

КОПТИЛЬНАЯ ЖИДКОСТЬ ДЛЯ МОКРОГО КОПЧЕНИЯ РЫБЫ (исследование, получение и технологическое испытание)

С. Н. Суржин

(Лаборатория химического консервирования. Руководитель лаборатории С. И. Гакичко)

LIQUID FOR THE WETSMOCKING OF FISH
(research preparation and technological tests)

By S. N. Surzhin

I. ВВЕДЕНИЕ

Копчение пищевых продуктов производится уже с давних времен. Однако изучению процесса копчения (главным образом рыбы и мяса), особенно с химической стороны, исследователями уделялось мало внимания.

В настоящее время уже имеется ряд значительных по размеру хорошо оборудованных коптильных производств. Эволюция коптильного производства происходит почти исключительно за счет строительства коптилен больших размеров без детального учета их конструктивных особенностей, сами же процессы дымового копчения пищевых продуктов (рыба и мясо) горячим и холодным способом в основном остаются неизменными и до настоящего времени.

Только в последнее время произведен ряд изысканий, подходящих к изучению различных факторов копчения пищевых продуктов (изучение процесса механизации копчения, технологии процесса копчения и др.). К этим исследованиям можно отнести также вопросы и мокрого — ускоренного копчения рыбы при помощи коптильных концентратов в виде „коптильных жидкостей“.

II. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР ВОПРОСА МОКРОГО КОПЧЕНИЯ РЫБЫ

Вопросом мокрого копчения пищевых продуктов исследователи начали заниматься сравнительно давно. В ряде литературных источников (3, 12, 25) имеются указания на то, что в короткий срок можно получить копченый продукт, применяя для этой цели коптильные растворы. Эти коптильные растворы получались главным образом путем водной или солевой вытяжки коптильных реагентов из обыкновенной печной сажки. В отдельных случаях в раствор добавлялось еще небольшое количество древесного уксуса¹. В некоторых случаях для

¹ Под древесным уксусом подразумевается подсмольная вода, образующаяся в процессе сухой перегонки древесины.

мокрого копчения применялся только один чистый древесный уксус. Однако согласно заключениям самих же авторов при погружении рыбы или обтирании ее поверхности этими растворами она только до известной степени приобретает вкусовые качества копченой рыбы.

Несмотря на всю простоту копчения рыбы вышеописанными методами, они не находят широкого применения ввиду того, что при этом получается копченая продукция невысокого качества по сравнению с обычным дымовым копчением.

В настоящее время продолжают попытки получения различных растворов для мокрого копчения пищевых продуктов.

В этом отношении представляет интерес изобретение А. Гудкова, который предлагает несложный аппарат, дающий возможность получать в нем коптильные растворы. Сущность предложения основана на поглощении водным или соевым раствором коптящих фракций дыма с дальнейшим использованием его в качестве коптящего реагента.

Изыскивая новые, более рациональные способы консервирования пищевых продуктов, как указывает К. Дорф (21), в 1928—1929 гг. К. Лессель проводил в Африке опыты „жидкого копчения“ мяса и рыбы и эти опыты дали положительные результаты. К сожалению, К. Лессель не указывает состава примененного им коптильного раствора для „жидкого копчения“. Нужно полагать (по общему описанию), что испытанный им коптильный раствор отличался от ранее известных жидкостей (древесный уксус и др.).

Можно еще указать на патент Райта А.¹, где предлагается опрыскивать кристаллы соли концентратами, получающимися при сухой перегонке древесины, и засаливать рыбу такой солью.

Имеется еще английский патент² на получение коптильной жидкости, предназначенной также для мокрого копчения рыбы и мяса.

Профессор А. С. Шибалов во время пребывания в командировке в Германии в 1930 г. договорился с инженером Бадером о присылке на технологическое испытание в Центральный научный институт рыбного хозяйства образцов разработанных к тому времени в Германии „коптильных жидкостей“³. Были получены образцы трех жидкостей (из дуба, белого бука и красного бука). Технологическое их испытание, произведенное весной 1930 г. ученым специалистом ЦНИРХ С. И. Гакичко⁴, показало их эффективность при мокром копчении рыбы. Наилучшие результаты были получены от образца, изготовленного из дубовой древесины (Eichenrauch flüss). По внешнему виду испытанные образцы коптильной жидкости представляют собой темнобурые растворы с своеобразным смолистым оттенком запаха.

Разбавляя эти жидкости водой (обычно берется тузлук—водный раствор соли) от 20- до 50-кратного объема, еще можно было получить от этих растворов эффект мокрого копчения рыбы. Испытанные коптильные жидкости в отличие от ранее известных коптильных растворов представляли собой сильные коптильные концентраты и существенно отличались от прежних по ряду признаков.

Таким образом в настоящее время известно четыре основных раствора, служащих для мокрого копчения пищевых продуктов: 1) дре-

¹ А. р. 1753385 от 22/II 1927 г. (технология процесса неизвестна).

² Опубликовано в „Chemische Zentralblatt“ от 3/II 1932 г. стр. 759 за № Е. р. 359007 (технология процесса неизвестна).

³ Немецкие образцы коптильных жидкостей представляют секрет германского производства (№ патента и технология процесса неизвестны).

⁴ Подробное описание испытания коптильных жидкостей см. в статье С. И. Гакичко „Бюллетень рыбного хозяйства“ № 7—8, 1930.

весный уксус (подсмольная вода); 2) водная вытяжка копильных реагентов из печной сажи; 3) водный или солевой раствор, насыщенный дымовыми газами; 4) „копильные жидкости“.

Наибольший интерес представляют „копильные жидкости“, обладающие более сильным и лучшим действием при мокром копчении рыбы.

В 1931 г. мной была начата работа по изысканию методов получения копильных концентратов — „копильных жидкостей“ для мокрого копчения рыбы, которая в основном и была закончена в 1932 г. Полученные лабораторные и полужаводские образцы копильных жидкостей обладали достаточным технологическим эффектом.

III. ЛАБОРАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ КОПИЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

1. Определение свойств и состава немецких образцов копильных жидкостей

Немецкие образцы копильных жидкостей, а также некоторые отрывочные литературные указания, которые имелись первоначально, были исходным материалом для предстоящей работы. Поэтому вначале было совершенно необходимо остановиться на определении общих и химических свойств этих образцов. Произведенные исследования трех немецких образцов копильных жидкостей: 1) Eichenrauch flüss (из дуба), 2) Weissbuchenrauch flüss (из белого бука) и 3) Rotbuchenrauch flüss (из красного бука) показали следующее.

Общие свойства. 1. Копильные жидкости представляют собой темнобурые растворы, несколько различающиеся между собой по оттенкам.

2. Все образцы обладают специфическим смолистым запахом, наиболее приятный запах у первого образца (Eichenrauch flüss).

Все образцы растворяются в воде в любых соотношениях; получаемые растворы светлее, чем сама копильная жидкость, и остаются прозрачными.

4. При стоянии жидкостей в покое в течение некоторого времени на дне сосуда появляются небольшие осадки, которые обладают почти полной растворимостью в воде.

5. Все образцы на вкус горьки.

Химические свойства. 1. Копильные жидкости показывают нейтральную реакцию со слабым переходом на щелочную зону.

2. При действии на копильные жидкости раствора едких щелочей внешних изменений в них не наблюдается.

3. При действии на жидкость раствора минеральных кислот наступает сначала выделение из них углекислоты, далее их обесцвечивание с выпадением в нерастворимое состояние смолистого осадка.

4. При действии на жидкости минеральных кислот и при последующем подогреве наступает выделение из них уксусной кислоты и ее гомологов.

5. Органические растворители (ацетон, бензол, хлороформ, спирт, эфир и др.) не дают заметных вытяжек из копильных жидкостей и с ней не смешиваются.

6. С реактивом Felenberg все жидкости показывают сильно восстанавливающую реакцию.

7. При выпаривании жидкости дают значительный плотный осадок черного цвета, хорошо растворяющийся в воде.

В табл. 1 приводится химический состав немецких копильных жидкостей (весовые проценты).

Таблица 1

Название жидкости	Eichenrauch	Weissbuchen- rauch	Rotbuchen- rauch
Удельный вес при 20°	1,0875	1,0994	1,1169
Точка кипения, °С	101,0	101,4	102,0
Связанные летучие кислоты в пересчете на CH_3COOH	8,77	9,08	8,18
Летучая часть	82,30	80,38	76,18
Плотный остаток	17,70	19,62	23,80
Зола	8,80	9,82	10,97
Органическая часть	8,90	9,80	12,85
Углекислота	0,46	0,72	1,02
Восстанавливающая способность в пересчете на CH_3COOH	0,60	0,66	0,63
Метилловый спирт, железо и серная кислота	Следы	Следы	Следы

Прежде всего нужно отметить, что в немецких образцах коптильных жидкостей содержится большое количество связанных органических кислот, которые в среднем для трех образцов составляют около 9%, и плотного остатка, составляющего в среднем около 20%.

Летучая часть коптильных жидкостей составляет около 80% исходных жидкостей и показывает с реактивом Феленберга, как и сама жидкость, ясно восстанавливающую реакцию.

При попытке разогнать коптильные жидкости на фракции получают небольшие выходы дистиллата (2—3%) в пределах 70—98° и основной погон, дающий в среднем 75% исходных жидкостей, падает на температуру 98—102°. Эти погоны составляют основную летучую часть коптильных жидкостей; температура кипения их близка к 100°.

Органические кислоты (главным образом уксусная кислота) находятся в связанном нейтрализованном состоянии в виде своих натровых солей; на что указывает наличие в немецких образцах коптильных жидкостей единственного металла натрия и их нейтральная реакция (содержание натрия в Eichenrauch 3,78%, в Weissbuchenrauch—4,19%).

Что касается органической части и золы в плотном остатке, то они находятся в нем примерно поровну. Органическая часть плотного остатка состоит из воднорастворимых смолистых продуктов черного цвета, обладающих специфическим запахом и дающих реакцию на креозот. Основной частью золы является сода, и в виде следов в ней обнаруживается также серная кислота и железо. Водная вытяжка из золы показывает щелочную реакцию. Количественное определение углекислоты показывает в среднем для трех образцов жидкостей около 0,70%.

Органический состав коптильных жидкостей (в летучей части и плотном остатке) представлен несомненно, кроме уксусной кислоты и альдегидов, целым комплексом продуктов — креозот, фенолы и др.

На основании полученного химического материала мы пришли к заключению, что немецкие коптильные жидкости являются продуктом, полученным из подсмольных вод, образующихся при сухой перегонке дерева.

2. Общие сведения по процессу сухой перегонки дерева¹

В настоящее время, когда еще неизвестна природа органических продуктов, сообщающих запах и вкус копчения пищевому объекту,

¹ Сухой перегонкой дерева называется процесс разложения древесины под влиянием высокой температуры без доступа воздуха, производимый в различных аппаратах (реторты и др.).

затруднителен наиболее правильный выбор для лабораторной работы полноценных образцов подсмольной воды, отличающихся своим химическим многообразием.

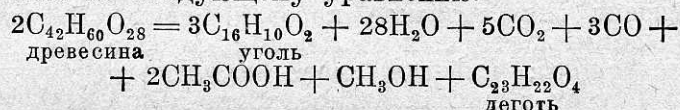
В. Пантелеев и другие авторы указывают, что вполне освобожденная от воды древесина содержит в своем составе в среднем около 50% углерода, 6% водорода, 42% кислорода и 1,25% золы.

Главнейшие органические вещества, входящие в состав древесины, принадлежат к следующим соединениям: целлюлоза, лигнин, пентозаны, гексозаны, дубильные вещества, белковые вещества, жир, смолы, терпены и некоторые другие. Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$) n — главная составная часть древесного волокна (до 50%) — представляет собой бесцветное вещество, нерастворимое в обыкновенных растворителях. Лигнин — менее стойкое вещество, чем целлюлоза, он составляет от 20—30% веса древесины. Лигнину приписывают различные формулы, как-то: $C_{10}H_{12}O_{11}$; $C_{76}H_{80}O_{37}$. Пентозаны и гексозаны известны под названием гемицеллюлозы, принадлежат к полисахаридам и имеют общую эмпирическую формулу $C_5H_8O_4$ или $C_6H_{10}O_5$. Дубильные вещества, смолы и терпены представляют собой различные органические продукты, из которых первые встречаются в лиственных, а последние — в хвойных породах.

При сухой перегонке наибольшее значение имеют целлюлоза и лигнин (составляющие вместе около 80% воздушносухой древесины).

Таким образом при сухой перегонке древесины наступает процесс термического разложения целого комплекса органических продуктов. С теоретической стороны пирогенетический процесс разложения древесины еще мало выяснен.

Исследования Е. Класон¹ показали, что процесс сухой перегонки дерева, заканчивающийся при температуре около 400°, происходит приблизительно по следующему уравнению:



По этой формуле из 100 частей воздушносухой древесины образуется 34,8% угля, 24,9% воды, 10,9% угольной кислоты, 4,1% окиси углерода, 5,9% уксусной кислоты, 1,5% метилового спирта и 17,7% дегтя.

Разложение древесины при сухой перегонке было изучено Виолеттом. На основании его исследований можно установить следующие периоды гонки, в связи с постепенно повышающейся температурой нагревания древесины в реторте (табл. 2).

Таблица 2

Температура гонки °C	Название периодов	Количество и составные части летучих продуктов	Количество и составные части нелетучего остатка (уголь без золы)
100—150	Высушивание	Зависит от степени сухости материала	—
150—260	Водянистый период	Около 60%. Преимущественно вода, уксусная кислота и ее гомологи, метиловый спирт и его гомологи, фурфурол. Газов мало, состоят они из CO_2 и CO, смолы мало	Около 40%. Поджаренное дерево светлого цвета с содержанием 68% C, 5% H, 26,4% O и N

¹ Zeitschrift für angewandte Chemie, XXII 25, 1205, 1909.

Темпера- тура гонки °C	Название периодов	Количество и составные части летучих продуктов	Количество и состав- ные части нелету- чего остатка (уголь без золы)
260—330	Газовый период (Процесс разложения принимает экзотер- мический характер. Выделение тепла настолько значитель- но, что его почти полностью хватает на завершение процесса разложения древеси- ны без подвода тепла снаружи)	Около 70%. Предыдущих жидких продуктов стано- вится меньше. Бурное выде- ление газообразных продук- тов; H_2 , CH_4 , C_2H_4 и гомологи, C_2H_2 , CO и CO_2 . Небольшое количество жид- ких углеводородов и смолы	Около 30%. Темно- бурый уголь 73,5% C, 4,5% H, 21% O и N
330—400	Смолистый период	82%. Газов меньше. Пре- обладают жидкие углеводо- роды, жирные и ароматиче- ские смолистые вещества	18%. Черный уголь 81,5% C, 1,9% H, 15% O и N

Продуктами сухой перегонки различных древесных пород¹ являются уголь, газы и жидкие продукты, делящиеся (при их хранении в отстойнике) на два слоя: верхний — водный раствор уксусной кислоты, древесного спирта, ацетона, фенолов и других органических веществ (подсмольная вода), и нижний — отстойная смола. Часть смолистых продуктов растворяется в полученной подсмольной воде за счет наличия в ней главным образом уксусной кислоты и метилового спирта, и носят они название кубовой смолы. Цветная окраска различных подсмольных вод и объясняется в основном наличием в них кубовой смолы; кубовая смола выделяется из подсмольной воды только при ее химической переработке.

Лежащий в основе всего процесса сухой перегонки принцип обугливания органического материала без доступа воздуха является весьма простым. Практически он легко выполним как в лабораторных, так и в заводских условиях, в отличие от выяснения химизма происходящих при этом реакций. Как количественный, так и качественный состав получаемых из древесины при сухой перегонке продуктов в сильной степени зависит от целого ряда различных факторов.

Не останавливаясь на влиянии всех этих факторов, ограничимся только их кратким перечислением.

1. Прежде всего большое значение имеет порода перегоняемой древесины (лиственные и хвойные), а также части дерева, идущие при этом в обработку (крона, ветви, ствол и др.).

2. Существенным фактором является физическое состояние взятой древесины вместе с ее общим состоянием (влажность, плотность, наличие гнили, синева и др.).

3. Скорость, условия термического разложения дерева, а также продолжительность сухой перегонки имеют большое влияние на количество и химический состав получаемых продуктов.

4. Из других факторов, сравнительно редко встречающихся в практике сухой перегонки дерева, можно указать на влияние вакуума,

¹ В дальнейшем все указания будут относиться только к подсмольным водам, полученным из древесины лиственных пород, так как подсмольные воды хвойных пород для приготовления из них копильных жидкостей не пригодны.

давления, катализаторов, неполной перегонки и др., которые так или иначе отражаются на результатах пирогенетического процесса.

Как указывалось выше, в процессе сухой перегонки древесины получается четыре рода продуктов (газы, уголь, смола и подсмольная вода), качественный и количественный выход которых находится в большой связи с вышеприведенными различными факторами; считая подсмольные воды основным продуктом, полученным из лиственных пород, другие продукты (уголь, смола и т. д.) приходится рассматривать как побочные элементы при получении копильной жидкости.

Подсмольная вода получается, по исследованиям Виолетта, в основном в водянистый и газовый период перегонки (от 150 до 330°), причем основная масса несмолистых органических продуктов падает на экзотермическую реакцию разложения древесины в пределе от 260 до 330°.

Последний период разложения древесины — смолистый период — при температуре от 330 до 400° дает уже значительно меньшие выходы подсмольной воды, и в это время выделяется основная масса ароматических смолистых продуктов, которые частично растворяются в подсмольной воде (кубовая смола). Таким образом наиболее богаты органическими продуктами фракции дистиллата, получаемые из древесины во время ее перегонки при температурах от 260 до 400°.

Подсмольные воды, которые обогащаются рядом органических продуктов, главным образом во время газового и смолистого периода разложения древесины, представляют собой громадный комплекс органических продуктов. Достаточно сказать, что по исследованию М. Клар (23) и др. они содержат до 70 органических продуктов. К числу этих соединений, значительная часть которых еще не определена, нужно отнести следующие: уксусная кислота и ее гомологи, диацетил, пирокатехин, гваякол, ряд спиртов, в том числе метиловый спирт, формальдегид, ацетальдегид, толуол, креозот, фурфурол, ацетон, фенолы, пирогаллол и целый ряд других. Наиболее существенными составными частями подсмольной воды являются прежде всего вода, уксусная кислота и ее гомологи, метиловый и аллиловый спирты, ацетон, альдегиды и метилацетат.

Химический состав подсмольной воды, как указывалось выше, не является постоянным и зависит от ряда условий. В среднем, можно принять, что состав подсмольной воды, полученной из воздушно-сухой древесины лиственных пород, следующий (9): воды 80%, метилового спирта с ацетоном 3%, уксусной кислоты 7—10%, смолы растворенной (кубовой) 7%, формальдегида 1—2%, фурфурола 1% и метилацетата 0,2—0,4%.

Что касается остальных составных частей, то относительно их никаких количественных определений не имеется. При этом выход подсмольной воды обычно составляет от 210 до 240 кг из 1 м³ воздушно-сухой древесины.

3. Предварительные лабораторные работы по получению копильных жидкостей

Для лабораторной работы были взяты средние пробы подсмольных вод, полученные из различной древесины без коры, в процессе их сухой перегонки из реторты при конечной температуре нагрева до 400°.

Такие подсмольные воды, судя по ранее приведенным сведениям, должны содержать в себе максимум органических продуктов и представлять наиболее полноценное сырье для копильной жидкости.

Отбор пробы — подсмольной воды, наиболее обогащенной органическими продуктами, может производиться путем сбора в отдельные сосуды отдельных фракций дистиллата, выделяющихся при сухой перегонке древесины. Если в первый период перегонки (водянистый) выделяется главным образом вода за счет ее испарения и частично разложения древесного волокна, то последний период (смоляной) особенно отличается богатым выходом многих органических продуктов, обладающих сильным запахом.

Вполне возможно, что, беря только определенную фракцию подсмольной воды (повидимому, в последний период ее образования при сухой перегонке дерева), можно получить лучшие результаты, чем при использовании всей суммарной пробы подсмольной воды при получении копильной жидкости.

Этот вопрос нуждается в дополнительной разработке, так как он не был затронут, и все лабораторные и полужаводские работы производились над суммарными пробами подсмольных вод.

Для получения копильной жидкости из взятых подсмольных вод необходимо было принять во внимание произведенный анализ копильных жидкостей со следующими выводами.

1. Точка кипения копильных жидкостей около 100° указывает, что из исходного сырья — подсмольной воды — удалена головная фракция различных продуктов (при ее изготовлении) с более низкой точкой кипения, чем сама жидкость.

2. Другим существенным моментом является нейтрализация подсмольных вод, которая должна производиться углекислыми щелочами (NaHCO_3 или NaCO_3), о чем говорит наличие в них Na и CO_2 .

Что касается первого пункта (удаление фракции низкокипящих продуктов из подсмольных вод), то при нагреве их до 70° они обычно уже дают следы дистиллата.

Это рафинирование подсмольных вод может быть произведено двумя способами: отгоном этой фракции из отстойной подсмольной воды до нейтрализации кислот, входящих в ее состав, или отгоном этой фракции уже после нейтрализации непосредственно отстойной подсмольной воды¹.

В первом случае ведется нагревание кислого продукта (подсмольная вода), во втором случае нагреву до 100° подвергается нейтральный, возможно слабощелочной продукт (нейтрализованная подсмольная вода). Нагревание кислого продукта в первом случае влечет за собой частичный переход в дистиллат некоторых органических кислот из подсмольной воды, хотя точка их кипения лежит выше 100° (уксусная 118° и др.).

Количество этих кислот составляет для разных отгонов (из различных подсмольных вод) около 1—2% в пересчете на уксусную кислоту.

Химический состав отгонной фракции от 70 до 100° из подсмольной воды представляет собой в основном смесь большого числа органических низкокипящих продуктов. К числу этих продуктов можно отнести: ацетон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ с точкой кипения 56° , метиловый спирт CH_3-OH с точкой кипения 65° , амиловый спирт $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ с точкой кипения 97° , и некоторые другие продукты, входящие в состав подсмольных вод.

Для работы был использован первый вариант обработки подсмольных вод, который с химической стороны отличает этот процесс от второго варианта. Этот метод позволяет правильно и, повидимому,

¹ В практике обработки продуктов сухой перегонки дерева довольно часто применяется второй вариант при получении метилового спирта и др.

наиболее полно отогнать из подсмольных вод означенную фракцию. Впрочем, и во втором случае могут быть полезные факторы, влияющие на качество получаемой копильной жидкости.

Как показали предварительные лабораторные опыты, отгон фракции до 100° из подсмольных вод нужно вести при соблюдении некоторой осторожности. Быстрое нагревание подсмольной воды часто ведет к ее перегреву до 80—85° без появления дистиллата и затем бурному ее вскипанию с переброской в приемник.

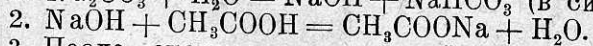
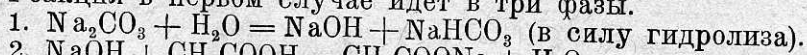
Такое явление вполне понятно, если принять во внимание наличие в подсмольной воде продуктов, кипящих при низкой и высокой температуре. Быстрое нагревание подсмольной воды не гарантирует полноты отгона из нее фракции до 100°.

В состав этих отгонных фракций до 100° из подсмольных вод входят некоторые продукты, кипящие при низкой температуре, из которых такие, как CH_3OH и другие, даже токсичны. Поэтому операция отгона фракции до 100° является также, помимо ее конденсации, частичным методом рафинации. По внешнему виду эта отгонная фракция представляет собой соломенно-желтый раствор, показывающий реакцию на метиловый спирт и др. Одновременно она обладает весьма резким, мало приятным запахом, выраженным в более сильной степени, чем у исходной подсмольной воды.

После удаления этой фракции до 100° из подсмольной воды, которая при получении копильной жидкости является отбросом (для чего требуется из нее отогнать дистиллата около 25%), остается жидкий продукт, отличный от исходной подсмольной воды. Этот продукт, который в дальнейшем называется „кислым конденсатом“, представляет собой жидкость темного цвета, отличающуюся от своей исходной подсмольной воды внешним видом и химическим составом. Если исходные подсмольные воды обладают резким неприятным запахом, который в основном, повидимому, обусловлен наличием в них пахнущих органических продуктов с невысокой точкой кипения, то кислые конденсаты эти свойства в значительной степени уже утрачивают. В них совершенно не ощущается запаха метилового спирта и некоторых других оттенков запаха, характерных для обычной подсмольной воды.

В дальнейшем, с получением кислого дубового конденсата (согласно пункту 2) была начата опытная нейтрализация его углекислыми щелочами. Для этой цели был использован углекислый и двууглекислый натр. Предварительные опыты показали, что углекислый натр, как более сильная щелочь, чем NaHCO_3 , энергичнее вступает в реакцию с кислотами, находящимися в кислом конденсате.

Реакция в первом случае идет в три фазы.



3. После окончания взаимодействия полученного едкого натра с одной молекулой кислоты наступает конечная фаза $\text{NaHCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Во втором случае при применении NaHCO_3 реакция его взаимодействия с кислым конденсатом идет по 3-й фазе первого случая нейтрализации.

Таким образом одна молекула Na_2CO_3 и две NaHCO_3 вступают в реакцию с двумя молекулами одноосновной уксусной кислоты, составляющей основу общей кислотности кислого конденсата. Предварительные опыты по нейтрализации кислых конденсатов, как Na_2CO_3 , так и NaHCO_3 , показали, что при этом процессе выпадает некоторое количество смолы (кубовая смола), всплывающей обычно на поверхность нейтрализуемого кислого конденсата.

Растворимость кубовой смолы в подсмольной воде и в кислом конденсате находится в связи с наличием в них органических кислот и в первом случае еще метилового спирта. Выпадение в нерастворимое состояние кубовой смолы из кислого конденсата и объясняется в основном процессом его нейтрализации.

Количество выпадающих смол — около 4% от веса взятого кислого конденсата. Смолы получаются в виде густой массы, всплывающей на поверхность нейтрализуемого кислого конденсата. Введение избытка углекислых щелочей в нейтрализуемый кислый конденсат без счерпывания выделяющихся при этом смол вызывает некоторое обратное их растворение. В процессе нейтрализации кислого конденсата получается новый продукт, называемый „нейтральным конденсатом“. Для всей дальнейшей работы при получении нейтральных конденсатов применялся двууглекислый натр (NaHCO_3), потому что он позволяет вести реакцию нейтрализации в нужном нам направлении. Однако не исключена возможность использовать для этой цели также и углекислый натр. При расчете нейтрализации кислого конденсата NaHCO_3 за основу принималась его общая кислотность, определяемая путем титрования. Результат титрования выражался в объемных процентах уксусной кислоты. Далее, эти объемные проценты уксусной кислоты пересчитывались на эквивалентное количество двууглекислого натра, потребного для нейтрализации взятого объема кислого конденсата.

Расчет производился по следующей формуле:

$$X = \frac{\text{NaHCO}_3 \cdot N/10\text{NaOH} \cdot K \cdot A}{\text{NaOH}},$$

где: X — количество в граммах NaHCO_3 , потребного для нейтрализации 1 см^3 кислого конденсата;

K — коэффициент поправки к титру $N/10\text{NaOH}$;

A — количество см^3 $N/10\text{NaOH}$, идущего на нейтрализацию 1 см^3 кислого конденсата.

После нескольких пробных нейтрализаций по указанному расчету выяснилось, что кислый конденсат, как правило, обладает еще слабо-кислой реакцией. Этот фактор неполноты нейтрализации взятого кислого конденсата необходимым по расчету теоретическим количеством NaHCO_3 обусловлен, вполне возможно, весьма условным моментом пересчета общей кислотности кислого конденсата исключительно на одну уксусную кислоту.

Для полноты нейтрализации оставшейся свободной кислотности, а также для легкого подщелачивания получаемого раствора¹ требуется прибавление еще от 8 до 10% NaHCO_3 сверх взятого количества его по теоретическому расчету.

В единичных случаях наблюдается также наступление предела растворимости NaHCO_3 в нейтрализуемом кислом конденсате, что связано с сравнительно низкой его растворимостью в воде (табл. 3).

Таблица 3

$t^\circ\text{C}$	0	10	15	20	30	40
L/g	6,45	7,58	8,09	8,76	9,96	11,27

¹ Некоторый избыток NaHCO_3 в нейтрализуемом кислом конденсате является по ряду наблюдений положительным фактором.

Процесс нейтрализации кислых конденсатов производится следующим образом:

1. Определенный объем взятого кислого конденсата берется в открытый сосуд (чашка и др.).
2. Производится определение его общей кислотности, в связи с чем определяется необходимое для его нейтрализации количество NaHCO_3 (по расчету).
3. Производится нейтрализация кислот кислого конденсата NaHCO_3 путем присыпания его в раствор кислого конденсата.
4. Всплывающие на поверхность смолы счерпываются, чтобы препятствовать их осаждению в нейтрализуемом конденсате.

Процесс нейтрализации кислых конденсатов сопровождается эндотермической реакцией с сильным выделением углекислоты. Нейтрализацию желательно проводить несколько замедленно, так как бурное выделение углекислоты может повлечь выброс части кислого конденсата из сосуда.

„Кислый конденсат“, переходя в „нейтральный конденсат“, в силу потери черных растворенных в нем смолообразных продуктов, в значительной степени меняет свою окраску. Окраска только что полученного нейтрального конденсата обычно бывает светложелто-бурого оттенка. После некоторого стояния цвет его темнеет, переходя в мутно-грязнобурый. Полученный нейтральный конденсат сильно отличается от своего исходного кислого конденсата по внешнему виду, а также и в отношении приобретаемого запаха, главным образом теряя оттенок кислотности.

Полученный таким образом „нейтральный конденсат“ нуждался в обработке для придания ему недостающего приятного запаха и цвета, присущих немецким копильным жидкостям.

Как выяснилось впоследствии, повторный нагрев нейтрального конденсата в температурном интервале от 65° до 85° , с одновременным продуванием в него воздуха, привел к положительным результатам.

Во время „облагораживания“ нейтрального конденсата с ним происходят довольно большие внешние и, возможно, внутренние химические изменения, которые подлежат специальному изучению.

Весь этот процесс производился следующим путем: нейтральный конденсат с характерными для него признаками (запах, цвет) подвергается сначала медленному нагреванию. При температуре около 40° и выше происходит некоторое выделение из него CO_2 . Постепенно производится нагрев нейтрального конденсата до температуры 60° при одновременном продувании в него воздуха. В лабораторных условиях воздух пропусклся из газгольдера. Далее температура облагораживаемого конденсата повышалась до $80-85^\circ$ и держалась в продолжение всей остальной работы.

На проведение процесса облагораживания нейтрального конденсата, как было установлено в лабораторных условиях для ряда копильных жидкостей, нужно было затрачивать от 6 до 10 часов.

Во время процесса облагораживания конденсат подвергается некоторому испарению в силу довольно значительного нагрева (до 85°).

Это испарение бывает в некоторых случаях довольно значительным (за весь период облагораживания), доходя до 20 и выше объемных процентов по отношению к исходному нейтральному конденсату.

Испаряющаяся жидкость, собранная в лабораторных условиях путем конденсации ее в холодильнике, представляет собой, как правило, светложелтый погон с горьким вкусом, неприятным запахом и показывающий восстанавливающую реакцию. Сильные изменения с внешней стороны, которые происходят с нейтральным конденсатом

в процессе его „облагораживания“, приводят к получению нового продукта — „копильной жидкости“.

При облагораживании нейтральных конденсатов, повидимому, основную роль для получения из них лучших копильных жидкостей играет их термическая обработка (скорость, степень и продолжительность нагрева) и второстепенным фактором является аэрация.

Продолжительный нагрев нейтрального конденсата, помимо потери из него значительного количества дистиллата, может повлечь потерю его ароматических свойств, приобретаемых в процессе облагораживания. Получаемая при этом копильная жидкость приобретает (переходя через фазу с приятным запахом) смолистый, сравнительно мало приятный оттенок запаха, одновременно утрачивая в некоторой степени и свои копильные свойства.

Конец процесса облагораживания нейтрального конденсата в настоящее время приходится устанавливать главным образом по органолептическим признакам ввиду отсутствия объективных химических показателей. Таким органолептическим признаком могут быть в основном приятный запах получаемой копильной жидкости и ее цвет. Наличие мало приятных оттенков запаха, свойственных исходному запаху нейтрального конденсата, указывает на необходимость дальнейшего его облагораживания.

Процесс облагораживания нейтрального конденсата, помимо сообщения общего приятного запаха получаемой копильной жидкости, также дает ей способность служить средством для мокрого копчения пищевых продуктов. Сырой нейтральный конденсат этими свойствами не обладает и не может поэтому непосредственно без облагораживания служить антиокислителем и раствором для мокрого копчения рыбы.

По внешним признакам полученные таким образом копильные жидкости довольно близко подходят к немецким образцам, обладая несколько другим оттенком запаха и цвета. Лабораторные работы наметили основной метод, который дал возможность получить контрольные образцы жидкостей, подвергнутых далее технологическому испытанию. Они показали, что копильные жидкости из подсмольных вод различных пород дерева (бук, дуб и др.) различаются между собой. По общим и органолептическим признакам образцы, получаемые из дубовой подсмольной воды, оказались наилучшими (что в контрольных образцах получило подтверждение).

4. Получение контрольных лабораторных образцов копильных жидкостей

Контрольные образцы копильных жидкостей из подсмольной воды дуба. Необходимо отметить, что работа в основном была проведена над дубовой подсмольной водой ввиду того, что было наиболее желательно получить этот образец жидкости¹.

Для этого была взята подсмольная вода, полученная путем сухой перегонки древесины дуба (без коры) из реторты $V = 0,1 \text{ м}^3$ с масляной рубашкой в течение 24 часов при конечной температуре ее нагрева 400° . Согласно ранее высказанным соображениям такая подсмольная вода должна была дать наиболее полноценное сырье для изготовления из него копильной жидкости.

В табл. 4 приводится химический состав взятой подсмольной воды (весовые проценты).

¹ Предварительные образцы копильных жидкостей, полученные из дубовой подсмольной воды, показали свои общие положительные свойства наравне с лучшим испытанным образцом немецкой жидкости *Eichenrauch flüss* (из дуба).

Таблица 4

Удельный вес при 24°	1,0104
Общая кислотность в пересчете на CH_3COOH	5,94%
Летучие кислоты в пересчете на CH_3COOH	5,47%
Уксусная кислота	5,25%
Нелетучий остаток	2,01%
Метиловый спирт	0,87%
Влажность перегоняемой древесины.	34,1 %

Для получения кислого конденсата из подсмольной воды был использован медный луженый кубик емкостью в 9 л.

Отгон фракции до 100° из подсмольной воды дуба был произведен из исходных 16 л подсмольной воды (в две загрузки кубика)¹, причем эта фракция получилась в 4,5 л (28,1 объемных процента) и кислого конденсата получилось 11,5 л (71,9 объемных процента).

Нагрев кубика производился осторожно в соответствии со скоростью отгона дистиллата. При достижении в верхней воздушной части лабораторного кубика 100° (по показанию термометра) нагрев его еще продолжался около 15 мин., после чего кубик вместе с содержимым (кислый конденсат) остывал. На каждую термическую обработку подсмольной воды было потрачено по 2,5 часа.

Химический состав полученного дубового конденсата следующий (весовые проценты):

Таблица 5

Удельный вес при 20°	1,0206
Общая кислотность в пересчете на CH_3COOH	6,89%
Летучие кислоты в пересчете на CH_3COOH	6,28%
Уксусная кислота	6,02%
Нелетучий остаток	2,54%
Метиловый спирт	Следы

Полученный дубовый кислый конденсат, как и в других аналогичных случаях, по сравнению с исходными подсмольными водами показывает большую общую кислотность и большее количество летучих кислот.

Из полученного кислого конденсата брались небольшие отдельные пробы, каждая проба подвергалась самостоятельной и последовательной обработке для получения из нее копильной жидкости. Для нейтрализации был применен химически чистый двууглекислый натр.

Перед получением контрольных образцов копильных жидкостей был произведен процесс облагораживания трех объемов нейтральных дубовых конденсатов. Для расчета нейтрализации была принята его общая объемная кислотность 7,03%, пересчитанная на эквивалентное количество NaHCO_3 . На 10 см³ кислого конденсата по этому расчету требовалось 0,99 г NaHCO_3 . Для упрощения принималось 1 г.

Для нейтрализации было взято в три сосуда по 550 см³ кислого конденсата, в которые было введено по 55 г NaHCO_3 плюс еще 5,5 г NaHCO_3 — 10% от теоретического количества, необходимого на всю нейтрализацию².

Из трех нейтрализаций получено выделившихся смол в среднем 4,8% веса начального конденсата. Далее был произведен процесс облагораживания полученных нейтральных конденсатов при различных температурах с целью выяснить повторно по внешним признакам их влияние на получаемые копильные жидкости.

Условия облагораживания приведены в табл. 6.

¹ Полученные одноименные кислые конденсаты смешивались.

² Реакция кислого конденсата после введения в него 55 г NaHCO_3 слабокислая; после добавочного введения еще 5,5 г реакция полученного конденсата слабощелочная.

Таблица 6

Термические условия процесса облагораживания	Объем взятого нейтрального конденсата в $см^3$	Объем продуваемого в 1 час воздуха $л$	Продолжительность процесса облагораживания нейтрального конденсата и номер очередной пробы, час.			
			2	4	6	8
Нагрев до 20°	500	Около 1	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Нагрев до 40°	500	„ 1	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Нагрев до 80°	500	„ 1	№ 9	№ 10	№ 11	№ 12

Облагораживание однотипных нейтральных конденсатов в различных термических условиях повторно подтвердило влияние этого фактора на качество получаемых копильных жидкостей. Из каждой пробы облагораживаемого конденсата через каждые 2 часа бралась контрольная проба (по 20 см^3). За 8-часовой период облагораживания нейтральных конденсатов при температуре 20° и 40° по взятым пробам от № 1 до № 8 включительно видно, что с ними не произошло существенных изменений. Особенно выделилась по своему внешнему виду и запаху проба № 12, которая подходила к копильной жидкости. Так как фактор аэрации нейтральных конденсатов во всех опытах был постоянным (продувание в 1 час 1 л воздуха на 500 см^3 жидкости), основное облагораживающее действие можно приписать первому переменному фактору — термической обработке нейтральных конденсатов. Роль аэрации нейтрального конденсата, повидимому, в основном сводится к частичному окислению некоторых его составных органических веществ, а также механическому выдуванию из него неприятно пахнущих продуктов. Наблюдавшееся упаривание нейтральных конденсатов (за 8-часовой процесс их облагораживания) составило в первом случае (при 20°) 4, во втором (при 40°) 9 и в третьем (при 80°) 16 объемных процентов жидкости по отношению к первоначальному ее объему 500 см^3 (кроме объема взятых проб).

В табл. 7 приводится результат термической обработки нейтральных дубовых конденсатов при получении образцов копильных жидкостей.

Таблица 7

№ проб копильных жидкостей	Объем взятого нейтрального конденсата в $см^3$	Объем готовой копильной жидкости в $см^3$	Объем продуваемого воздуха в 1 час $л$	Продолжительность процесса облагораживания, час.	Степень нагрева $^\circ\text{C}$	Характеристика получаемого образца		
						Запах	Цвет	Вкус
А	300	255	0,3	8	80	Приятный	Темно-бурый	Горький
19	300	265	0,3	8	75	То же	Бурый	„
Н	300	280	0,3	5	60	Малопрятный	Грязно-бурый	Сильно горький
без № 1	2250	1850	2,5	7	85	Приятный	Коричнево-бурый	Горький

¹ Образец жидкости получен 10/XI 1931 г.

Перед облагораживанием нейтральных конденсатов во все образцы вводилось добавочно 10% углекислого натра (сверх условного теоретического расчета).

В последнем образце без номера эти добавочные 10% NaHCO_3 вводились раздельно по 5% в начале и к концу процесса облагораживания (при температуре около 35°).

Сравнивая коптильное свойство полученных четырех образцов (контрольных) коптильных жидкостей (см. табл. 17), видим положительный результат мокрого копчения рыбы от образцов жидкостей А, 19 и без номера (от 10/XI 1931 г.) и мало удовлетворительный результат копчения рыбы от образца Н. Вполне возможно, что это отличие образца Н обусловлено другой его термической обработкой.

В этом случае имело место облагораживание нейтрального конденсата при сравнительно невысокой температуре и в недостаточный промежуток времени.

В табл. 8 приведен химический анализ (в весовых процентах) дубовой коптильной жидкости без номера (см. табл. 7), сопоставляемой с немецкой коптильной жидкостью (Eichenrauch flüss.).

Таблица 8

Название коптильной жидкости	Удель- ный вес при 20°	Связанные летучие кис- лоты в пере- счете на CH_3COOH	Зола	Плотный остаток	Органическая часть плот- ного остатка	CO_2
Eichenrauch	1,0875	8,77	8,80	17,70	8,90	0,46
Без номера	1,0704	6,88	7,32	13,56	6,24	0,48

Как видно из анализа, дубовая коптильная жидкость без номера, полученная 10/XI 1931 г., довольно близко подходит по своему элементарному составу к немецкой коптильной жидкости Eichenrauch.

Контрольные образцы коптильных жидкостей из подсмольной воды бука, ольхи и мертвого саксаула. Кроме контрольных образцов коптильных жидкостей из дубовой подсмольной воды были также получены образцы и из других подсмольных вод (бук, ольха и мертвый саксаул) с целью выяснить возможность получения других полноценных образцов коптильных жидкостей.

Буковая подсмольная вода представляла интерес благодаря тому, что были известны буковые образцы немецких коптильных жидкостей.

Ольховая подсмольная вода представляла интерес благодаря тому, что древесина ольхи часто употребляется при обычном копчении, давая удовлетворительные технологические результаты.

Саксауловая подсмольная вода была взята в виде опытного образца по указанию Алма-Атинского леспромхоза.

Коптильные жидкости были изготовлены из подсмольных вод бука, ольхи и мертвого саксаула, которые получались в процессе сухой перегонки древесины при конечной температуре ее нагрева 400° .

В табл. 9 приводится химический анализ полученных подсмольных вод и кислых конденсатов бука, ольхи и мертвого саксаула (весовые проценты).

Таблица 9

Объект анализа	Удельный вес при 20°	Общая кислотность при пересчете на CH_3COOH	Летучие кислоты в пересчете на CH_3COOH	Нелетучий остаток
Подсмольная вода бука	1,0375	15,47	14,99	7,02
Кислый конденсат бука	1,0620	19,50	17,56	9,42
Подсмольная вода ольхи	1,0217	8,64	7,81	3,47
Кислый конденсат ольхи	1,0342	10,65	10,32	4,22
Подсмольная вода мертвого саксаула	1,0101	4,91	4,63	3,54
Кислый конденсат мертвого саксаула	1,0293	7,04	5,31	4,19

Полученные кислые конденсаты подвергались нейтрализации NaHCO_3 и далее процессу облагораживания (по методике получения контрольного дубового образца без номера от 10/XI 1931 г.).

Химический анализ полученных копильных жидкостей приводится в табл. 10 (весовые проценты).

Таблица 10

Объект анализа	Удельный вес при 20°	Связанные летучие кислоты в пересчете на CH_3COOH	Летучая часть	Плотный остаток	Зола	Органическая часть плотного остатка
Буковая копильная жидкость	1,1600	18,87	59,12	40,88	16,69	24,19
Ольховая копильная жидкость	1,1224	10,71	71,40	28,60	11,83	16,77
Копильная жидкость из мертвого саксаула	1,0757	6,54	81,99	18,01	6,98	11,03

Из приведенных данных видно, что по элементарному составу полученные три контрольные образца копильных жидкостей сильно отличаются между собой.

Наибольшие показатели по удельному весу, плотному остатку и др. дает копильная жидкость, полученная из букового кислого конденсата, это объясняется его большой кислотностью (выше, чем у кислого конденсата ольхи и мертвого саксаула).

Как правило, при большой кислотности исходной подсмольной воды получается копильная жидкость с большим удельным весом и др., что стоит в связи с процессом нейтрализации кислых конденсатов.

По внешнему виду полученные жидкости представляют собой темнорыжие растворы со смолистым запахом.

Наиболее приятный запах был у буковой копильной жидкости и наиболее неприятный запах — у образца, полученного из подсмольной воды мертвого саксаула.

Технологические лабораторные испытания изготовленных образцов копильных жидкостей показали, что при мокром копчении рыбы они все дают пониженный результат по сравнению с образцами, полученными из дуба (табл. 17).

Сравнивая же их между собой, видим, что буковый образец жидкости обладает лучшим копильным действием, чем ольховая и особенно — саксаульная копильная жидкость.

IV. ПОЛУЗАВОДСКИЕ РАБОТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

После проведения лабораторных работ по изучению и получению коптильных жидкостей, из которых некоторые образцы были испытаны и отмечены дегустационными актами, работы были перенесены в полужаводские условия.

Все полужаводские работы произведены на установке в Институте древесины в городе Кунцево и строились на результатах предшествовавших им лабораторных работ.

Эти условия в значительной степени предопределялись и были в основном следующими:

1. Изготовить коптильные жидкости из дубовой подсмольной воды, полученной в процессе сухой перегонки древесины дуба при температуре в реторте до 400° . Продолжительность перегонки около 24 часов.

2. Отстойную подсмольную воду подвергнуть термической обработке в разгонном кубике (глухой пар) и получить из нее кислый конденсат.

3. Кислый конденсат подвергнуть нейтрализации с получением из него нейтрального конденсата.

4. Нейтральный конденсат подвергнуть (в аппарате-облагораживателе) облагораживанию в температурном интервале $80-85^{\circ}$ с выходом готовой коптильной жидкости.

Получение подсмольных вод. Для получения подсмольных вод был взят образец древесины дуба (неизвестного происхождения) в количестве $3,5 \text{ м}^3$, в виде 2-м бревен диаметром в среднем 25 см .

Сухая перегонка дуба производилась из горизонтальной железной реторты емкостью на $0,9 \text{ м}^3$. Реторта была соединена железным патрубком с керамическим спиральным холодильником для конденсации

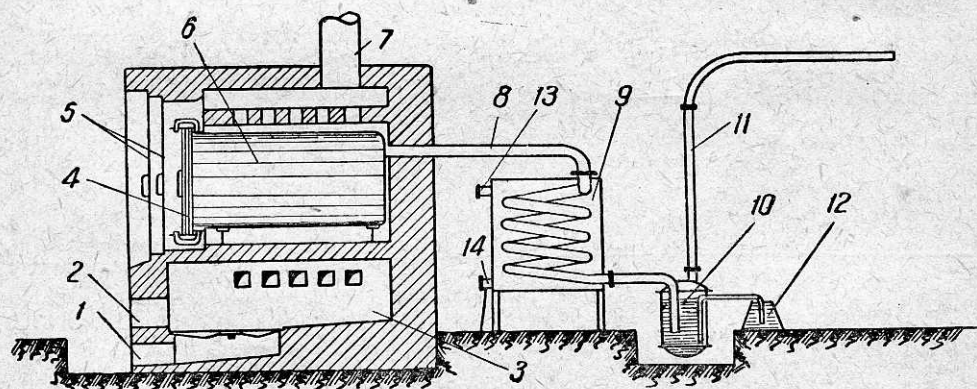


Рис. 1. Схема горизонтальной реторты

1—поддувало, 2—топка, 3—топочное пространство, 4—крышка реторты, 5—заслонки, 6—реторта, 7—дымовая труба, 8—патрубок, 9—холодильник, 10—разделитель, 11—отводная труба для газов, 12—приемник, 13—отвод воды для холодильника, 14—поступление воды в холодильник

продуктов перегонки. Снаружи реторта обмурована кирпичной кладкой, в некоторых частях которой находился огнеупорный кирпич. Реторта была снабжена пирометром для учета степени нагрева перегоняемой древесины.

В реторту плотно загружалась древесина дуба (без коры), в виде обычных небольших поленьев, затем реторта герметически закрывалась и начинался ее нагрев.

Внешний вид опытной горизонтальной реторты с керамическим холодильником¹ представлен на рис. 2 и 3².

На рис. 3 видно изогнутое колено железного патрубка, идущего от реторты, снабженной пирометром, к керамическому холодильнику. Керамический холодильник на каркасе погружен в охлаждаемый чан с проточной водой. Выходной конец холодильника снабжен водяным затвором с отходящей газоотводной трубой (рис. 3).

Полученные в процессе сухой перегонки подсмольные воды для дальнейших с ними работ подвергались сначала хранению в отстойниках.

На рис. 4 показаны цилиндрические отстойники, сделанные из листовой меди, луженные внутри. Сбоку отстойники снабжены смотровыми стеклами и снизу краном для слива отстойной смолы, а также отстойной подсмольной воды.

Для получения значительного количества подсмольных вод—сырья для копильной жидкости—было произведено пять самостоятельных процессов сухой перегонки древесины.

В табл. 11 приведена характеристика этих процессов³.

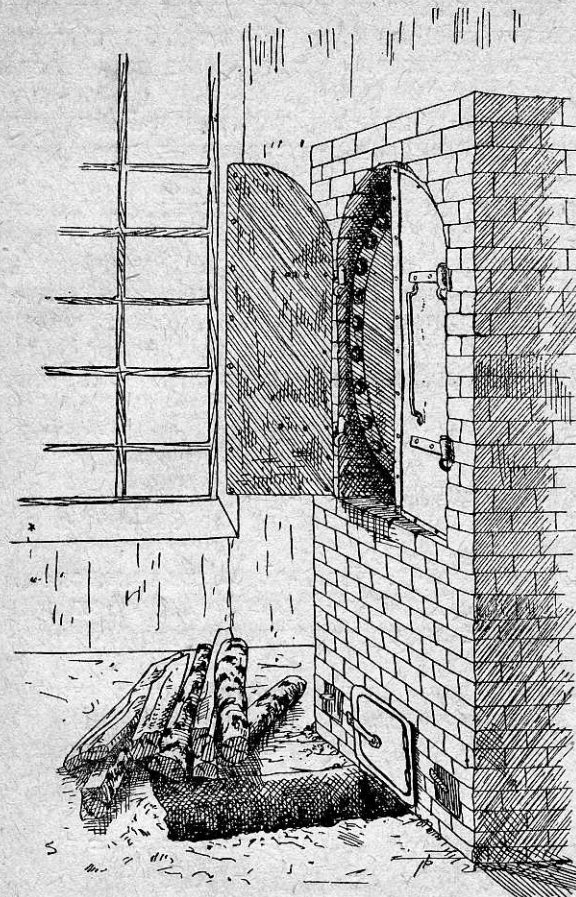


Рис. 2. Вид передней стенки кирпичной обмуровки реторты с железными створками.

Таблица 11

№ сухой перегонки	Дата сухой перегонки	Вес загруженной древесины кг	Объем полученного дистиллата л	Продолжительность сухой перегонки час.	Вес полученного угля кг	Вес полученной отстойной смолы кг	Нагрев древесины внутри реторты к концу перегонки °С
30	19/I—32 г.	382,3	286,0	24	110,0	7,0	420
31	21/I—32 „	468,5	239,0	24	114,5	6,8	435
32	7/II—32 „	458,0	226,0	24	115,6	15,7	400
33	14/II—32 „	422,8	202,5	25	114,0	12,5	415
34	22/II—32 „	379,2	198,3	30	100,4	10,0	405

¹ Взамен обычного медного холодильника был взят керамический для избежания попадания из него меди в подсмольную воду.

² Все рисунки выполнены Г. Ф. Бромлеем.

³ Влажность древесины, подвергаемой сухой перегонке, составляла около 30%.

Как видно из приводимых данных, подсмольная вода составляет примерно 50% (по весу) от загруженной в реторту древесины, принимая во внимание, что ее удельный вес около 1.

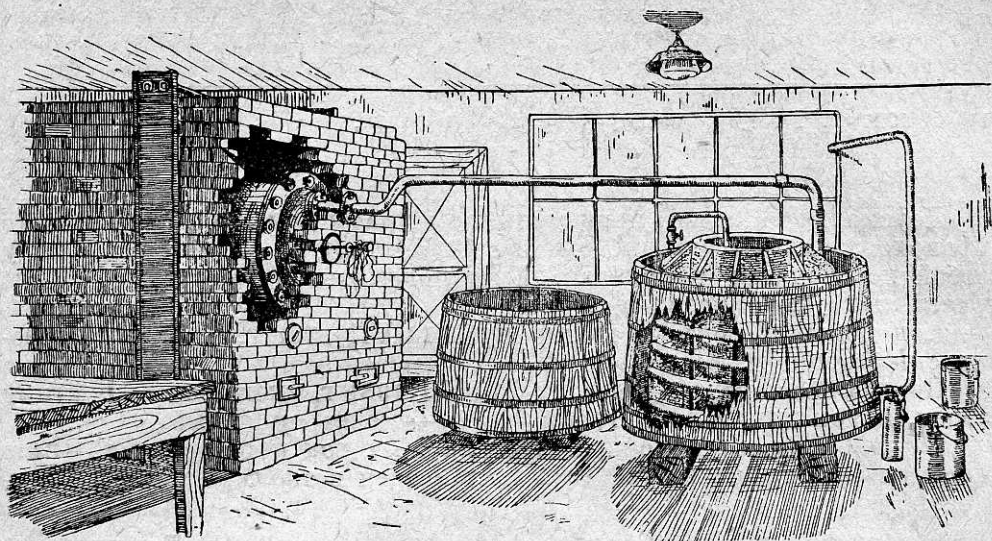


Рис. 3. Вид задней разобранной стенки кирпичной обмуровки реторты.

Гонка 30 является мало удачной, так как во время перегонки лопнул в верхней части керамический холодильник, в силу чего в собираемый дистиллат попала вода (из охлаждающего чана с водой).

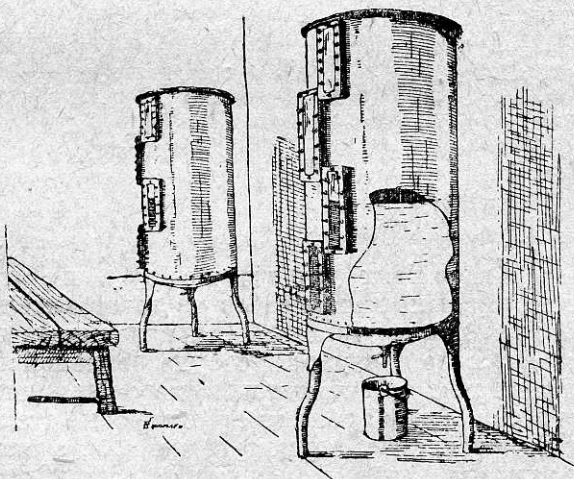


Рис. 4. Цилиндрические отстойники.

В табл. 12 приводится для сравнения характеристика сухой перегонки¹ древесины дуба Лосиноостровского лесничества из другой реторты емкостью 0,1 м³ с масляной рубашкой.

¹ Подсмольная вода, полученная при этой перегонке, была использована для изготовления контрольных образцов копильных жидкостей.

Таблица 12

Дата сухой перегонки	Вес загруженной в реторту древесины кг	Продолжительность сухой перегонки час.	Вес полученного дистиллата кг	Вес полученного угля кг	Вес полученной отстойной смолы кг
14/VII 1931 г.	63,20	24	33,8	12,0	0,6

Подсмольные воды, полученные из древесины дуба неизвестного происхождения и из дуба гонки 14/VII 1931 г., отличаются между собой по внешним признакам. Цвет подсмольной воды гонки 30—34 имеет желтовато-красный оттенок.

Подсмольная вода от гонки дуба 14/VII 1931 г. имеет рубиново-красный оттенок.

Подсмольная вода дуба гонки 14/VII 1931 г. имела более приятный запах, подсмольные воды гонок 30—34 — менее приятный.

Общий анализ отстойных подсмольных вод дуба гонки 30—34 и подсмольной воды 14/VII 1931 г. приведен в табл. 13 (весовые проценты).

Таблица 13

Наименование анализа	№ г о н о к					
	30	31	32	33	34	14/VII 1931 г.
Удельный вес подсмольной воды	1,0156	1,0132	1,0139	1,0199	1,0135	1,0104
Температура °С	20	19	19,5	20	20	24
Общая кислотность в пересчете на CH_3COOH .	6,43	6,17	8,09	8,53	8,25	5,94
Летучие кислоты в пересчете на CH_3COOH .	5,84	4,87	7,45	7,78	7,55	5,47
Нелетучий остаток . . .	1,81	2,32	2,90	1,92	2,20	2,01
Восстанавливающая способность в пересчете на CH_3COH .	1,75	1,89	1,80	1,83	1,88	1,79

Получение кислых конденсатов из подсмольных вод. Получение кислых конденсатов из заготовительных подсмольных вод в полужаводских условиях производилось в разгонном кубике, железном (луженом внутри) сосуде овальной формы емкостью до 150 л и нагреваемом при помощи глухого пара (паровая рубашка). В верхней части разгонный кубик имел смотровые стекла, вставленный через небольшое отверстие термометр на 150°, а также загрузочное отверстие для заливки в него подсмольной воды. Снизу он имел сливной кран для взятия полученного кислого конденсата.

Верхняя часть кубика была соединена коротким широким патрубком с вертикальным трубчатым холодильником, в котором конденсировались продукты фракционного отгона до 100° из подсмольных вод.

Задание состояло в удалении из подсмольной воды фракций низкокипящих продуктов до 100° (что определялось термометром, шарик которого находился в верхней воздушной среде кубика) с получением из нее кислого конденсата.

Внешний вид разгонного кубика представлен на рис. 5.

Предварительно необходимо было установить в отдельной пробе (лабораторным путем) весовой процент отгоняемого дестиллата фракции до 100° из полученных подсмольных вод. Этот интервал отгонной фракции до 100° находился в пределе от 25 до 40 весовых процентов исходных подсмольных вод.

При термической обработке подсмольных вод гонок 30 и 31 отгон составил около 40 весовых процентов; из других гонок 32, 33 и 34 отгон составлял около 25 весовых процентов¹ от взятых подсмольных вод.

Применение повышенного отгона фракции до 100° из подсмольных вод гонок 30 и 31 было вызвано желанием несколько сконденсировать разбавленную подсмольную воду гонки № 30 (попадание в нее воды во время сухой перегонки из керамического холодильника), а также и гонки № 31, произведенной в нормальных условиях.

Вся полученная средняя проба отстойной подсмольной воды разбивалась примерно на две равные части, которые порознь загружались в кубик, где производился из них отгон фракции до 100°C .

Полученные две партии кислого конденсата от одной и той же подсмольной воды сливались в общий мерник для получения средней пробы².

В табл. 14 приводятся результаты получения кислых конденсатов от различных отстойных подсмольных вод.

Во всех 10 случаях отгона фракции до 100° от отстойных подсмольных вод наблюдалось выпадение из них незначительного количества густых пекообразных смол.

Скорость отгонки фракционного дестиллата до 100° из кубика составила в среднем около 250 см^3 в 1 минуту.

Полученные кислые конденсаты из подсмольных вод представляли собой жидкости со своеобразным смолистым запахом красно-бурого цвета.

Получение нейтральных конденсатов в полужаводских условиях. Средние пробы кислых конденсатов (в виде пяти средних проб от десяти разгонов) каждой сухой перегонки (30—34) в отдельности далее подвергались нейтрализации.

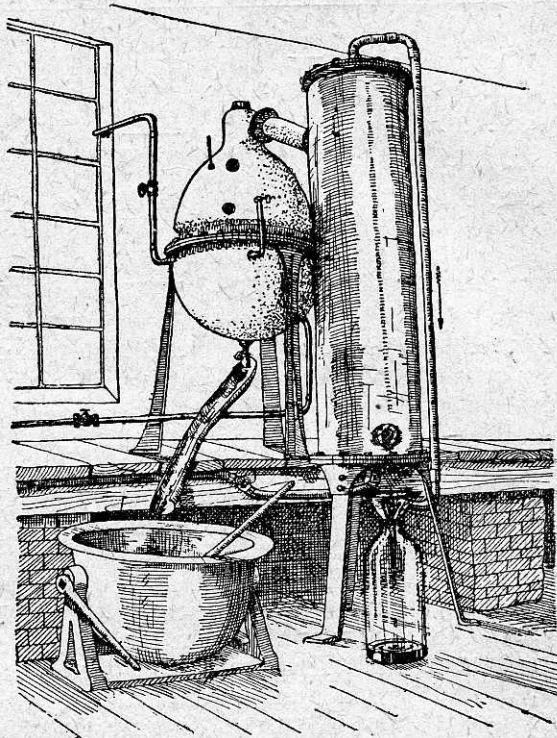


Рис. 5. Разгонный кубик.

¹ Одновременная загрузка всей отстойной подсмольной воды в кубик не могла производиться ввиду незначительного его объема.

² Каждая полученная партия кислого конденсата выливалась из кубика по жолобу в луженую чашку (рис. 5), а далее из нее переливалась ведрами в мерник для смешивания с параллельной пробой.

Таблица 14

Название подсмольной воды	№ термиче- ской обра- ботки под- смольной воды	Вес взятой подсмоль- ной воды кг	Вес отгоняе- мого дестиллата до 100 °С кг	% отгоняемого дестиллата по отношению к подсмольной воде	Продолжитель- ность нагрева кубика глухим паром
№ 30	1	150,0	62,0	41,34	2 ч. 40 м.
	2	112,0	44,0	39,64	2 ч. 40 м.
№ 31	1	90,0	39,0	43,33	2 ч. 30 м.
	2	110,0	40,2	36,55	2 ч. 40 м.
№ 32	1	110,0	25,2	22,91	1 ч. 30 м.
	2	110,0	27,4	24,91	1 ч. 30 м.
№ 33	1	100,0	25,6	25,60	1 ч. 30 м.
	2	89,0	22,9	25,73	1 ч. 30 м.
№ 34	1	80,0	21,0	25,25	1 ч. 20 м.
	2	83,0	21,0	25,30	1 ч. 30 м.

Нейтрализация кислых конденсатов производилась в металличе-
ской луженой открытой чашке емкостью 100 л, приподнятой на
1 м от пола на чугунных ножках (рис. 5).

Для нейтрализации был взят очищенный двууглекислый натр,
отвечающий ОСТ58 (из-за трудности получения и отсутствия необхо-
димости работы с химическим чистым NaHCO_3). В нем не было обна-
ружено никаких вредных химических соединений (роданистые соли,
нитраты и др.). Примеси находились в NaHCO_3 в виде следов Са и
 SO_4 , поэтому для дальнейшей нейтрализации он учитывался непосред-
ственно весовым путем. Расчет нейтрализации кислых конденсатов
 NaHCO_3 производился, как и в случае лабораторных работ, исходя
из общей кислотности, выраженной в объемных процентах уксусной
кислоты. В определенный объем кислого конденсата вводилось по-
требное по расчету количество NaHCO_3 . Для равномерной нейтрал-
изации была применена ручная мешалка. Густые липкие смолы, вы-
деляющиеся на поверхности, счерпывались глубоким друшлаком,
который давал возможность снимать смолы без захватывания нейтра-
лизуемого кислого конденсата.

В табл. 15 приведена характеристика нейтрализации кислых кон-
денсатов, полученных из дубовых подсмольных вод.

Полученные нейтральные конденсаты от гонок 30—33 представ-
ляли собой красновато-бурые жидкости со смолистым запахом.

Необходимо отметить, что красноватый оттенок исходных под-
смольных вод из гонок 30—33 сохранился и даже несколько усилился
в полученных сначала кислых и далее — в нейтральных конден-
сатах.

При нейтрализации в лабораторных условиях кислого конденсата,
полученного из подсмольной воды дуба гонки 14/VII 1931 г., он
почти совершенно терял присущий ему в значительно меньшей
степени красноватый оттенок и переходил в нейтральный грязнобу-
рый конденсат.

Одновременно с полужаводскими работами были получены и лабо-
раторные контрольные образцы копильных жидкостей из тех же
подсмольных вод гонок дуба 30—33. Эти контрольные копильные
жидкости показали, что этот буро-красноватый оттенок является и

	Название средней пробы кислого конденсата							
	от гонки № 30		от гонки № 31		от гонки № 32		от гонки № 33	
Номера нейтрализаций кислых конденсатов .	1	2	1	2	1	2	1	
Общая кислотность в пересчете на объемный процент $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$	8,37	8,37	7,49	7,49	8,66	8,66	9,98	
Взятый объем нейтрализуемого кислого конденсата, л.	75,00	87,50	60,00	83,75	80,00	58,00	99,00	
Количество NaHCO_3 , эквивалентное общей кислотности одного литра кислого конденсата, г.	117,2	117,2	104,8	104,8	121,3	121,3	139,8	
Количество NaHCO_3 , потребного на условно теоретическую нейтрализацию взятого объема кислого конденсата, кг.	8,790	10,255	6,300	8,777	9,704	7,035	13,860	
Общее колич. NaHCO_3 (условно теоретическое количество плюс 10% от него), примененное для нейтрализации взятого кислого конденсата, кг.	9,670	11,280	6,930	9,654	10,674	7,738	15,246	
Количество выделившихся смол при нейтрализации кислых конденсатов, г.	1 000	1 100	780	1 100	1 020	670	1 180	

Примечание. Вся средняя проба кислого конденсата разбивалась на две части, которые подвергались далее самостоятельной нейтрализации. Небольшая часть двууглекислого натра из прибавляемого дополнительно сверх теоретического расчета, как и в случае лабораторных работ, вводилась в нейтральные конденсаты в конце их облагораживания.

Вторая часть средней пробы кислых конденсатов 33, а также вся проба от гонки 34 не подвергались процессу нейтрализации для получения из них нейтральных конденсатов.

в лабораторных образцах устойчивым фактором и сопровождает все дальнейшие фазы получения копильных жидкостей. Таким образом уже по чисто внешним признакам — запах и цвет — означенные подсмольные воды, кислые конденсаты и нейтральные конденсаты от гонок дуба 30—34 отличались от тех же полупродуктов, полученных из гонки дуба 14/VII 1931 г.

Облагораживание нейтральных конденсатов, получение копильных жидкостей. Полученные нейтральные конденсаты, которые показывали во всех случаях слабощелочную реакцию, подверглись процессу облагораживания при помощи постепенного нагрева их до $80-85^\circ$ с одновременным аэрированием. Облагораживание было произведено в четырех случаях, причем одно облагораживание произведено в открытом медном луженом кубике при огневом его нагреве и три опыта проведены в медном луженом цилиндрическом аппарате с нагревом его глухим паром.

На рис. 6 показан общий вид аппарата, в котором производился процесс облагораживания нейтральных конденсатов.

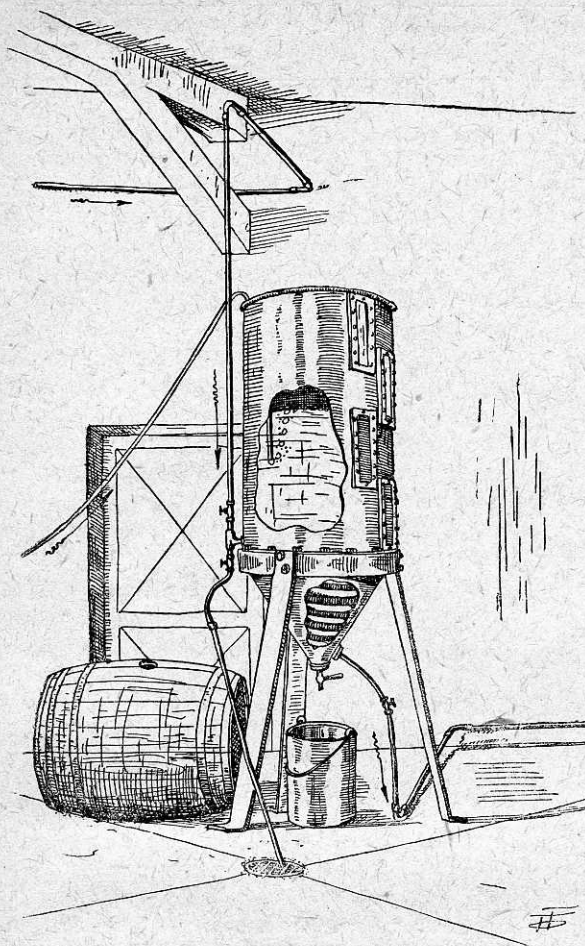


Рис. 6. Аппарат для облагораживания нейтральных конденсатов.

Этот аппарат представлял собой реакционный сосуд для жидкостей, в котором можно производить одновременную их термическую обработку глухим паром.

Для аэрации нейтральных конденсатов воздух подавался от большого нагнетательного водоструйного насоса по резиновой трубке в жидкость через открытый верх аппарата. Нейтральный конденсат вливался в аппарат-облагораживатель через открытый верх, а полученная коптильная жидкость после облагораживания сливалась в готовую тару (плотные дубовые бочки) через кран, находящийся в его коническом дне.

В табл. 16 приводится характеристика произведенных четырех опытов облагораживания нейтральных конденсатов.

Нагревание конденсатов во всех четырех случаях производилось постепенно.

В первом, втором и четвертом опытах облагораживание производилось в „облагораживателе“ (рис. 6) с нагревом глухим паром и в третьем опыте в кубике с огневым подогревом.

Как в лабораторных условиях, наблюдалось некоторое упаривание нейтральных конденсатов и при полужаводской работе. Потери дистиллата облагораживаемого конденсата в среднем составили при работе с глухим паром около 25 объемных процентов. В лабораторных условиях потеря составляет от 15 до 20 объемных процентов по отношению к исходному нейтральному конденсату.

В третьем случае обработки облагораживание было произведено в открытом кубике с огневым нагревом.

Работа была поставлена с целью несколько упростить нагрев, причем выяснилось, что огневой нагрев в кубике не гарантирует от возможного перегрева находящейся в нем жидкости. Принимая во внимание важность скорости и степени нагрева облагораживаемого нейтрального конденсата на качество получаемой коптильной жидкости, нужно проводить работы с такими источниками нагрева, которые дают возможность легко регулировать степень нагрева жидкости. Наилучшим источником нагрева в полужаводских условиях в этом отношении является глухой пар, который был взят в основу для работы.

№ процесса	Название нейтрального конденсата	Объем взятого нейтрального конденсата для процесса облагораживания, л	Продолжительность процесса облагораживания час.	Объем полученной копильной жидкости, л	% упаривания нейтрального конденсата во время его облагораживания	Степень максимального нагрева	Примечание
1	Два конденсата, полученных от гонки дуба 30 . .	160	12	125	22,0	Глухой пар 85°	Второй нейтральный конденсат от гонки дуба 33 и
2	Два конденсата, полученных от гонки дуба 31 . .	135	14	95	30,0	Глухой пар 85°	два конденсата от гонки дуба 34
3	Первый конденсат от гонки дуба 32	66	6	55	17,0	Огневой нагрев 95°	не подвергались процессу облагораживания, так как
4	Второй конденсат, полученный от гонки дуба 32 и первый конденсат от гонки дуба 33	154	14	119	24,0	Глухой пар 85°	не были получены из кислых конденсатов

V. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО ЛАБОРАТОРНЫМ И ПОЛУЗАВОДСКИМ РАБОТАМ

Произведенные полужаводские работы явились в основном продолжением предшествовавших им лабораторных работ.

Схема технологического процесса получения копильных жидкостей была оставлена та же, что и принятая для лабораторной работы, изменился лишь объем работы. Несмотря на значительное укрупнение всей опытной работы, при сравнительном испытании полученных лабораторных и полужаводских образцов копильных жидкостей из одного и того же сырья (подсмольная вода одного получения) можно было видеть совершенно идентичные их свойства по отношению к мокрому копчению рыбы. Несмотря на различные условия получения копильных жидкостей в лаборатории и на полужаводской установке (количество подсмольной воды, подвергаемой одновременной обработке и др.), резких изменений технологического процесса их обработки общего сырья не наблюдается. Поэтому, принимая также во внимание весь ранее изложенный процесс получения копильных жидкостей, можно вывести примерно следующие средние показатели выхода готовой копильной жидкости из подсмольной воды, взятые из условий полужаводской работы.

1. Из 200 кг воздушносухой древесины получается при ее сухой перегонке 50%, или около 100 кг сырой подсмольной воды.

2. Из 100 кг отстойной подсмольной воды получается кислого конденсата от 60 до 75 кг, что по объему составляет от 58 до 73 л жидкости.

3. Объем получаемого нейтрального конденсата составляет примерно от 55 до 70 л.

4. Объем получаемой копильной жидкости из нейтрального конденсата после его облагораживания составляет от 40 до 50 л.

Таким образом, принимая во внимание, что удельный вес получаемой копильной жидкости близок к 1, можно условно считать, что ее выход по отношению к исходной воздушносухой древесине составляет от 20 до 25 весовых процентов.

VI. ЛАБОРАТОРНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ОБРАЗЦОВ КОПИЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В процессе лабораторной и полужаводской работы был получен ряд образцов копильных жидкостей, подвергнутых лабораторному технологическому испытанию¹.

Необходимо здесь кратко остановиться на сущности самого процесса мокрого копчения рыбы.

Процесс мокрого копчения пищевых продуктов заключается в том, что объект мокрого копчения (мясо, рыба) при погружении в копильный раствор может в течение короткого промежутка времени приобрести запах и вкус копчености, что обусловлено, повидимому, в основном поглощением продуктом коптящих фракций органических веществ из жидкости.

Однако изложить определенно сущность самого процесса мокрого копчения рыбы в настоящее время весьма трудно, так как не выяснен химизм сложного взаимоотношения между копильными жидкостями и белковой основой пищевого продукта.

Копильную жидкость следует брать не в концентрированном виде, а разведенную водой или легким тузлуком от 20 до 50-кратного размера.

Как показали предварительные опыты, процесс мокрого копчения идет наиболее правильно в тех случаях, когда рыба окружена раствором копильной жидкости. Это обстоятельство указывает на осмотическое проникновение копильных органических реагентов в ткани рыб при мокром копчении.

Было установлено, что мокрому копчению могут быть подвергнуты соленые рыбные полуфабрикаты, продукция (соленая сельдь и др.) и свежая рыба (сельдь, вобла и др.), при мокром копчении одновременно просаливаемая. При мокром копчении соленой рыбы необходимо в раствор копильной жидкости вводить некоторое количество NaCl во избежание возможной сильной ее отмочки.

Объектом для лабораторных технологических испытаний копильных жидкостей в основном была взята соленая сельдь.

Удобство использования готовой соленой рыбы для лабораторного испытания на ней копильных жидкостей заключается в том, что оценка получаемого копченого продукта может быть произведена через 2—4 дня после начала мокрого копчения. Для мокрого копчения рыбы-сырца требуется просаливание, подвяливание, созревание получаемого продукта. Поэтому при технологическом испытании было обращено внимание главным образом на мокрое копчение соленой рыбы. В процессе всей лабораторной работы было произведено 24 дегустации образцов рыб мокрого копчения, отмеченные дегустационными актами². Всего испытано и отмечено актами около 70 образцов копильных жидкостей.

Общим условием мокрого копчения во всех случаях являлось погружение рыбы на 2—5 дней в водный или солевой раствор коп-

¹ Полученные некоторые полужаводские образцы копильных жидкостей были подвергнуты кроме лабораторного и полевого испытанию в промысловой обстановке.

² Ввиду большого числа произведенных испытаний различных жидкостей здесь приводятся только имеющие связь с ранее изложенной работой.

тильной жидкости при его соотношении к весу взятой рыбы для копчения 1 : 1.

Пример. Мокрое копчение 1 кг соленой иваси с 5% коптильной жидкости в солевом растворе.

Для этого соленые иваси погружались в солевой раствор обычно крепостью около 6—8% NaCl в количестве 950 см³ плюс 50 см³ испытуемой коптильной жидкости.

Ниже приводится сводная таблица (17) результатов технологического испытания коптильных жидкостей.

Произведенные лабораторные технологические испытания различных образцов коптильных жидкостей показали, что наилучшими коптильными свойствами обладают образцы жидкостей из дуба. Из немецких образцов коптильных жидкостей наилучший результат дает также дубовый образец жидкости Eichenrauch flüss.

Коптильные жидкости, полученные из бука, ольхи и мертвого саксаула, показывают, особенно последние, недостаточный эффект мокрого копчения рыбы (см. акты № 3 и 5 в табл. 17), одновременно представляя его в своеобразной мало приятной форме. Все это говорит о глубокой химической природе органических продуктов, которые сообщают запах и вкус копчености пищевому объекту.

Сравнивая между собой результаты мокрого копчения рыбы различными образцами коптильных жидкостей, полученных из древесины дуба, необходимо отметить, что сила и характер оттенка копчености не являются строго одинаковыми и постоянными во всех случаях для получаемой копченой рыбы. Это стоит в связи с тем, что получаемые образцы коптильных жидкостей имеют некоторые, может быть незначительные, внутренние химические отличия между собой.

Одновременно нужно отметить, что, применяя один и тот же образец коптильной жидкости, но к различным объектам, можно получить несогласованные технологические результаты.

Это можно видеть по данным, приведенным в табл. 17, где один и тот же образец коптильной жидкости при применении его к разным объектам мокрого копчения дает разные результаты.

В то время как соленая астраханская сельдь показывает явный и в приятной форме выраженный оттенок копчения от дубового лабораторного образца коптильной жидкости № 14, вобла свежая не приобрела достаточного оттенка копченого запаха и вкуса (см. акты № 12 и 14 табл. 17). Необходимо здесь же отметить, что все без исключения образцы коптильных жидкостей (в том числе и немецкие) не дают окрашивания внешних покровов тела рыб в желто-бурый оттенок, свойственный рыбе обычного камерного копчения. Это стоит в связи с химической природой коптильных жидкостей, а также с самой сущностью технологического процесса мокрого копчения рыбы.

Таким образом, как указывалось выше, лабораторное испытание получаемого образца коптильной жидкости при мокром копчении рыбы дает в конечном итоге ее технологическую характеристику.

Эта характеристика, полученная первоначально в момент изготовления коптильной жидкости, остается для нее показательной и на последующий значительный промежуток времени. Коптильные жидкости при весьма длительном хранении несколько изменяют свои коптильные свойства, представляя их в дальнейшем в несколько ослабленной и более грубой форме, при проведении мокрого копчения рыбы.

Это, повидимому, стоит в связи с химическими изменениями, протекающими в коптильной жидкости при ее хранении. Скорость изменения свойств коптильной жидкости, повидимому, также зависит от герметичности ее укупорки, а также и от температурных условий

Таблица 17

Результаты технологического испытания копильных жидкостей на рыбных объектах

№ акта	№ опыта	Название и № копильной жидкости	Объект испытания	Продолжительность испытания	Условия испытания	Результат дегустации
1	1	Жидкость № 19 лабораторного приготовления	Соленая иваси	Около 3 суток	Погружение рыбы в 6%-ный солевой раствор с добавлением 5% дубовой жидкости	Запах копчения у иваси выражен в достаточной степени, сходен с запахом копченых рыб сельдевых пород. Вкус рыбы хороший
	2	Немецкая жидкость Eichenrauch	То же	То же	То же	Запах копчения выражен в достаточной степени, с оттенком неприятно пахнущих продуктов. Вкус рыбы хороший с несколько горьковатым привкусом
	3	Холостой опыт	То же	То же	То же без жидкости	Нормальный запах и вкус доброкачественной соленой рыбы. Запах копчения у мяса рыбы отсутствует
2	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10	Жидкости А, Б, Г, Д, Е, Ф, без №, Н и № 18 лабораторного приготовления	Соленая иваси	Около 3 суток	Погружение рыбы в 6%-ный солевой раствор с добавлением 5% дубовых копильных жидкостей	Во всех образцах иваси чувствуется приятный запах копчения, за исключением пробы Н, где отмечен мало приятный оттенок запаха. Вкус рыбы хороший
	11	Холостой опыт	То же	То же	То же без жидкости	Нормальный запах и вкус доброкачественной соленой рыбы, запах копчения у мяса рыбы отсутствует
3	1	Немецкая жидкость Rotbuchenrauch	Соленая иваси	2 суток	Погружение рыбы в 6% солевой раствор с добавлением 5% буквой копильной жидкости	Запах копчения у иваси выражен в недостаточной степени. На вкус чувствуется горьковатость продукта

№ ак-та	№ опыта	Название и № копильной жидкости	Объект испытания	Продолжительность испытания	Условия испытания	Результат дегустации
3	2, 3, 4, 5, 6	Жидкости № 1, 2, 3, 4, 5 лабораторного приготовления	Соленая иваси	Около 3 суток	Погружение рыбы в 6% солевой раствор с добавлением 5% буковых копильных жидкостей	Запах копчения у иваси выражен в недостаточной степени. На вкус чувствуется горьковатость продукта
	7	Холостой опыт	То же	То же	То же без жидкости	Нормальный запах и вкус доброкачественной соленой рыбы, запах копчения у мяса рыбы отсутствует
	2	Жидкость № 1 лабораторного приготовления	То же	То же	Погружение рыбы в солевой 6%-ный раствор с добавлением 5% ольховой копильной жидкости	Запах копчения у иваси выражен в достаточной степени. При пробе рыбы на вкус ощущается несколько неприятный привкус и оттенок запаха
	3	То же	То же	То же	Погружение рыбы в 6%-ный солевой раствор с добавлением 5% копильной жидкости из мертвого саксаула	Запах копчения у иваси выражен в неприятной форме. Мясо рыбы обладает неприятным вкусом
9	1	Жидкость № 30 полузаводского приготовления	Соленая иваси	Около 3 суток	Погружение рыбы в 6%-ный солевой раствор с добавлением 5% дубовой копильной жидкости	Запах копчения у иваси выражен в достаточной степени и приятной форме. Вкус рыбы хороший
	2	Жидкость № 31 полузаводского приготовления	То же	То же	То же	То же
	3	Холостой опыт	То же	То же	То же без жидкости	Нормальный запах и вкус доброкачественной соленой рыбы. Запах копчения у мяса рыбы отсутствует
86	1	Жидкость № 14 лабораторного приготовления	Свежая вобла	3 суток	Погружение рыбы в солевой раствор уд. в. 1,2 (24° Bé) с добавлением 5% дубовой копильной жидкости	Запах копчения у воблы выражен в недостаточной степени. Вкус рыбы хороший

Продолжение табл. 17

№ акта	№ опыта	Название и № коп- тильной жидкости	Объект испы- тания	Продолжитель- ность испыта- ния	Условия испытания	Результат дегустации
12 ¹	2	Немецкая жидкость Eichenrauch	Свежая вобла	Около 3 суток	Погружение рыбы в солевой раствор уд. в. 1,2 (24° Bé) с добавлением 5% дубовой коп- тильной жидкости	Запах копчения у воблы выражен в недостаточной степени. Вкус рыбы хороший
	3	Жидкость № 31 полуза- водского приготовления	То же	То же	То же	Запах копчения у воблы выражен в достаточной степени и приятной форме. Вкус рыбы хороший
	4	Холостой опыт	То же	То же	То же	Нормальный запах и вкус добро- качественной рыбы. Запах копчения у мяса рыбы отсутствует
14	1	Жидкость № 22 лабо- раторного приготовления	Астраханская соленая сельдь-залом	3 суток	Погружение рыбы в 6%-ный солевой раствор с добавлением 5% дубовой коптильной жид- кости	Запах копчения выражен в доста- точной степени. Вкус сельди удо- влетворительный
	2	Жидкость № 14 лабо- раторного приготовления	То же	То же	То же	Запах копчения выражен сильно. Вкус сельди хороший
	3	Холостой опыт	То же	То же	То же без жидкости	Нормальный запах и вкус доб- рокачественной соленой рыбы. Запах копчения у мяса рыбы отсутствует
	2	Жидкость № 16 лабо- раторного приготовления	Свежая вобла	Около 3 суток	Погружение рыбы в солевой раствор уд. в. 1,2 (24° Bé) с добавлением 5% дубовой коп- тильной жидкости	Запах копчения у воблы выражен в приятной форме и достаточной степени. Вкус рыбы удовлетвори- тельный.

¹ Перед дегустацией вобла подвергалась промывке в воде и подвяливанию в течение 3 суток.

ее хранения. Наилучшими условиями можно принять ориентировочно хранение жидкости при температуре $+10, +15^{\circ}\text{C}$ в герметичной стеклянной таре¹. Хранившаяся в таких условиях больше одного года коптильная жидкость из дуба дает еще вполне удовлетворительный эффект мокрого копчения рыбы.

Подводя итог, можно сказать, что произведенные лабораторные испытания дали известный подход к технологической оценке получаемых различных образцов коптильных жидкостей. Поскольку в настоящее время нет объективного метода химической оценки коптильных качеств коптильных жидкостей, метод технологического лабораторного их испытания приобретает особо важное значение, как способ, характеризующий качество получаемой коптильной жидкости. Неудобства, которые встречаются при работе с технологическим испытанием различных образцов коптильных жидкостей (результат технологической оценки образца жидкости известен через 2—4 дня) для установления их коптильных свойств, в настоящее время остаются в силе до момента разработки методов этой оценки путем химического анализа.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный материал как по изготовлению коптильных жидкостей, так и по их технологическому испытанию безусловно не является исчерпывающим. Сложность химического исследования вопросов, связанных с методикой получения и лабораторного испытания коптильных жидкостей, направила всю работу в значительной мере по экспериментально-исследовательскому пути.

Поэтому разработанный метод получения и лабораторного испытания коптильной жидкости в основе дает технологическую оценку совершающимся процессам без строгого определения химизма протекающих при этом реакций.

В процессе работы были получены удовлетворительные по качеству образцы коптильных жидкостей, подвергнутые лабораторному испытанию на рыбных объектах. Наилучшие коптильные свойства показал образец коптильной жидкости, полученной из древесины дуба (по сравнению с образцами коптильных жидкостей, изготовленными из других твердых лиственных пород — бука, ольхи), как и аналогичный немецкий образец жидкости (Eichenrauch flüss.).

В дальнейшем необходимо уточнить и осветить вопросы, связанные с методикой получения коптильной жидкости на основе ясного понимания происходящих химических реакций в совершающихся технологических процессах, начиная от сухой перегонки исходной стандартной древесины до получения полноценного готового продукта.

Необходимо определить элементы, сообщающие запах и вкус копчености пищевому объекту, и установить химизм взаимодействия коптильной жидкости с различными объектами мокрого копчения.

Предложенная работа имеет практическое значение и дает материал для последующих научно-исследовательских работ в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дебу К., Курс сельскохозяйственной технологии, 1927.
2. Кадышев С., Сухая перегонка дерева, 1932.
3. Киселевич К., Копчение рыбы, 1918.
4. Клар М., Анализ продуктов и материалов сухой перегонки дерева, 1904.
5. Комаров Ф., Руководство к лабораторным занятиям по химии целлюлозы и древесины, 1932.

¹ В металлической таре хранить коптильную жидкость нельзя, так как заметно ее действие на металл.