	1350
27,9	10,0	13,9	35,4	0,5	0,8	9	1440
33,5	9,6	13,8	37,2	1,9	3,0	3	1512

Из данных таблицы видно, что: 1) жирность полуфабриката, поступающего на экстракцию, колебалась весьма значительно—с 9,7% до 17,5% на безводное вещество, 2) степень обезжиривания полуфабриката при влажности его около 28% несколько не хуже, чем при влажности 8,6—12%, 3) при влажности около 30% степень обезжиривания немного понижается по сравнению с влажностью при остальных опытных экстракциях, 4) при пропарке увлажненность полуфабриката возрастает примерно на 10% при начальной влажности около 10% и затем по мере увеличения начальной влажности увлажненность полуфабриката медленно снижается и при 20% начальной влажности составляет уже около 9,5%, а при 28—30% влажности—около 7%. Как видно из таблицы 2, более длительное соприкосновение бензина с полуфабрикатом не оказало какого-либо особого действия на степень обезжиривания (опыты 1, 2, 5 и 12). Расход бензина на экстрагирование составлял: на первую заливку около 1450—1600 кг и на вторую—около 1000 кг. Этот расход учитывался на основании разности уровней в бензинохранилище до и после заливки бензина.

При некоторых опытных экстракциях наряду с настаиванием применялся способ обезжиривания полуфабриката посредством непрерывного промывания его бензином при условии сплошного заполнения им экстрактора.

Режим работы экстрактора (во времени) при таком способе обезжиривания представлен по отдельным операциям в табл. 4.

Процесс экстрагирования бензином при непрерывном прохождении его через полуфабрикат в общем был не короче, чем при методе настаивания. В связи с этим и общее время работы аппарата в обоих случаях оказалось примерно одинаковым (табл. 2). Однако при непрерывном промывании полуфабриката бензином через экстрактор проходило бензина больше, чем при настаивании. Точного учета расходования бензина нельзя было провести, так как в процессе экстракции непрерывным током бензина часть его успевает испариться, попасть через конденсатор в бензинохранилище и вновь поступить в экстрактор.

№ опыта	Загрузка	Заливка	Сливание	Пропарка	Разгрузка	Длительность экстракции	Общее время работы аппарата	Влажность полуфабриката	Непрерывный ток бензина
4	5 м.	35 м.	1 ч. 05 м.	2 ч. 45 м.	5 м.	3 ч. 05 м.	6 ч. 05 м.	34,6	1 ч. 25 м.
6	10 м.	30 м.	50 м.	2 ч. 35 м.	20 м.	2 ч. 45 м.	5 ч. 50 м.	19,9	1 ч. 25 м.
8	10 м.	30 м.	40 м.	2 ч. 10 м.	23 м.	2 ч. 25 м.	5 ч. 08 м.	28,0	1 ч. 15 м.
10	10 м.	50 м.	40 м.	3 ч. 30 м. ¹⁾	15 м.	2 ч. 50 м.	6 ч. 45 м.	25,7	1 ч. 20 м.

1) Перерыв в подаче пара — 1 час. 35 мин.

Результаты обезжиривания полуфабриката с разной влажностью непрерывным током бензина приведены в табл. 5.

Таблица 5

№ опыта	До экстракции			После экстракции и пропарки			Количество загруженного полуфабриката (в кг)
	Содержание влаги в полуфабрикате (в %)	Содержание жира в полуфабрикате (в %)	Количество жира в пересчете на сухое вещество (в %)	Содержание влаги в полуфабрикате (в %)	Содержание жира в полуфабрикате (в %)	Количество жира в пересчете на сухое вещество (в %)	
4	34,6	10,3	15,7	40,7	1,5	2,4	1497
	19,9	14,1	17,6	33,7	1,8	2,7	1472
	28,0	9,5	13,2	36,6	0,9	1,4	1350
10	25,7	10,9	14,7	35,1	0,4	0,6	1530

Из различных степеней влажности наиболее благоприятствующей обезжириванию оказывается влажность в 25,7—28%; полуфабрикат с влажностью около 20% содержит в себе еще 2,7% жира (на сухое вещество), несколько больше даже, чем полуфабрикат с наибольшей влажностью — в 34,6%. Здесь так же, как и при обезжиривании настаиванием, влажность пропаренного полуфабриката увеличивается на 6—13% в зависимости от влажности его перед экстракцией. Другой интересный результат от применения метода непрерывного тока растворителя через полуфабрикат выявляется при сравнении с табл. 3. Оказывается, что при экстракции непрерывным током бензина наиболее благоприятствуют обезжириванию те же степени влажности, что и при методе настаивания, т. е. влажность 25—28%.

В остальных случаях метод непрерывного тока бензина не дает заметных преимуществ в степени обезжиривания по сравнению с методом настаивания. Вместе с тем при экстракции непрерывным током бензина образуется большое количество мисцеллы, которая поэтому становится менее концентрированной, вследствие чего при дистилляции требуется больший расход пара (тепла) для испарения бензина.

Чтобы получить представление о скорости извлечения жира из полуфабриката при разных степенях влажности, через пробный краник в нижней части экстрактора периодически отбирались пробы мисцеллы; содержание жира в них устанавливалось взвешиванием остатка после испарения из пробы бензина. Данные, полученные при обоих методах экстракции (выраженные в %), сведены в схему (рис. 1).

Во всех случаях (за исключением опыта № 5) опытной экстракцией установлено, что наиболее концентрированная мисцелла образуется в самом начале поступления бензина в экстрактор. При этом в случае обезжиривания по методу настаивания основная часть жира извлекается из полуфабrikата к началу второй заливки бензином, когда концентрация образовавшейся мисцеллы уменьшается почти в два раза. Таким образом за первую половину экстракции извлекается большая часть жира, однако правильного понижения концентрации мисцеллы в дальнейшем не наблюдается.

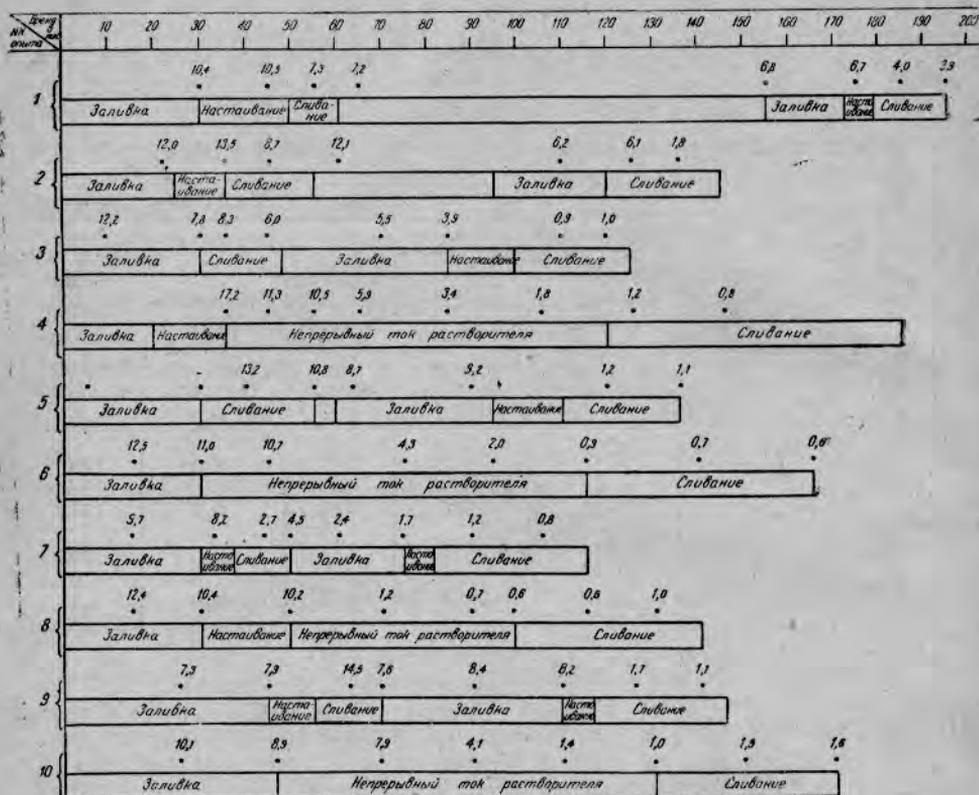


Рис. 1. Схема последовательных операций извлечения жира из полуфабrikата в процессе экстракции при разных степенях влажности

При обезжиривании полуфабrikата непрерывным током бензина процесс протекает более равномерно. При этом концентрация мисцеллы в экстракторе за первую половину процесса понижается настолько значительно, что за вторую половину, судя по приведенным в рис. 1 концентрациям жира, экстрагируется только небольшое количество оставшегося в полуфабrikате жира.

Дистилляция мисцеллы для удаления бензина начиналась в дистилляционном аппарате тотчас же после начала спуска мисцеллы из экстрактора. Процесс продолжался от 3 час. (в 9-м опыте) до 6 час. 45 мин. (во 2-м опыте), но так как мисцелла спускалась в дистиллятор, оставшийся нагретым от предыдущей дистилляции, то перегонка мисцеллы начиналась при разной температуре от 77° до 93°. При попадании слабо нагретой мисцеллы из экстрактора в дистиллятор температура последней понижалась до 65—76° в зависимости от скорости спуска мисцеллы из экстрактора; затем под действием глухого пара температура мисцеллы

в дестилляторе начинала повышаться. В опытах обезжиривания настаиванием температура содержимого дестиллятора вновь понижалась до 67—77° вследствие спуска в последний порции мисцеллы от второй заливки полуфабриката бензином. После этого температура в дестилляторе начинала медленно повышаться, и при 92—95° в дестиллятор пускали острый пар для окончательного освобождения жира от следов бензина. Дестилляцию прекращали при достижении температуры 100°С.

В случае обезжиривания непрерывным током бензина вторичное понижение температуры в дестилляторе не имело места, а в остальную часть процесса она медленно повышалась, достигая к концу дестилляции 100°С.

Наглядное представление о динамике температурного режима дестиллятора дает диаграмма испарения мисцеллы после экстракции (рис. 2).

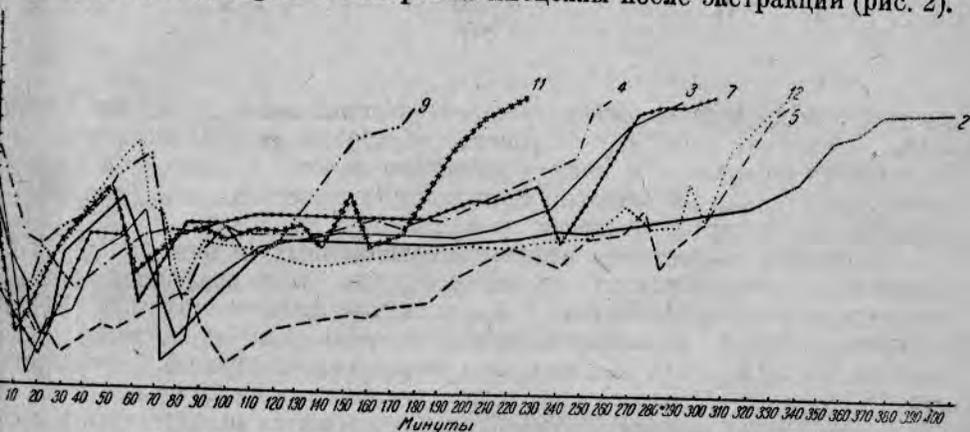


Рис. 2. Диаграмма испарения мисцеллы после экстракции

На таблице 6 приведены сроки дестилляции мисцеллы во время разных опытных экстракций.

Таблица 6

№ опытов	2	3	4	5	6	
Продолжительность дестилляции	6 ч. 45 м.	4 ч. 45 м.	4 ч. 50 м.	6 ч. 05 м.	3 ч. 40 м.	
№ опытов	7	8	9	10	11	12
Продолжительность дестилляции	4 ч. 56 м.	4 ч. 40 м.	3 ч.	3 ч. 45 м.	4 ч. 00 м.	6 ч. 40 м.

Жир, получаемый в результате отгонки бензина из мисцеллы, обычно бывает очень невысокого качества: темнокоричневого цвета, со специфическим запахом и высоким кислотным числом, что делает его бесспорным. Физико-химическая характеристика образцов жира, полученных при опытных экстракциях, приводится в таблице 7.

Если сравнить приведенные выше показатели экстракционного жира, полученного из сырья, состоявшего в основном из соленой хамсы, с показателями жира, выделенного лабораторным путем из соленой испорченной хамсы, предназначенной для переработки на утильзаводе (удельный вес—0,9110, кислотное число—9,7), то станет ясно, что получение жира экстракционным способом значительно ухудшает его

Таблица 7

№ опытов	Удельный вес при 40°С	Кислотное число
2	0,9610	43,0
3	0,9700	19,8
4	0,9690	23,1
5	0,9495	20,8
6	0,9500	20,8
7	0,9755	23,4
8	0,9815	26,3
9	0,9660	30,2
10	0,9450	28,8
11	0,9660	49,9
12	0,9550	26,1

качество, а именно: сильно возрастает удельный вес и кислотное число жира вследствие того, что в процессе обработки он находится при повышенной температуре в тесном соприкосновении с влагой и белковыми веществами, значительно снижающими качество жира (при предварительной сушке в процессе дистилляции).

Сравнивая кислотные числа экстракционных жиров (табл. 7) с влажностью полуфабриката, из которого они были извлечены, можно отметить, что из полуфабриката с большим содержанием влаги (30—34%) получается после дистилляции жир с наименьшими кислотными числами 19,8 и 23,1, тогда как наиболее подсушенные образцы полуфабриката (8,7% и 11,4% влаги) дают жир с кислотными числами 43,0 и 49,9.

После обезжиривания в полуфабрикате содержатся значительные количества соли, которые в большей части должны быть удалены прежде, чем полуфабрикат поступит в сушильный аппарат. С этой целью пропаренный полуфабрикат из одного экстрактора распределяют по двум деревянным чанам с ложными днищами и заливают водой до покрытия ею всей загруженной массы.

Заливка водой продолжается 20—40 мин., а стекание водного раствора соли из чана — около 1 часа—1 часа 20 мин. Наблюдение за отмочкой пропаренного полуфабриката в 1-м опыте показало, что в стекающем из ванны соленом растворе содержалось в %:

	1-я ванна	2-я ванна
Плотного остатка	16,9	17,3
Соли	9,8	10,4
Азота,	0,98	1,3
Азота, перечисленного на белок (×6,25)	6,11	6,44

Зная количество солевого раствора, вытекшего из каждой ванны, можно установить потерю азотистых веществ, спущенных в канализацию. Из первой ванны спущено 770 кг, из 2-й—560 кг жидкости. Следовательно общая потеря азотистых веществ (выраженная в азоте) составит:

$$\frac{770 \times 0,98}{100} + \frac{560 \times 1,03}{100} = 13,32 \text{ кг.}$$

В полуфабрикате, загруженном в экстрактор (1-й опыт), содержалось $\frac{1352 \times 8,69}{100} = 117,49$ кг азота. Следовательно потеря азотистых веществ составляет:

$$\frac{13,32 \times 100}{117,49} = 11,3\%.$$

Анализ полуфабриката после отмочки показал:

Содержание составных частей (в %)	Полуфабрикат 1-й ванны	Полуфабрикат 2-й ванны
Влага	61,61	62,83
Жир	0,65	0,4
Азот	5,05	4,87
Белковые вещества (×6,25)	31,66	30,47
Соль NaCl	1,04	1,14

Готовый фабрикат — кормовая рыбная мука, выпускаемая заводом, — имеет очень непостоянный химический состав. На основании анализов муки в Центральной лаборатории треста содержание влаги в ней колеблется в 5,05—12,8%, содержание жира — 0,65—4,8%, белковых веществ — 53,2—67,2%, соли — 1,0—4,8%, золы — 17,2—26,7%. Это означает, что Керченский утильзавод выпускает иногда продукцию нестандартного качества и что технологический процесс обработки полуфабриката протекает на заводе без достаточного контроля.

ВЫВОДЫ

1. Установленная в результате лабораторных исследований оптимальная влажность рыбного полуфабриката средней жирности для экстракции (24—27%) оправдала себя в производственных условиях при экстракции рыбного полуфабриката с жирностью от 8,6 до 14,1%. Обезжиривание бензином в экстракторе при влажности 25—28% проходит с таким же, а иногда и с лучшим эффектом, как и при влажности 8—12%.

2. Применение метода настаивания при двухкратной заливке растворителем обеспечивает достаточную степень обезжиривания полуфабриката. Метод непрерывного потока растворителя через полуфабрикат никаких преимуществ в степени обезжиривания по сравнению с методом настаивания не дал.

3. При предварительной сушке полуфабриката до влажности 25—28% и последующей дистилляции качество жира понижается в меньшей степени, чем при высушивании до более низкой влажности (8—20%).

SUMMARY

1. The results of laboratory investigations for fat extraction, having fixed the optimum moisture of 24 to 27 per cent for semimanufactured fish of medium fatness, justified themselves under manufacturing conditions for semimanufactured fish of a fatness from 8,6 to 14,1 per cent. With a moisture of twenty five-twenty eight per cent the fat extraction by means of bensin proceeds with the same and sometime with a better result than with a moisture of eight to twelve per cent.

2. The use of the infusion method with a twice repeated lavation with the solvent guarantees a sufficient degree of fat extraction of the semimanufactured product; the method of a continuous current of the solvent flowing over the semimanufactured product did not give any advantages in the degree of fat extraction in comparison with the infusion method.

3. After a preliminary drying of the semimanufactured product to a moisture of twenty five-twenty eight per cent and a subsequent distillation the quality of the fat lowers to a less degree than when drying to a moisture from eight to twenty per cent.

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ПРОЦЕССОВ РЖАВЛЕНИЯ МОРОЖЕНЫХ РЫБНЫХ ТОВАРОВ¹⁾

В. В. Феофилактов

(Лаборатория жиров и белков ВНИРО)

ON THE CHARACTERISTICS OF THE PROCESSES OF RUSTING OF FROZEN FISH PRODUCTS.

By V. V. Feofilaktov

Хранение мороженой рыбы при низкой температуре камеры холодильника (-8° , -10°) не гарантирует полного прекращения биохимических и чисто химических процессов и, как результат этого, возможности сохранять рыбу в неизменном состоянии в течение длительного времени (нескольких лет). Практика холодильной техники указывает, что каждый вид рыбы имеет свой предельный срок хранения, по истечении которого ее качества начинают снижаться. К тому же низкие температуры камеры холодильника не препятствуют развитию плесневых грибов и других низших организмов, и ферментативный аппарат в теле мороженой рыбы не во всех своих звеньях прекращает свою работу.

G. Broklesby²⁾, ссылаясь на обширную литературу по этому вопросу, приводит результаты своих работ, из которых следует, что температуры, при которых обыкновенно рыба хранится в холодильнике, недостаточно замедляют гидролиз. Так, спустя 6—12 мес. хранения при температуре -10° , -13° , им были получены для мороженого лосося кислотные числа жира от 6 до 14, а спустя 2 года — 79,7, тогда как кислотность жира свежей рыбы не превышает 0,1.

Проведенное нами исследование имело целью характеризовать интенсивность и направление изменений жира при хранении мороженных осетровых, в частности осетра.

Схема опыта в общем была такая. Три экземпляра осетра весом каждый около 15 кг, недавно поступившие на склад и хранившиеся при температуре от -4° до -10° в холодильной камере одного из московских холодильников, были распилены вдоль на равные половины. Три из них были взяты для исследования содержащегося жира (1-я проба), остальные были оставлены в камере для дальнейшего хранения и исследованы спустя 4,5 месяца (2-я проба).

¹ В проведении настоящей работы — в части взятия и хранения проб осетра на холодильнике, выделения из проб жира — принимали участие научный сотрудник ВНИРО К. П. Петров и лаборантка Г. Г. Любимова; аналитическая работа выполнена Г. Г. Любимовой под моим руководством.

² Contributions to Canadian Biology and Fisheries, N. S. V., VII, N. 40, 1933

Исследованию подвергался жир обеих проб, выделенный экстракцией серным эфиром и повторной экстракцией смесью спирта с хлороформом (табл. 1).

Полученные результаты могут быть сформулированы в виде следующих выводов.

1. Низкая температура холодильника от -4° до -10° , как и следовало ожидать, только замедляет, но не приостанавливает совершенно процессов изменения жира в мороженой рыбе.

Этим в первую очередь должны быть объяснены сравнительно высокие кислотные числа (7,14) и высокое содержание оксикислот (1,62%) уже при начальной стадии хранения по сравнению с жиром совершенно свежего осетра (где кислотность и процент оксикислот обычно составляют около 0,5).

2. Дальнейшие изменения в жире при этих условиях протекают в направлении омыления—возрастание кислотного числа (от 7,14 до 28,40), окисления и полимеризации—возрастание содержания оксикислот (от 1,62 до 2,65) и падение иодного числа (от 156,94 до 139,79).

3. Из высоконепредельных кислот, дающих нерастворимые в серном и петролейном эфире полибромиды (кляпанодоновые кислоты), значительно уменьшилась фракция кислот, дающая кристаллические, нерастворимые в серном эфире полибромиды: с 36,83 до 17,47% содержания бромидов и с 12,20 до 5,64% соответствующей кислоты (табл. 3), тогда как выход растворимых в серном эфире полибромидов, так называемых „жидких“ (точнее мазеподобных), остался без изменения: 51,48—46,97% для бромидов и 15,65—15,17% для соответствующих кислот.

4. Содержание кислот, дающих растворимые в петролейном эфире бромиды, убыло незначительно (с 46,64 до 44,78%) (табл. 3). Кислоты эти не могут быть ближе охарактеризованы, так как недостаточное знакомство с кислотами жиров рыб низшей степени непредельности и возможное присутствие здесь полибромидов не дают возможности судить о среднем содержании брома в этих кислотах.

5. Содержание предельных кислот не изменилось (21,54—21,75%) (табл. 3).

6. Возрастание числа Рейхерта-Мейсля (4,87—7,45) и числа Поленске (4,55—6,47), что видно из табл. 1, должно быть истолковано, как новообразование низкомолекулярных кислот в результате глубокого окисления высоконепредельных кислот.

7. Глубокое окисление высоконепредельных кислот повело, наряду с падением иодного числа (с 156,4 до 139,79), к образованию двухосновных сравнительно низкомолекулярных кислот, легко растворимых в воде, а потому ускользающих от учета при обычной жировой методике (при подкислении мыл и экстракции остающихся в водном растворе вместе с полиоксикислотами типа линзуиновой и выше).

8. Наблюдаемый при исследовании окислившихся жиров дефицит поддающихся учету продуктов омыления, особенно значительный в случае сильно окисленных жиров (табл. 1, столбец 17), должен быть объяснен наличием среди продуктов омыления такого жира воднорастворимых кислот: летучих одноосновных, а также двухосновных и полиоксикислот.

9. Необходимо дальнейшее изучение условий образования двух групп полибромидов—кристаллических и жидких,—с целью установить, соответствует ли это наличию в жире двух групп высоконепредельных кислот, дающих соответственно твердый и жидкий полибромиды, как это можно заключить из работ Foyama и Tsuchiya,¹ или же обра-

¹ Journal of Soc. Chem. Ind. Japan, 1925, 28, 1079, Chem. Umsch. 36, 49, 49.

зование изомерных бромидов, обладающих различной растворимостью, происходит лишь в процессе самого бромирования¹⁾. Последнее невозможно без углубленного изучения клопанодоновых кислот жира осетра.

10. Содержание брома в полибромидах (как в нерастворимых, так и растворимых в серном эфире, но не растворимых в петролейном эфире) понижено по сравнению с содержанием брома в декабромиде клопанодоновой кислоты (70,76 %). Остается нерешенным вопрос, в какой мере это нужно отнести за счет процессов частичной полимеризации и окисления высоконасыщенных кислот и в какой мере за счет несколько пониженного содержания брома вообще в полибромидах из жиров пресноводных рыб, как это констатировано Тсуззимото (1917).

Сравнительно высокое иодное число и сравнительно большой выход полибромидов против указываемых в литературе для некоторых образцов жира осетра („Вестник дальневосточного филиала Академии наук СССР“ 1936, № 16, 49, 55) объясняется, по видимому, тем, что нами был исследован преимущественно подкожный жир, от которого по сравнению с жиром внутренностей нужно ожидать большей неопределенности.

ОПЫТНАЯ ЧАСТЬ

Выделение жира из осетра в начальной стадии хранения

Три продольных половины мороженого осетра были подвергнуты оттаиванию при комнатной температуре. Ножом снимали с них кожу вместе с подкожным слоем жира, измельчали ее в мясорубке (2 раза) брали среднюю пробу, смешивали в ступке с тройным по весу количеством прокаленного фосфорнокислого натра и извлекали жир серным эфиром путем настаивания при комнатной температуре. Эфир отгоняли с отсасыванием (без подогревания) в токе CO_2 . Извлечение жира в непрерывно действующем по принципу противотока приборе сильно упрощает эту операцию.

Мы учли также опыт по исследованию ржавчины сельди, когда сильно окисленный жир («ржавчина») чрезвычайно трудно растворялся в серном эфире. Поэтому чтобы извлечь окисленный жир осетра, мы подвергали оставшуюся после окончательного извлечения эфиром массу еще экстракции смесью спирта и хлороформа (1:1) на холоде. Однако эта смесь жира не извлекла. Таким образом одним серным эфиром жир был извлечен полностью.

Выделение жира из осетра в конечной стадии хранения

Спустя 4,5 мес. хранения (при температуре от -4 до -10°) на поверхности половинок осетра (особенно со стороны внутренней) была заметна плесень; кожа и срез приобрели заметно ржавый оттенок, на поперечном разрезе было видно, что ржавая окраска от кожи проникает вглубь ткани. Отпрепарированную вместе с подкожным слоем жира кожу, имевшую прогорклый запах, также пропускали дважды через мясорубку, смешивали с фосфатом и извлекали из нее жир, как в первом случае. В этом случае, в отличие от предыдущего, экстракция спиртом и хлороформом (после исчерпывающей экстракции серным эфиром) дала буровато-

¹⁾ Brown a. Beal, Journal Am. Ch. Soc. 1923, 45, 1289.

желтый остаток, схожий по свойствам до некоторой степени с ржавчиной, полученной нами ранее из соленой сельди.

После сушки прокаленным фосфатом растворители испарялись в вакууме в токе CO_2 (последний раствор — при подогревании тепловатой водой) и сушились в вакуум-эксикаторе в атмосфере CO_2 . Эфирно-растворимый экстракт составлял по весу 93,46, спирто-хлороформ-экстракт — 6,54%.

Оба образца в дальнейшем были исследованы отдельно, благодаря чему многие стороны процесса удалось характеризовать отчетливее. В табл. 1 даны цифры, касающиеся каждого отдельного образца, а также и их смеси (в отношении 93,46 : 6,54).

Чрезвычайно легкая окисляемость имеет следствием то, что помимо неполной растворимости такого жира в серном эфире на холоде настаиванием (но достаточно полной по Сокслету) жир уже в процессе исследования мог изменяться, что могло несколько повлиять на результаты.

Относительно отдельных определений нужно сказать следующее.

Предельные кислоты определялись по Бертраму. Недостаточная изученность строения кислот рыбьих жиров не дает уверенности в том, что найденная по Бертраму величина кислот представляет истинное содержание их и не включает предельных кислот, вновь образовавшихся в процессе окисления непредельных кислот. Так, например, цетолениновая кислота — $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, имея двойную связь между 11 и 12 С-атомом, дала ундециловую кислоту, магниевая соль которой уже в воде нерастворима.

Определение оксикислот производилось по Фариону: обычное горячее омыление, повторное омыление и выделение второй фракции оксикислот из водного раствора от первой фракции. Этот способ дает несколько преувеличенные количества нерастворимых в петролейном эфире оксикислот по сравнению с омылением на холоде.

Бромирование жирных кислот осуществлялось по оригинальному и видоизмененному способу Эйбнера. Вследствие того, что в процессе сушки выделенные жирные кислоты, растворимые в петролейном эфире, несмотря на возможные меры предосторожности, окисляются, утрачивая полную растворимость в петролейном эфире, операция предварительного выделения кислот для их взвешивания и последующего взятия навески для бромирования была исключена. Высушенный над Na_2SO_4 и профильтрованный раствор кислот в петролейном эфире доводился тем же растворителем до определенного объема. Из такого раствора брались аликвотные части: а) для определения содержания кислот, растворимых в петролейном эфире путем испарения и взвешивания, б) часть (отвечающая 0,7—1,0 г кислот) непосредственно бромировалась при -10° , в) третья порция после отгонки в колбочке Вюрца и вакууме в токе CO_2 петролейного эфира и растворения остатка в серном эфире бромировалась по Эйбнеру при -10° .

Содержание брома в бромидах определялось по Степанову. Глицерин определяли по изопропилиодидному методу (аппарат Цейделя-Фанто).

Объекты анализа	Константы						Содержание в % к жиру						Учено компонентов (продуктов омыления)				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	В негидролизованном эфире		В серном эфире		15	16	17
											Выход бромидов	Соединен. бромидов	Выход бромидов	Соединен. брома в %			
Жир мороженого осетра (Начальная стадия хранения)	7,14	190,37	156,94	1,85	4,55	0,51	9,62	1,62	96,03	21,54	91,96	68,48	38,35	66,90	107,78	105,86	-1,92
Жир того же осетра (Конечная стадия хранения)	28,40	191,98	139,8	7,45	6,47	0,59	9,65	2,65	87,34	21,75	73,78	67,72	20,00	67,70	100,23	105,23	-5,00
Средние значения:	26,30	193,0	145,1	3,6	6,00	0,52	9,65	1,88	91,45	23,09	73,82	68,24	19,48	67,27	103,53	105,33	-1,83
1) Эфирный экстракт (93,46%)	58,00	176,1	63,12	63,15	12,64	1,76	9,60	13,74	28,66	2,474	73,29	60,10	27,37	72,24	53,76	103,78	-50,02
2) Спирвохлороформенный экстракт (6,54%)																	

1) Предельные кислоты (выделенные по Бертраму) имели для первоначального жира температуру плавления 49—50°, иодное число 0,59; кислоты конечной стадии спирвохлороформенного экстракта 48—49°, иодное число 1,04.

2) Выход продуктов омыления в % выражается при известном эфирном числе (з.ч.) формулой:

$$x = 100 + \frac{z \cdot \text{з.ч.}}{56,11} \text{ или } = 100 + \frac{z \cdot \text{з.ч.}}{56,11}$$
 где z — число омыления — кислотное число.

3) Разность между величинами столбца 15 и 16 указывает количество компонентов, ускользнувших от количественного учета (полиоксикислоты, двухосновные кислоты, — оставшиеся в кислотном водном растворе по подкислению мыла.

4) Нахождение в этой фракции жира предельных кислот и глицерина должно быть истолковано как наличие в ней смешанных глицеридов предельных и оксиглицеридов, незалегаемых эфиром.

Выход бромидов и содержание кислот в пересчете на 100 г жира

Объекты анализа	Жир начальной стадии хранения			Жир конечной стадии хранения												
	Выход бромидов (в %)	Содержание брома в бромидях (в %)	Содержание соответствующих кислот (в %)	Эфирный экстракт			Экстракт спиртохлороформный			Средние значения						
				Выход бромидов (в %)	Содержание брома в бромидях (в %)	Содержание соответствующих кислот (в %)	Выход бромидов (в %)	Содержание брома в бромидях (в %)	Содержание соответствующих кислот (в %)	Выход бромидов (в %)	Содержание брома в бромидях (в %)	Содержание соответствующих кислот (в %)				
Бромиды, не растворимые в петролейном эфире:																
Кристаллические (не растворимые в серном эфире)	36,83	66,90	12,20	17,81	67,27	5,83	7,84	72,24	2,26	17,47	67,70	5,64				
Жидкие (растворимые в серном эфире)	51,48	69,61	15,65	49,70	68,59	15,61	13,16	52,84	6,21	46,97	67,72	15,17				
Растворимые в петролейном эфире бромиды	85,00	(45,08)	46,64	90,20	(49,16)	46,92	44,77	(80,42)	17,72	90,66	(49,66)	44,78				
Предельные кислоты	—	—	$\frac{21,54}{96,03}$	—	—	$\frac{23,00}{91,45}$	—	—	$\frac{2,47}{28,66}$	—	—	$\frac{21,75}{87,34}$				

SUMMARY

The intensity and tendency of the changes of the fat while storing frozen *Acipenser Cüldenstädti* Br. in the refrigerator has been investigated. It has been determined that a low temperature (from -4 to -10°C) retards but does not stop the processes of the changing of the fat in the tendency of saponification as well as in oxidation and polymerization.

From highly unsaturated acids the fraction giving crystalline polybromides insoluble in aethyl-ether has decreased considerably the number of Reichardt-Meissel and the number of Polenske have increased as a result of a new formation of monobasic acids of low molecular weight on account of a deep oxidation of the highly unsaturated acids. This same deep oxidation of highly unsaturated acids leads to the formation of comparative low molecular water soluble bibasic acids not extracted by ether after acidifying the soaps. Consequently there is a great deficit of the products of saponification while using the usual methods of analysis, especially in case of strongly oxidated fats.

СОДЕРЖАНИЕ

О. И. Шапиро и П. П. Карпов. Белки мышечной ткани судака.	3
К. А. Калинина. К методике определения летучих кислот в рыбных мари- надах.	13
Т. И. Макарова. Исследование химизма процесса получения коптильной жидкости.	23
Т. И. Макарова. Качественный состав коптильной жидкости.	34
С. Н. Суржин. Посол волжской сельди (<i>Caspialosa caspia volgensis</i>) с при- менением коптильной жидкости.	39
В. В. Колчев и Г. А. Черноморский. Опыт получения жира из сала тюленя холодным способом.	49
В. В. Колчев и Л. Н. Егорова. Оптимальная влажность рыбного полуфаб- риката при экстракции бензином в производственных условиях.	61
В. В. Феофилактюв. К характеристике процессов ржавления мороженых рыбных товаров.	71

CONTENTS

O. I. Shapiro and P. P. Karпов—Muscle Tissue Protein of the <i>Lucioperca lucioperca</i>	3
K. A. Kalinina—On the Method for Determining volatile Acids in Pickled Fish . . .	13
T. I. Makarova—Investigation on Chemism of the Process for Obtaining Smoke- Liquid	23
T. I. Makarova—The Qualitative Composition of Smoke-Liquid	34
S. N. Surzhin—The Salting of the Volga Herring (<i>Caspialosa caspia volgensis</i>) by Using the Smoke-Liquid	39
V. V. Kolchev and G. A. Chernomorski—Experiment for Obtaining Oil from Seal Fat by the Cold Method	49
V. V. Kolchev and L. N. Egorova—The Optimum Moisture of Semimanufactu- red Fish Product during Extraction with Bensen under Production Conditions . .	61
V. V. Feofilaktov—On the Characteristics of the Processes of Rusting of Frozen Fish Products	71

25 к. год.

Редактор *А. А. Каганова*
Спец. редактор *В. В. Колес*
Техн. редактор *Н. Г. Кошелев*
Сдано в производство 9/II 39 г.
Подписано к печати 19/VI 39 г.
Стат. формат 72×110 ¹/₁₆ доля
4 ³/₄ печ. лист. 7,5 авт. лист.
1 печ. лист. 7,3 000 зн.
Издательск. № 174
Индекс ППИ 11-3
Уполномоч. Мособлгорлита № Б-4176
Тираж 1000
Заказ № 188

11-я тип. и шк. ФЗУ МОМП,
2-я Рыбинская, д. 3