

traction with chloroform and methanol or chloroform and ethanol), have been studied.

The use of chloroform with methanol has been shown to extract most strongly oxidized and most unsaturated lipids with a maximum content of free fatty acids. Differences in the qualitative state and degree of unsaturation of lipids depending on the extraction process become more pronounced as oxidation and hydrolytic disintegration get more intensive. Substitution of ethanol for methanol led to the extraction of lipids with a lower content of oxidation products and a different composition of fatty acids characterized, as a rule, by a small amount of docosahexaenoic acid.

УДК 668.35

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО РЫБНОГО КЛЕЯ ОСОБЫХ КОНДИЦИЙ

Л.Н. Егорова, В.И. Трещева, Л.Ф. Соломатина,
В.В. Романова, Н.Н. Тихая

В настоящее время жидкий клей в составе светочувствительного раствора — фоторезиста применяется при производстве теневых масок, одной из основных деталей кинескопа цветного телевизора [3, 4, 6, 7].

Жидкий рыбный клей для этих целей производят в Канаде, Японии, Шотландии. Физические и химические свойства клеев, получаемых в разных странах, различны. Наиболее высококачественный клей получают в Канаде.

В Советском Союзе на Астраханском рыбокомбинате и на Клайпедском опытном консервном заводе из чешуи рыб получали технический рыбный клей, который по своим свойствам (наличие в клее мути, высокое содержание зольных веществ) для целей электронной промышленности оказался непригодным (табл. 1).

Потребителю нужен клей с показателями, которыми обладал образец клея фирмы "Норланд", кроме того, определенные требования вытекают из особенностей технологического процесса получения теневых масок на производственной линии; малая продолжительность высушивания раствора фоторезиста, в состав которого входит клей,

Результаты анализа образцов рыбного жидкого клея

Изготовитель (страна, фирма)	Внешний вид клея	рН	Относи- тельная вязкость раствора клея, со- держаще- го 15% сухих веществ при 30 °С	Содержание, %		
				сухих ве- ществ	золы	хло- рис- того нат- рия
Канада, "Нор- ланд"	Темно-желтый, прозрачный	6,0	3	47,4	0,13	0,01
Япония, "Ямотоя"	Темно-корич- невый, проз- рачный	5,45	8	60,1	0,55	-
Шотландия, "Алюменоид продакс ком- пани"	Коричневый мутный	6,1	-	53,0	1,40	-
СССР Астраханский завод	То же	-	-	34,5	1,31	0,28
Клайпедский завод	Темно-корич- невый, мутный	5,1	2,4	30,4	0,80	0,03
ВНИРО (из кожи трески)	Светло-желтый, прозрачный	4,9	2,9	40,0	0,30	-

нанесенного на поверхность металла в виде пленки определенной толщины, хорошая светочувствительность, прочность пленки после экспонирования при воздействии воды.

При разработке технологии получения жидкого клея потребовалось изучить состав сырья, установить оптимальные параметры процесса и свойства получаемого клея.

Вначале сырьем служила кожа трески, которую снимали на машинах с охлажденной рыбы, поступавшей с кораблей через 5-10 сут после ее вылова, и зачищали вручную (на Мурманском рыбокомбинате) от прирезей мяса. Кожу хранили в виде мороженных брикетов массой по 6 кг в холодильных емкостях при температуре минус 12 - минус 18 °С до 6 мес.

Определяли содержание сухих веществ методом высушивания; зола, титруемой кислоты, хлористого натрия, общего азота стандартными методами, рН - потенциометрическим методом, вязкость клея на вискозиметре (Энглера, Хеллера), адгезии - по разработанной методике ВНИРО, содержание коллагена определялось по методу осаждения танином [1].

Перед варкой кожу трески размораживали одновременно с промывкой в проточной воде температурой 10–12°C, а затем отжимали. Испытывали разную продолжительность промывки (2, 6, 12 ч) при периодическом перемешивании кожи с водой, об окончании промывки судили по прозрачности воды после отжима кожи. Так как при варке кожи, промытой в течение 2 и 6 ч, получались мутные клейевые бульоны, поэтому время промывки было увеличено до 12 ч.

Процесс варки сырья проводился при температурах 50, 55, 60°C, в 0,02 и 0,04 нормальном растворе уксусной кислоты, продолжительности 1,5; 1,75 и 2 ч, величине жидкостного коэффициента – 1; 2; 2,5 и 3. В процессе варки сырья при температуре 60°C бульоны получались мутные (за счет значительного количества перешедших в раствор посторонних веществ), при температуре 50°C достаточно прозрачными, однако в некоторых случаях в раствор переходило меньше коллагена, чем при температурах 55 и 60°C. Оптимальной оказалась температура в пределах 50–55°C. При варке сырья получали две трети фракции клейевого бульона.

Исследования состава клея, полученного из разных фракций клейевого бульона, показали, что в сухом веществе клея, приготовленного из первой фракции бульона, содержится от 82 до 99,5% коллагена, из третьей фракции – 89,5% коллагена. Значительно возросла зольность клея, полученного из третьей фракции бульона.

Для лучшего набухания кожи и удаления из нее веществ, мешающих получению прозрачного клея, кожу перед варкой выдерживали в 0,5%-ных растворах соляной и уксусной кислот. При этом (в %) потери коллагена соответственно составили 24 и 39, неколлагеновых белковых веществ – 24 и 43; набухание – 65 и 17.

Потери коллагена при промывке водой в течение 3 ч после предварительного выдерживания в растворе уксусной кислоты – 20, соляной – 6%; набухание составило соответственно 21 и 33%.

После двукратной варки при pH около 3 в сухом веществе остатка кожи содержалось (от массы остатка кожи) 34% коллагена (обработка кожи в 0,5%-ном растворе уксусной кислоты) и 27% (в 0,5%-ном растворе соляной кислоты); в остатке кожи после варки без подкисления – 44% коллагена.

Полученный из предварительно подготовленного таким образом сырья клей не был прозрачным. Для получения прозрачного клея клейевые бульоны очищали от неколлагеновых белковых веществ путем изменения их pH до величины, при которой выпадают эти белки. Установлено, что при pH 4,1–4,3 выпадает белый хлопьевидный осадок белков.

Для интенсификации осаждения раствор нагревали до кипения и после отстаивания осадок отделяли фильтрованием.

Из очищенного таким образом бульона получали почти прозрачный клей; кроме того проверяли варианты кислотной обработки клейевых бульонов при pH 4,1–4,3 с последующим после фильтрации изменением pH до 9,2–9,4.

В фильтрованном после кислотной обработки бульоне изменение pH до 9,2–9,4 приводит к выпадению осадка, после отделения которого бульон и полученный из него клей становятся абсолютно

прозрачными. После очистки бульона в начале при рН 4,1-4,3, затем при рН 9,2-9,3 и нейтрализации до рН - 7,0 содержание коллагена и золы в клее снизилось.

Опытные режимы очистки клеевых бульонов были затем проверены в полупроизводственных условиях. Полученный клей не обладал необходимыми свойствами - вязкость не превышала 1,6°Е. При испытании его на линии производства теневых масок было установлено, что качество покрытия на металле из светочувствительного раствора, в состав которого входил клей, было недостаточно хорошим. При проявлении водой пленка смывалась с металла, так как адгезия клея была недостаточной.

Сильно ухудшили реологические свойства клея температурное воздействие при очистке (температура кипения) и упаривании клеевого бульона, а также высокое содержание титруемой кислоты (до - 2,3, в пересчете на уксусную кислоту).

Чтобы уменьшить количество кислоты, добавляемой для получения нужного рН при варке и очистке клеевого бульона, а также понижения содержания титруемой кислоты клея, в технологической схеме уксусная кислота с константой диссоциации $1,74 \cdot 10^5$ была заменена муравьиной с наиболее высокой константой диссоциации - $1,8 \cdot 10^{-4}$. Бактерицидное действие муравьиной кислоты делает ее хорошим консервантом для полупродуктов и готового клея [5].

В разработанной ранее технологии получения жидкого рыбного клея была изменена температура нагрева подкисленного бульона для осаждения белков со 100 до 60-75°С, что повлекло за собой повышение величины адгезии клея.

Для сравнения действия уксусной и муравьиной кислот кожу рыб перед варкой выдерживали в растворах этих кислот при температуре 20°С; концентрация кислот была такой же, как при варке кожи для получения бульона.

Цель выдерживания кожи в кислотах - увеличение степени набухания кожи для лучшей выплавляемости из нее при варке коллагена, а также удаления посторонних веществ. Масса кожи, выдержанной в растворе муравьиной кислоты (табл. 2), увеличилась на 32%, а выдержанной в растворе уксусной кислоты, - на 28,0%. Потери коллагена составили в первом случае - 29, во втором - 34%.

Содержание белка коллагена в сухом веществе кожи, выдержанной в 0,02 н. растворах уксусной и муравьиной кислот, составило 76,7 и 74,4%, неколлагеновых белковых веществ - 6,3 и 11,6%, жира - 3,2 и 2,6%, золы - 13,8 и 21,6%. В остатке кожи после ее варки в первом случае содержалось 4,5% коллагена, во втором - 38,7%; неколлагеновых белковых веществ - около 35%, т.е. когда кожа обрабатывалась муравьиной кислотой в бульон переходит меньше неколлагеновых белковых веществ, чем при обработке кожи уксусной кислотой (табл. 3).

Для установления влияния предварительного набухания кожи в муравьиной кислоте на степень выплавляемости из нее коллагена были проведены две параллельные варки сырья при одинаковых условиях. В одном случае кожу предварительно выдерживали в течение 1 ч при температуре 20°С в растворе 0,02 н. муравьиной

Таблица 2

Материальный баланс веществ (в %) при предварительной обработке растворами уксусной и муравьиной кислот и варке кожи

Сырье и промежуточные продукты	Масса, г	Сухие вещества	Белок			Зола	Жир	Влага
			кол-ла-ген	некол-лаген-ный	все-го			
Кожа зачищенная, промытая, отжатая до выдерживания в 0,02 н. растворах кислот	<u>1000</u>	<u>365</u>	<u>236</u>	<u>92</u>	<u>328</u>	<u>32,8</u>	<u>4,7</u>	<u>635</u>
	1000	365	236	92	328	32,8	4,7	635
Кожа после выдерживания в растворах кислот в течение 1,5 ч, г	<u>1277</u>	<u>201</u>	<u>155,8</u>	<u>12,8</u>	<u>168,6</u>	<u>27,3</u>	<u>6,5</u>	<u>1075,0</u>
	1322	227	169,2	26,4	195,6	25,6	6,9	1084,0
Остаток кож после первой варки (кожа промыта водой после обработки растворами кислот)	<u>1110</u>	<u>229</u>	<u>103,2</u>	<u>65,4</u>	<u>168,6</u>	<u>51,1</u>	<u>9,1</u>	<u>881,3</u>
	1210	209	81,1	72,6	153,7	50,9	4,5	1000,7

Примечание. Числитель - выдерживание в уксусной кислоте; знаменатель - выдерживание в муравьиной.

кислоты с рН 2,9, после чего варили в этом же растворе, в другом - варили без выдерживания кожи в растворе кислоты.

Предварительное выдерживание кожи в 0,02 н. растворе муравьиной кислоты в течение 1 ч повлияло на степень выплавляемости коллагена. Полученный клей, выход которого составлял 21% к массе мороженой кожи (29,3% к массе отжатой кожи), представлял собой прозрачную вязкую жидкость светло-желтого цвета с рН 4,6, титруемой кислотностью 0,8%, содержанием сухих веществ 41,0%, золы - 0,24%. Коллагена в клее содержалось 41,1%, т.е. клей был достаточно хорошо очищен от посторонних белков.

В результате проведенных исследований была создана "Технологическая инструкция по приготовлению жидкого рыбного клея особых кондиций" [2]. Согласно этой инструкции промытую и отжатую кожу рыб варят в дистиллированной воде, подкисленной муравьиной кислотой до получения раствора с концентрацией 0,01-0,03 н. при жидкостном коэффициенте 2,5 в течение 1,5-2 ч и температуре не выше 50-55°C. После каждой варки бульоны перед первой фильт-

Изменение химического состава кожи трески в процессе обработки, %

Анализируемый образец	Сухие вещества	Белок			Зола	Жир	Содержание в сухом веществе				
		коллаген (азот. 5,55)	неколлагеновый (азот. 6,26)	все-го			белка			золы	жира
							коллагена	неколлагенового	всего		
Кожа зачищенная, промытая и отжатая	37,5	23,6	9,2	32,8	3,3	0,5	64,6	25,2	89,7	9,8	1,4
После выдерживания в 0,02 н. растворе кислот уксусной муравьиной	17,5	12,2	1,0	13,2	2,1	0,5	76,7	6,3	83,0	13,8	3,2
	22,0	12,8	2,0	14,8	1,9	0,5	74,4	11,6	76,0	21,6	2,6
Остаток после варки предварительно выдержанной кожи в 0,02 н. растворе кислот и промывки уксусной муравьиной	23,0	9,3	5,9	15,2	4,6	0,8	45,1	28,6	73,7	22,3	4,0
	16,0	6,7	6,0	12,7	4,2	0,4	38,7	34,7	73,4	24,3	2,3

рацией необходимо охлаждать до температуры 15–25°C, а перед упариванием – очищать в кислой среде при pH 4,1–4,2 (для подкисления применяется муравьиная кислота) при нагревании до температуры 60–75°C.

Технические условия на клей рыбный жидкий особых кондиций предусматривают получение клея со следующими показателями: цвет от желтого до коричневого, сухих веществ – 35–45%, золы – не более 0,3%, титруемая кислотность – не более 1,1% (в пересчете на муравьиную кислоту), вязкость 15%-ного раствора (при 30°C) – 2,5–5,5°E; адгезия – 1,1–1,5 кг/см; pH – не ниже 4,5. Посторонние примеси не допускаются.

Клей упаковывают в полиэтиленовые бочки и хранят при температуре от 0 до 20°C не более 3 мес. В настоящее время клеевой цех Клайпедского ОКЗ выпускает промышленные партии жидкого рыбного клея особых кондиций, который с успехом заменяет импортный при производстве тeneвых масок. Проводятся исследования, связанные с удлинением срока хранения клея.

Выводы

1. Разработана технология производства жидкого рыбного клея особых кондиций.
2. Установлено влияние на качество получаемого клея наличия в бульоне неколлагеновых белковых веществ.
3. Определены оптимальные условия очистки бульона.
4. Производственной проверкой в условиях клеевого цеха, а также испытаниями у потребителя клея при производстве тeneвых масок доказана возможность применения клея отечественного производства.

Список использованной литературы

1. Егорова Л.Н., Трещева В.И. Инструкция по проведению анализа кормовых продуктов, вырабатываемых рыбной промышленностью. М., ВНИРО, 1970. 84 с.
2. Егорова Л.Н., Трещева В.И. Способ получения рыбного клея. Авторское свидетельство № 377313. Бюллетень № 18, 1973.
3. Каваюме Наоюки. Обработка желатины и клея. Японский патентный класс, 24 211, № 16838, 18/X 1962.
4. Окамото Йосиюки. Способ экстрагирования клея из рыбных шкур (акулы). Япония, патент 13833, 21/1X 1960 г.
5. Павлов Б.А. Курс органической химии. М., Госхимиздат, 1943. 339 с.
6. Berg T., Barber A. Improvements in the manufacture of gelatine and like products. British Patent C3H, N1004215, 15/1X 1965.
7. Beyldge M. The recent technology of gelatine and glue. Brit. Chemist., 1967, N 2, p. 30–33.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING SPECIAL
LIQUID FISH GLUE.

L.N.Egorova, V.I.Treshcheva, L.F.Solomatina,
V.V.Romanova and N.N.Tikhaya

S U M M A R Y

Optimum parameters of the technological process for the manufacture of glue from cod skin have been established, the raw material composition and the property of the glue obtained have been studied.

Results have been summarized of research on the treatment of skin (prior to cooking) with hydrochloric, acetic and formic acids to remove substances interfering with making transparent glue.

Temperature variables and pH value to remove non-collagen proteinaceous substances from the glue liquors have been established.

The use of formic acid in glue manufacture has been substantiated.

Technological regulations have been advanced on making liquid fish glue, according to which the washed and pressed raw material is cooked in a 0.01-0.3 n formic acid solution at a temperature of 50-55°C.

After each cooking stage, the liquors obtained are cooled to 15-20°C, and, prior to evaporation, clarified with formic acid at pH 4.1-4.3 and a temperature of 60-75°C.