

МИНИСТЕРСТВО РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МОРСКОГО
РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА И ОКЕАНОГРАФИИ (ВНИРО)

ТРУДЫ *ВНИРО*

ТОМ XX

ТЕХНОЛОГИЯ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

ПИЩЕПРОМИЗДАТ

МИНИСТЕРСТВО РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

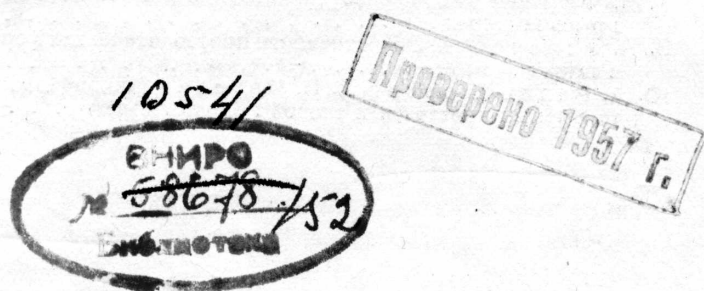
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МОРСКОГО РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА И ОКЕАНОГРАФИИ (ВНИРО)

ТРУДЫ

ТОМ XX

ТЕХНОЛОГИЯ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

под редакцией проф. В. В. КОЛЧЕВА



ПИЩЕПРОМИЗДАТ
МОСКВА 1952

СОДЕРЖАНИЕ

Т. В. Сергеева, Весовой и химический состав рыб Обско-Карского района	4
Т. И. Макарова, Электросопротивление мышечной ткани как показатель ран-	21
них посмертных изменений рыбы	
А. П. Макашев, Хранение свежей частиковой рыбы с применением холода	28
и уксусной кислоты	35
И. Я. Клейменов, Набухание мяса рыбы в растворах поваренной соли	48
Н. А. Семенов, Степень просаливания рыбы в зависимости от ее разме-	56
ров	
Н. А. Воскресенский, Кинетика процесса посола рыбы	76
И. Я. Клейменов, Л. Н. Егорова, Некоторые данные о природе и причи-	92
нах появления "белого налета" в рыбных пресервах	
И. М. Маршак, Л. О. Колбиков, Автоматическое регулирование темпера-	103
туры при пастеризации икры	
С. Н. Суржин, В. С. Шумков, Экспериментальная установка для подсу-	108
шивания и холодного копчения рыбы	
В. В. Колчев, Ф. Я. Черноморская, С. Б. Альтшулер, Повышение	141
качества экстракционного рыбьего жира	
К. А. Мрочков, Л. Е. Комарова, Рафинация нестандартных рыбьих жиров	166
Р. Р. Переплетчик, Химический состав граксы и содержание в ней вита-	170
мина А	
В. В. Колчев, Печень некоторых промысловых рыб водоемов СССР как ос-	178
новной источник витамина А	
Ю. С. Давыдова и М. Н. Румянцева, Уточнение режима гидролиза пече-	192
ни и внутренностей рыб и морских млекопитающих	
Р. Р. Переплетчик и Е. И. Новикова, Изучение устойчивости витамина А	236
в жире при хранении	
Р. Р. Переплетчик и Р. Я. Файнгерш, Изыскание метода получения кон-	242
центра витамина А	
Р. Я. Файнгерш, Разработка методики химического определения витамина Д ₃	256
в рыбьих жирах	
З. П. Успенская, Об активности протеолитических ферментов некоторых про-	266
мысловых рыб	
Ю. А. Равич-Щербо и С. И. Иванова, Микробиологические причины пор-	
чи рыбных пресервов и способы борьбы с нею	

Редактор И. И. Морозова

Техн. редактор В. В. Водзинский

Л-76023

Сдано в набор 3/XI 1951 г.

Подписано к печати 6/II 1952 г.

Формат 70×106/16—8¹/₂ бум. л.—23,3 п. л. Уч. изд. 20,69.

Тираж 1500 экз.

Цена 21 р. 70 к.

Заказ 302

Набрано в 13-ой типографии Главполиграфиздата.
Отпечатано в типографии Московской Картонажной фабрики.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий том Трудов ВНИРО посвящен работам в области технологии рыбных продуктов. Эти работы проведены, главным образом, в период Великой Отечественной войны и в послевоенные годы. Публикуемые работы освещают разнообразные вопросы и посвящены исследованию рыбного сырья и улучшению способов его сохранения, изысканию более совершенных приемов и способов обработки рыбы, повышению выхода и качества рыбной продукции, а также разработке теоретических основ технологии рыбных продуктов.

Технология рыбы, как раздел рыбохозяйственной науки, призвана обслуживать интересы советской социалистической рыбной промышленности и содействовать успешному ее развитию. В свете этих задач важное значение из числа публикуемых работ имеют работы, относящиеся к изучению содержания витаминов в рыбном сырье и способов выделения из него витамина А, положившие начало развитию новой отрасли рыбной промышленности.

Другие работы данного сборника ввиду их практической направленности имеют также немаловажное значение для решения ряда вопросов рыбообрабатывающей промышленности.

Публикуемые в этом сборнике статьи будут способствовать освоению достижений науки широкими кругами работников рыбной промышленности.

ВЕСОВОЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РЫБ ОБСКО-КАРСКОГО РАЙОНА

Мл. научный сотрудник Т. В. Сергеева

Лаборатория контроля производства ВНИРО

В 1945—1948 гг. нами были проведены исследования весового состава рыбы различных видов, добываемых в реках Оби и Юрибее. Пробы, заготовленные для химического анализа, были обработаны в 1947 г. в лаборатории контроля производства ВНИРО.

Сбор материалов проводился в двух пунктах в нижеуказанные сроки: 1) на Салехардском рыбоконсервном комбинате в августе 1945 г. (рыба, добываемая в реке Оби в районе г. Салехарда, доставлялась с рыбозаводов Аксарка, Пуйка, Кушеват), 2) на фактории Усть-Юрибей с середины октября 1945 г. до середины июля 1946 г. (рыбу специально вылавливали в районе фактории Усть-Юрибей в 25 км вниз и 12 км вверх по течению).

Исследовались основные виды рыб, распространенные в реках Оби и Юрибей, как имеющие промысловое значение, так и не охваченные пока промыслом, но представляющие перспективы для его развития, а именно:

I. Лососевые — *Salmonidae*

Омуль, *Coregonus autumnalis* (Pall)
Пыжьян, *Coregonus lavaretus pidschian* (Gmelin)
Муксун, *Coregonus muksun* (Pall)
Чир (шокур), *Coregonus nasus* (Pall)
Сырок, *Coregonus peled* (Gmelin)
Сибирская ряпушка, *Coregonus Sardynella* val.

II. Корюшковые — *Osmeridae*

Зубастая корюшка, *Osmerus perlanus dehtex steind*

III. Тресковые — *Gadidae*

Налим, *Lota lota* (L.)
Навага, *Eleginus navaga* (Pall.)

IV. Карповые — *Cyprinidae*

Сорога (сибирская плотва), *Rutilus rutilus lacustus* (Pall.)

V. Камбаловые — *Pleuronectidae*

Полярная камбала, *Liopsetta glacialis* (Pall.)

VI. Щуковые — *Esocidae*

Щука, *Esox lucius* L.

VII. Подкаменщиковые — *Cottidae*

Четырехрогий бычок (погатка), *Myoxocephalus quadricornus* (Linnè)

Методика исследования

Поступавшая на исследование рыба прежде всего подвергалась биологической оценке по следующим признакам: общая длина тела, длина тела до развилки хвостового плавника, длина промысловая, наибольшая высота тела и толщина тела, пол и стадия половой зрелости.

Затем рыбу разделяли для определения весового состава ее частей следующим образом: Вначале ножом или скальпелем осторожно счищали чешую и отрезали плавники (грудные, брюшные, спинные, анальный и хвостовой). Затем разрезали рыбу по брюшку и вынимали внутренности, после чего голову отрезали полукруглым срезом, начиная от затылка и огибая плечевой пояс с таким расчетом, чтобы возможно меньшее количество мяса оставалось при голове. Далее, по возможности тщательно, отделяли мышечную ткань от костей позвоночника и ребер.

Выделенные разделкой отдельные части тела и органы рыбы взвешивали с точностью до 0,1 г. Результаты определения весового состава рыбы выражали в процентах к весу целой рыбы.

Отдельные части тела рыбы использовали в качестве проб для последующего химического анализа. С этой целью их герметически укупоривали в жестяные консервные банки и стерилизовали путем трехкратного (через сутки) прогревания банок с пробами в кипящей воде в течение трех часов.

Заготовка проб для химического анализа в большинстве случаев производилась отдельно для рыбы каждого вида, но в некоторых случаях для более мелкой рыбы допускалось также смешивание одноименных частей тела от нескольких рыб одного пола и одинаковой стадии зрелости.

До анализа пробы хранились один-два года в комнатных условиях.

При химическом анализе во всех пробах определялось содержание влаги, жира, белка и золы.

Содержание влаги определяли высушиванием навески материала до постоянного веса в сушильном шкафу при 100—105°. Содержание золы определяли сжиганием навески и прокаливанием минерального остатка в муфельной печи. Содержание белка определяли путем умножения количества общего азота, найденного по способу Кьельдаля, на коэффициент 6,25.

Результаты исследования

1. Весовой состав рыб

В табл. I приведены средние весовые соотношения отдельных частей тела исследованных рыб.

Наименование рыбы	Место лова (река)	Время лова	Количество исследованных экземпляров	Биологическая			
				Длина тела (в см)			наибольшая высота тела (в см)
				общая	до развилки хвостового плавника	промысловая	
1	2	3	4	5	6	7	8
Омуль	Юрибей	14 октября — 23 июня 1946 г.	126 93	35,7 33,3	33,2 31,8	25,5 21,3	6,9 6,2
		Среднее	109	34,5	33,0	23,4	6,5
Пыжьян	Юрибей	14 октября 1945 г. . . .	72	31,1	29,6	20,6	7,4
		1 августа 1946 г. . . .	62	30,6	29,1	19,9	6,8
		Среднее	67	30,8	29,3	20,2	7,1
	Обь	13—24 августа 1945 г.	3 1 2	30,6 30,0 31,4	27,9 26,2 28,0	18,8 18,2 19,3	8,4 7,4 8,2
		Среднее	2	30,6	27,3	18,7	8,0
Мусси	Юрибей	22 октября 1945 г. . .	7	34,1	31,6	22,6	8,0
		20 февраля 1946 г. . .	6	34,0	32,2	22,1	7,7
		Среднее	6	34,0	31,9	22,4	7,9
	Обь	13—17 августа 1945 г.	3	36,5	34,5	23,3	9,6
Чир (Шокур)	Юрибей	28 октября 1945 г. . . .	8	41,0	38,6	27,1	9,3
		30 июня 1946 г. . . .	5	36,3	34,4	25,3	7,2
		Среднее	6	38,3	36,5	26,2	8,2
	Обь	13—24 августа 1945 г.	4	35,4	32,9	22,8	10,4

Таблица 1

характеристика			Весовой состав (в %)									
наибольшая тол-щина тела (в см)	вес (в г)	пол и стадия зрелости	тушка	мясо с кожей	кости	голова	плавники	чешуя	целиком	внутренности		
										в том числе		
										половые продукты	плавательный пузырь	печень
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
3,5 2,5	504,6 442,9	Самка Самец	79,3 80,0	73,0 72,5	5,5 7,4	17,3 10,2	1,7 1,6	1,8 1,1	6,4 6,3	0,5 0,15	0,2 0,11	1,2 1,2
3,0	473,7		9,6	72,7	6,4	13,7	1,6	1,4	6,3	0,10	0,6	1,2
3,4 3,2	406,7 360,2	Самка Самец	77,4 76,6	69,7 68,9	7,0 7,2	8,4 11,3	2,3 2,3	3,7 3,5	7,5 6,5	3,3 0,2	0,4 0,3	1,2 1,1
3,3	383,4		77,0	69,3	7,1	9,8	2,3	3,6	7,0	1,7	0,3	1,1
— — —	336,5 282,0 358,0	Самка Самец	70,9 72,8 74,7	64,9 67,5 69,5	5,4 5,1 4,3	9,8 10,3 10,6	2,1 2,1 1,8	2,9 3,3 2,3	13,5 8,8 9,1	5,0 2,3 —	— — —	0,5 0,7 0,8
—	325,5		72,8	67,3	4,3	10,2	2,0	2,8	10,4	3,4	—	1,0
3,8 3,6	486,0 470,2	Самка Самец	75,7 76,1	67,3 68,6	7,8 7,1	12,3 11,8	2,3 2,6	2,7 3,6	7,7 7,3	0,16 0,09	0,14 0,3	1,1 1,0
3,7	478,1		75,9	67,9	7,4	12,0	2,4	3,1	7,5	0,12	0,22	1,0
—	562,3		74,3	68,5	4,5	12,6	1,5	2,1	8,9	—	—	0,6
5,6 3,8	1128,2 666,3	Самка Самец	73,6 75,1	67,4 67,1	6,1 7,3	12,0 12,1	2,3 2,4	3,4 3,0	7,5 6,8	0,9 0,08	0,1 0,3	1,1 1,0
4,7	897,2		74,3	67,3	6,7	12,0	2,3	3,2	7,1	0,49	0,2	1,0
—	625,6		73,7	68,2	4,7	9,8	1,9	2,7	10,6	—	0,3	1,1

Наименование рыбы	Место лова (река)	Время лова	Количество исследованных экземпляров	Биологическая			
				Длина тела (в см)			наибольшая высота тела (в см)
				общая	до развилки хвостового плавника	промысловая	
1	2	3	4	5	6	7	8
Сырок	Юрибей	20 октября 1945 г. . . .	7	26,0	24,4	19,8	6,3
		29 июня 1946 г.	3	31,8	30,3	19,8	7,6
		Среднее	5	28,8	27,3	19,8	6,9
Ряпушка	Обь	13—22 августа 1945 г.	10	28,7	26,1	17,3	8,0
	Юрибей	14 октября 1945 г. . . .	38	24,6	22,3	15,6	4,8
		22 июня 1946 г.	13	23,7	22,0	15,2	4,7
		Среднее	25	24,1	22,2	15,4	4,7
Корюшка	Юрибей	16 октября 1945 г. . . .	33	22,3	21,3	14,4	3,6
		6 июня 1946 г.	30	21,6	20,3	12,8	3,0
		Среднее	31	21,9	20,8	13,4	3,3
Щука	Юрибей	14 октября 1945 г. . . .	12	51,0	44,7	22,7	7,4
		1 июля 1946 г.	12	51,2	45,7	28,9	7,1
		Среднее	12	51,1	45,2	25,8	7,3
	Обь	13—24 августа 1945 г.	2	39,9	36,0	22,3	7,2
			3	38,8	35,0	21,5	7,5
		Среднее	2	39,2	35,5	21,9	7,4
Полярная комбала	То-се-яха	6—10 августа 1946 г.	35	21,0	—	17,8	7,8

характеристика			Весовой состав (в %)									
наибольшая тол-щина тела (в см)	вес (в г)	пол и стадия зрелости	тушка	мясо с кожей	кости	голова	плавники	чешуя	целиком	внутренности		
										в том числе		
										половые продукты	плавательный пузырь	печень
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
2,8 3,6	245,7 482,8	Самка Самец	80,4 80,3	71,4 72,3	8,1 7,4	11,1 10,6	1,7 2,7	4,7 2,1	4,9 4,4	0,39 0,53	0,20 0,52	0,6 0,9
3,0	364,2		80,3	71,8	7,7	10,8	2,2	3,4	4,6	0,46	0,36	0,7
—	307,2	—	75,2	69,1	5,4	10,3	1,8	3,8	8,1	—	—	—
2,3 2,1	159,0 132,3	Самка Самец	77,9 79,3	70,3 70,6	7,3 8,2	9,3 10,5	2,1 3,5	1,4 —	6,8 5,8	0,7 0,4	0,2 0,5	1,2 1,2
2,2	145,6		78,6	70,4	7,7	9,9	2,8	1,4	6,3	0,6	0,3	1,2
2,0 1,8	166,1 78,5	Самка Самец	61,3 68,7	53,4 60,3	7,4 7,5	14,0 16,2	1,8 3,1	0,3 0,7	20,1 10,7	10,3 2,7	0,7 0,6	2,8 1,9
2,2	122,3		65,0	56,8	7,4	15,1	2,4	0,5	15,4	6,5	0,6	2,3
4,6 4,2	956,0 918,5	Самка Самец	63,6 64,8	56,9 57,8	6,0 6,4	17,8 17,2	2,2 2,7	2,9 3,4	11,8 10,2	0,3 0,6	— 0,6	3,0 3,5
4,4	937,2		64,2	57,3	6,2	17,5	2,4	3,1	10,8	0,4	0,6	3,2
— —	472,2 336,6	Самец —	61,9 63,1	56,9 56,5	4,4 5,0	16,8 21,5	1,8 1,7	2,6 2,3	14,4 10,1	1,3 —	0,4 —	— —
—	434,4		62,5	56,7	4,7	19,1	1,7	2,5	12,2	1,3	0,4	—
1,3	104,3	Самки и Самцы	64,1	48,8	14,2	17,2	4,2	—	12,7	3,8	—	1,8

Наименование рыбы	Место лова (река)	Время лова	Количество исследованных экземпляров	Биологическая			
				Длина тела (в см)			наибольшая высота тела (в см)
				общая	до развития хвостового плавника	промысловая	
1	2	3	4	5	6	7	8
Сорога (сибирская плотва)	Обь	13—24 августа 1945 г.	8	26,2	23,4	15,0	7,4
	Юрибей	14—20 октября	3	61,0	56,0	28,0	7,2
Налим	Обь	13 августа 1945 г.	1	44,4	—	—	9,2
			8	47,4	34,0	28,3	7,8
		Среднее	4	45,9	34,0	28,3	8,5
Навага	Юрибей	22 октября 1945 г.	1	32,2	30,0	19,7	5,6
		31 марта — 23 апреля 1945 г.	3	32,2	20,7	11,0	4,8
		7 марта — 6 апреля 1946 г.	24	28,8	26,8	9,5	3,7
		20 октября — 3 сентября 1945 г.	7	35,0	32,6	16,2	6,3
		31 марта — 7 мая 1946 г.	5	31,8	29,7	11,5	4,7
		7 марта — 6 июня 1946 г.	117	34,7	32,5	12,4	5,0
		Среднее	26	32,4	30,2	13,4	5,0
Бычок четырехрогий	Юрибей	14 октября — 9 сентября 1945 г.	4	28,7	—	—	—
		19 марта — 15 мая 1946 г.	79	24,8	20,8	10,6	4,5
		11 мая — 29 мая 1946 г.	43	23,7	20,3	9,9	4,1
		11—29 мая 1946 г.	8	25,2	21,3	10,9	4,1
		Среднее	33	25,5	21,1	10,4	4,2

характеристика			Весовой состав (в %)									
наибольшая толщина тела (в см)	вес (в г)	пол и стадия зрелости	тушка	мясо с кожей	кости	голова	плавники	чешуя	внутренности			
									целиком	в том числе		
										половые продукты	плавательный пузырь	печень
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
—	272,6	—	64,4	57,0	6,7	15,8	2,1	5,5	11,4	—	0,6	0,8
6,1	927,8	Самец	58,2	47,6	10,0	24,2	3,9	—	12,8	0,41	—	2,5
—	593,5	Самка	60,5	53,1	6,9	19,6	3,2	—	15,8	1,0	—	6,9
—	562,2	—	69,6	59,4	9,3	26,0	2,5	—	12,9	—	—	4,6
—	577,8	—	64,9	55,9	8,5	29,2	2,8	—	14,3	1,0	—	5,7
4,0	237,5	Самец ₃	47,7	40,6	6,9	18,9	2,5	—	30,4	16,8	—	4,0
3,3	223,3	Самец ₅	48,6	38,7	9,8	23,7	3,1	—	23,6	9,8	—	4,1
3,0	157,8	Самец ₆	55,4	44,4	10,2	25,7	3,4	—	14,4	2,9	—	4,1
4,8	376,2	Самка ₂	53,0	44,5	8,3	18,8	2,4	—	24,8	6,8	—	6,4
3,5	222,0	Самка ₅	48,0	39,5	8,2	21,1	2,9	—	26,7	15,9	—	4,2
3,8	308,0	Самка ₆	55,5	45,7	9,3	23,6	2,8	—	17,5	2,1	—	5,1
3,7	265,1		51,3	42,2	8,8	21,9	2,8	—	22,9	9,0	—	4,6
—	298,0	Самка ₄₋₅	28,8	24,2	4,6	35,4	3,6	—	31,1	14,6	—	5,8
3,0	182,1	Самка ₆	36,0	30,7	4,8	33,8	5,0	—	24,0	3,2	—	4,0
2,7	132,6	Самка ₃	35,8	29,6	5,7	34,4	4,5	—	24,1	3,0	—	3,7
2,7	151,2	Самец	38,3	32,3	5,6	34,6	7,1	—	19,0	0,9	—	3,0
2,8	135,9		35,7	29,2	5,1	34,5	5,0	—	25,4	5,4	—	4,3

2. Химический состав рыбы

Омуль

Были исследованы 15 проб мяса (табл. 2), а также ряд проб внутренностей плавников и костей (табл. 3) омуля, добытого в летнее и осеннее время в реке Юрибей.

Состав мяса омуля заметно колеблется в зависимости от размера рыбы. Содержание жира в мясе крупного омуля (длина общая 39—41 см) достигает 12,3—15,4%, в то время как у мелкого может составлять всего 2,7—3,4%.

В среднем мясо омуля летне-осеннего лова содержит влаги — 71,37%, белка — 19,77%, жира — 8,32% и золы — 1,20%.

Таблица 2

Дата вылова	Длина (в см)			Вес (в г)	Под и стадия зрелости	Химический состав мяса (в %)			
	общая	до развилки хвостового плавника	промысловая			влага	белок (N·6,25)	жир	зола
25 октября 1945 г. .	33,3	32,0	23,0	405,0	Самка ₂	70,80	22,81	5,82	1,10
28 октября 1945 г. {	33,5	32,0	22,0	383,5	Самка ₂	74,80	17,62	5,77	1,10
	32,5	31,0	22,5	440,0	Самец ₁	71,40	16,81	9,34	1,10
8 июня 1946 г. . {	38,8	37,0	26,0	739,0	Самец ₁	68,08	20,40	—	2,13
	36,0	34,8	24,8	517,0	Самка ₁	68,19	21,31	9,46	1,24
11 июня 1946 г. . .	38,0	35,2	24,0	537,5	Самка ₁	71,45	16,31	9,82	1,49
19 июня 1946 г. . {	32,2	30,5	21,0	357,0	Самец ₁	74,94	20,38	3,38	1,08
	34,5	33,0	22,8	454,0	Самец ₁	74,03	18,00	5,74	1,06
	35,0	33,5	24,0	473,5	Самка ₁	71,24	19,69	7,61	1,08
20 июня 1946 г. . .	36,0	34,5	23,8	556,0	Самец ₁	71,67	—	7,84	1,13
21 июня 1946 г. . {	37,5	35,8	25,8	705,0	Самка ₂	70,79	19,06	9,27	1,21
	33,5	38,0	27,0	838,0	Самка ₃	65,29	15,89	15,38	0,92
	28,0	27,0	19,5	186,0	Самец ₁	74,65	18,89	4,89	1,16
22 июня 1946 г. . .	34,5	33,0	23,0	330,0	Самка ₁	75,07	21,81	2,63	1,29
23 июня 1946 г. . .	41,5	40,0	27,5	849,0	Самка ₃₋₄	68,16	17,88	12,35	1,20
Среднее . . .	—	—	—	—	—	71,37	19,77	8,32	1,20

Внутренности омуля богаты жиром; у крупных особей количество жира достигает 19—20%, а у мелких как минимум было найдено 5,9% и в среднем составляет около 13,5%. В костях и плавниках омуля содержание жира колеблется от 4,2 до 13,8%, белка — от 9,7 до 19,2% и минеральных веществ — от 8,1 до 10,1% (табл. 3).

Таблица 3

Дата вылова	Длина тела (в см)		Вес (г)	Пол и стадия зрелости	Что анализировалось	Химический состав (в %)			
	общая	до разницы хвостового плавника				влага	белок (N .6,25)	жир	зола
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25 октября 1945 г.	33,8	32,0	403,0	Самка ₂	Внутренности без плаватель- ного пузыря и половых про- дуктов	74,10	11,94	8,69	—
28 октября 1945 г.	33,5	32,0	383,5	Самка ₂		68,78	16,31	9,40	—
28 октября 1945 г.	32,5	31,0	440,0	Самец ₁		56,79	16,38	17,99	—
3 декабря 1945 г.	34,5	32,0	456,0	Самец ₂₋₃		68,12	10,88	17,50	—
7 июня 1946 г. . . .	34,5	32,5	472,0	Самец ₁		66,22	13,25	14,36	—
7 июня 1946 г. . . .	37,5	36,5	590,5	Самка ₁₋₂		64,67	16,19	9,70	—
19 июня 1946 г. . . .	34,5	33,0	454,0	Самец ₁		71,78	15,25	10,28	—
20 июня 1946 г. . . .	36,0	34,5	556,0	Самец ₁		69,81	16,13	11,56	1,17
21 июня 1946 г. . . .	30,5	28,5	269,5	Самец ₁		59,37	19,31	—	1,03
21 июня 1946 г. . . .	39,5	38,0	838,0	Самка ₃		65,28	—	15,63	1,42
22 июня 1946 г. . . .	34,5	33,0	380,0	Самка ₁		75,13	—	5,95	1,21
22 июня 1946 г. . . .	37,5	35,8	705,0	Самка ₂		65,44	12,25	19,57	1,12
23 июня 1946 г. . . .	41,5	39,5	804,5	Самка ₃₋₄		64,60	13,00	20,39	1,09
Среднее	—	—	—	—	—	66,93	14,63	13,41	1,17
1 декабря 1945 г.	37,0	35,0	600,0	Самка ₃	Плавники и кости	60,44	14,18	13,86	—
3 декабря 1945 г.	34,5	32,0	456,5	Самец ₂₋₃		80,28	9,75	4,52	5,27
7 июня 1946 г. . . .	37,5	36,5	590,5	Самка ₁₋₂		64,59	16,44	7,16	8,83
8 июня 1946 г. . . .	38,8	37,0	739,0	Самец ₁		63,25	17,63	10,16	9,19
8 июня 1946 г. . . .	36,0	34,8	517,0	Самка ₁		64,72	16,50	8,16	—
11 июня 1946 г. . . .	38,0	35,2	537,5	Самка ₁		70,78	16,94	4,26	—
19 июня 1946 г. . . .	32,2	30,5	357,0	Самец ₀		64,68	—	4,39	10,02
19 июня 1946 г. . . .	34,5	33,0	454,0	Самец ₁		67,02	—	6,47	8,14
20 июня 1946 г. . . .	36,0	34,5	556,0	Самец ₁		61,42	19,25	7,02	—
21 июня 1946 г. . . .	28,0	27,0	186,0	Самец ₀		64,89	—	10,50	10,10
21 июня 1946 г. . . .	37,5	35,8	705,0	Самка ₂		62,31	18,19	9,08	9,45
21 июня 1946 г. . . .	39,5	38,0	838,0	Самка ₃		60,75	17,56	11,83	9,72
22 июня 1946 г. . . .	34,5	33,0	380,0	Самка ₁		67,88	18,38	4,12	8,36
23 июня 1946 г. . . .	41,5	39,5	804,5	Самка ₃₋₄		62,27	—	10,50	10,10
23 июня 1946 г. . . .	42,0	40,7	895,0	Самка ₃₋₄		62,30	16,88	8,67	9,09
Среднее	—	—	—	—	—	65,17	16,51	8,04	8,93

Пыжьян (из реки Юрибей)

Исследовано восемь проб мяса пыжьяна (табл. 4) и несколько проб внутренностей и костей (табл. 5).

Таблица 4

Дата вылова	Длина тела (в см)		Вес (в г)	Пол и стадия зрелости	Химический состав (в %)			
	общая	до развалин хвостового плавника			влага	белок (N.6,25)	жир	зола
16 октября 1945 г.	30,8	29,0	371,5	Самка ₂ . .	85,19	11,75	1,67	0,40
25 октября 1945 г.	29,0	26,8	316,0	Самец ₁ . .	80,93	13,44	4,24	0,79
»	30,80	29,0	345,0	Самец ₁ . .	75,37	17,31	5,09	2,14
»	33,0	37,2	794,0	Самка ₂ . .	78,79	18,09	1,55	0,90
»	35,0	33,2	573,0	Самка ₂ . .	72,13	17,44	7,78	0,95
»	31,0	29,9	395,0	Самка ₁₋₂ . .	77,83	17,69	2,19	1,12
»	31,0	29,2	344,0	Самец ₁ . .	74,30	16,38	5,91	1,12
»	32,5	30,8	403,0	Самка ₂ . .	76,04	17,75	4,18	1,18
Среднее					78,22	16,23	4,18	1,08

Пыжьян по содержанию жира в мясе относится к среднежирным рыбам. В среднем в мясе найдено влаги 78,22 %, белка — 16,23 %, жира — 4,08, золы 1,08 %. Количество жира во внутренностях, костях и плавниках пыжьяна колеблется от 2,4 до 6,5 % и в среднем — около 4 %. Только в одном случае наблюдалась очень высокая жирность внутренностей — 19,46 %.

Таблица 5

Дата вылова	Длина тела (в см)		Вес (в г)	Пол и стадия зрелости	Что анали- зировалось	Химический состав (в %)			
	общая	до развалин хвостового плавника				влага	белок (N.6,25)	жир	зола
20 октября 1945 г.	30,5	28,5	319,5	Самец ₁	Внутренности без плаватель- ного пузыря и половых продуктов	75,41	13,63	5,28	—
27 октября 1945 г.	30,8	29,0	345,0	Самец ₁		66,70	12,19	19,46	1,61
14 июня 1946 г.	39,0	37,2	794,0	Самка ₂		79,19	12,88	3,55	1,41
20 июня 1946 г.	35,0	33,2	573,0	Самка ₂		75,37	19,06	4,53	0,87
21 июня 1946 г.	31,0	29,9	395,0	Самка ₁₋₂		68,67	16,50	—	1,32
21 июня 1946 г.	32,5	30,8	403,0	Самец ₂		77,74	16,48	2,58	2,63
14 июня 1946 г.	39,0	37,2	794,0	Среднее Самка ₂	Плавники и кости	73,84	15,12	7,00	1,52
21 июня 1946 г.	31,0	29,9	395,0	Самка ₁₋₂		57,40	20,19	2,44	20,25
21 июня 1946 г.	31,0	29,2	344,0	Самец ₁		65,31	16,75	6,53	10,72
То же	32,5	30,8	403,0	Самец ₂ Среднее		68,02	18,00	5,26	9,52
						65,58	19,12	3,35	11,55
						64,07	18,06	4,39	13,01

Муксун

Исследовано всего восемь проб мяса, внутренности, кости и плавники муксуна, добытого в реке Юрибей (табл. 6).

Чир (шокур)

Исследованы одна проба мяса чира, добытого в реке Оби и три пробы мяса чира из реки Юрибей (табл. 7).

Жирность мяса у чира из реки Оби оказалась значительно большей, чем у чира из реки Юрибей.

Сырок

Исследовано мясо двух проб сырка из реки Юрибей, а также мясо и головы двух проб сырка из реки Оби (табл. 8).

Найдено, что сырок из реки Оби по жирности мяса (в среднем 8,55) значительно превосходит сырка из реки Юрибей (в среднем 2,82%). Значительное количество жира (до 11,5%) у обского сырка отлагается в голове.

Ряпушка

В табл. 9 приведены данные по составу мяса, голов, внутренностей, костей и плавников ряпушки, добытой в реке Юрибей. Количество жира в различных частях тела ряпушки колеблется сравнительно в небольших пределах, не превышая 6—6,5%.

Корюшка

В табл. 10 приведены результаты анализа пяти проб мяса корюшки, добытой в реке Юрибей. Как видно, мясо корюшки имеет довольно постоянный состав.

Щука

Всего исследовано шесть проб мяса щуки, пойманной в летнее время в реках Оби и Юрибее. Как видно из табл. 11, состав мяса щуки весьма постоянен и не различается в зависимости от района вылова.

Полярная камбала

Исследовано восемь проб мяса, а также единичные пробы костей и половых продуктов полярной камбалы, добытой в июле месяце в реке То-се-яха (бассейн реки Юрибей) (табл. 12).

Полярная камбала является тощей рыбой.

Сорога

Исследовано всего три пробы мяса сороги, добытой в реке Оби в районе г. Салехарда в августе 1945 г. Как видно из табл. 13, содержание жира в мясе сороги значительно колеблется.

Налим

Результаты анализа четырех проб мяса налима, добытого в реке Оби в августе 1945 г. приведены в табл. 14. Мясо у налима отличается малой жирностью.

Дата вылова	Место лова (река)	Длина тела (в см)		Вес (в г)
		общая	до развилки хвостового плавника	
13 августа 1945 г.	Обь	39,5	36,8	702,5
3 ноября 1945 г.	Юрибей	34,1	32,0	494,0
30 июня 1946 г.	"	30,5	29,0	305,5
	"	35,3	32,8	473,0
3 ноября 1945 г.	Юрибей	34,1	32,0	494,0
20 июня 1946 г.	"	30,5	29,0	305,5
20 июня 1946 г.	"	30,5	29,0	305,5
	"	35,3	32,8	473,0

Дата вылова	Место лова (река)	Длина тела (в см)		Вес (в г)
		общая	до развилки хвостового плавника	
13 августа 1945 г.	Обь	34,4	31,5	583,6
28 октября 1945 г.	Юрибей	28,0	25,8	268,0
14 декабря 1945 г.	"	58,0	54,0	2320,0
10 июня 1946 г.	"	41,0	38,9	806,5
14 декабря 1945 г.	"	58,0	54,0	Среднее 2320,0
10 июня 1946 г.	"	41,0	38,9	806,5

Дата вылова	Место лова (река)	Длина тела (в см)		Вес (в г)
		общая	до развилки хвостового плавника	
20 октября 1945 г.	Юрибей	26,2	24,5	219,0
24 октября 1945 г.	"	27,5	25,0	250,5
22 августа 1945 г.	Обь	30,5	27,5	385,5
	"	28,0	25,3	291,9
13 августа 1945 г.	"	30,5	29,0	400,0
22 августа 1945 г.	"	29,0	26,5	338,5

Таблица 6

Пол и стадия зрелости	Что анализировалось	Химический состав (в %)			
		влага	белок (N·6,25)	жир	зола
—	Мясо	74,78	20,06	4,39	1,31
Самец ₁		75,28	18,31	5,21	1,06
Самец ₁		71,33	20,50	7,88	0,89
Самец ₁₋₂		74,14	18,19	5,62	1,05
Среднее	Внутренности без плавательного пузыря и половых продуктов	73,88	19,26	5,77	1,07
Самец ₁		77,83	12,75	7,64	—
Самец ₁		73,57	14,00	1,47	8,25
Среднее		75,70	13,37	4,55	8,25
Самец ₁	Кости и плавники	66,00	17,75	2,70	11,10
Самец ₁₋₂		60,81	17,81	6,65	12,66
Среднее		63,40	17,78	4,67	11,88

Таблица 7

Пол и стадия зрелости	Что анализировалось	Химический состав (в %)			
		влага	белок (N·6,25)	жир	зола
—	Мясо	68,49	17,44	10,50	1,28
Самка ₁₋₂		77,47	16,00	3,12	1,20
Самка ₆		78,53	13,87	6,29	1,37
Самка ₁		75,55	16,38	4,63	1,73
—	Икра (ястык)	75,01	15,92	6,13	1,39
Самка ₆		86,07	8,88	2,56	1,33
Самка ₁		72,71	15,06	7,91	—
Самка ₁					

Таблица 8

Пол и стадия зрелости	Что анализировалось	Химический состав (в %)			
		влага	белок (N·6,25)	жир	зола
Самка ₂	Мясо	78,62	18,50	2,18	1,15
Самка ₁	"	79,69	16,18	3,47	0,94
Среднее	"	79,15	17,65	2,82	1,04
—	Мясо	69,26	19,75	9,22	1,31
—	"	69,00	21,94	7,89	1,33
Среднее	"	69,13	20,84	8,55	1,32
Самец	Головы	64,31	13,38	11,51	10,00
—	"	66,49	13,25	11,41	8,06
Среднее	"	65,40	13,31	11,46	9,03



Дата вылова	Длина тела (в см)		Вес (в г)	Пол и стадия зрелости	Количество экз. в пробе
	общая	до развилки хвостового плавника			
3 ноября 1945 г.	22,8—23,5	21,5—22,0	110,5—127,5	Самка ₂	2
29 октября 1945 г.	25,2—25,2	24,0—24,0	166,5—164,0	Самка ₃	2
22 июня 1946 г.	27,7	26,0	212,0	Самка ₂	1
29 октября 1945 г.	25,2—25,2	24,0—24,0	166,5—164,0	Самка ₃	2
20 октября 1945 г.	27,5	25,5	205,7	Самка ₂	1
29 октября 1945 г.	25,2—25,2	24,0—24,0	166,5—164,0	Самка ₃	2
3 ноября 1945 г.	22,8—23,5	21,5—22,0	110,5—127,5	Самец ₂	2
22 июня 1946 г.	27,7	26,0	212,0	Самка ₂	1
22 июня 1946 г.	27,5	25,2	200,5	Самка ₂	1
22 июня 1946 г.	27,7	26,0	212,0	Самка ₃	1
22 июня 1946 г.	27,5	25,2	200,5	Самка ₂	1

Таблица 10

Дата вылова	Длина тела (в см)			Вес (г)	Пол и стадия зрелости	Химический состав (в %)			
	общая	до конца чешуйчатого покрова	промысловая			влага	белок (N·6,25)	жир	зола
27 октября 1945 г.	21,8	20,0	15,8	93,5	Самка ₃	77,25	16,14	4,39	1,06
1945 г.	25,0	24,0	16,3	146,5	Самка ₄	77,76	15,83	4,73	0,96
1 ноября 1945 г.	28,5	26,9	18,0	188,0	Самка ₅	80,54	15,44	3,80	0,93
1945 г.	26,5	24,8	16,4	136,5	Самец ₆	79,68	15,81	2,91	0,89
7 мая 1946 г.	24,2	22,6	15,0	110,5	Самка ₄	75,92	17,06	5,25	1,71
Среднее						78,23	16,11	4,36	1,11

Таблица 11

Дата вылова	Место лова (река)	Длина тела (в см)		Вес (в г)	Пол и стадия зрелости	Химический состав (в %)			
		общая	до конца чешуйчатого покрова			влага	белок (N·6,25)	жир	зола
13 августа 1945 г.	Обь	43,8	39,0	556,5	Самец	77,95	19,50	2,10	1,27
16 августа 1945 г.	"	36,9	33,3	330,0	—	78,17	—	1,10	1,51
16 августа 1945 г.	"	37,8	33,5	294,0	—	77,33	—	1,18	1,57
10 июня 1946 г.	Юрибей	51,5	46,0	1020,5	Самка ₂₋₃	79,64	18,38	1,19	0,93
14 июня 1946 г.	"	47,0	41,2	703,0	Самка ₁₋₂	77,86	19,31	0,81	1,22
17 июня 1946 г.	"	52,5	48,0	1150,0	Самка ₂	79,19	17,75	0,95	1,07
Среднее						78,35	18,73	1,22	1,26

Таблица 9

Что анализировалось	Химический состав (в %)			
	влага	белок (N·6,25)	жир	зола
Мясо	79,46	17,56	1,60	1,16
Мясо	72,01	—	3,48	1,77
Мясо	74,60	18,94	4,25	1,17
Среднее	73,55	18,25	3,11	1,33
Головы	73,74	14,63	6,64	5,60
Внутренности без плавательного пузыря и половых продуктов	79,17	13,13	3,78	—
	88,61	7,13	2,75	0,73
	78,60	15,00	2,92	—
	70,86	17,38	5,99	—
	70,82	23,44	2,89	—
Среднее	77,61	15,21	3,68	3,16
Плавники и кости	66,95	17,38	4,34	—
	63,60	19,25	2,69	—
Среднее	65,27	18,31	3,51	—

Таблица 12

Длина тела (в см)		Вес (в г)	Пол и стадия зрелости	Что анализировалось	Химический состав (в %)			
общая	до конца позвоноч- ника				влага	белок (N·6,25)	жир	зола
19,0	15,5	73,5	Самец	Мясо	85,00	12,88	1,02	0,73
21,0	17,8	112,0	Самка	"	77,05	17,50	2,44	2,33
19,0	16,0	90,0	Самка	"	75,33	16,69	1,98	1,58
22,0	18,9	129,5	Самка	"	77,81	17,88	1,59	1,38
23,2	19,8	162,5	Самка	"	81,62	16,06	1,65	1,25
18,8	16,0	78,5	Самка	"	79,48	16,88	1,64	1,93
20,0	16,9	86,0	Самка	"	76,66	18,44	4,43	1,50
18,5	15,3	78,0	Самец	"	80,29	17,06	2,19	1,26
			Среднее		79,15	16,67	2,11	1,49
19,0	15,0	73,5	Самец	Молоки	83,78	12,81	0,72	—
19,0	15,0	73,5	Самец	Кости и плавники	69,91	15,88	2,27	—
23,2	19,8	162,5	Самка	"	72,32	14,38	2,42	—
			Среднее		71,11	15,13	2,34	—

Таблица 13

Дата вылова	Длина тела (в см)			Вес (в г)	Химический состав (в %)			
	общая	до развилки хвостового плавника	Промысло- вая		влага	белок (N·6,25)	жир	зола
13 августа 1945 г.	26,9	23,8	15,1	296,5	72,38	17,94	7,89	1,34
22 августа 1945 г.	26,1	23,6	16,0	262,0	71,93	18,94	6,99	1,32
24 августа 1945 г.	25,0	23,1	14,0	235,2	74,99	20,38	4,23	1,56
			Среднее	—	73,08	19,08	6,37	1,40

Таблица 14

Дата вылова	Общая длина тела (в см)	Вес (в г)	Пол	Химический состав (в %)			
				влага	белок (N·6,25)	жир	зола
13 августа 1945 г. . . .	55,0	895,5	—	78,97	—	0,86	1,57
13 августа 1945 г. . . .	37,0	575,5	—	75,82	21,06	2,31	1,37
16 августа 1945 г. . . .	44,4	593,5	Самка	78,02	18,25	2,01	1,66
24 августа 1945 г. . . .	41,9	467,5	—	78,81	15,50	0,85	2,78
Среднее . .				77,65	17,50	1,50	1,84

Навага

Анализа мяса наваги не проводилось. Были исследованы только две пробы печени наваги, добытой в реке Юрибей весной и летом 1946 г. Результаты анализа (табл. 15) показали, что у наваги, как и у прочих тресковых, печень весьма богата жиром (16,9—34,3%).

Таблица 15

Дата вылова	Длина тела (в см)		Количество экз. в пробе	Вес (в г)	Пол и стадия зрелости	Химический состав (в %)			
	общая	до конца чешуйчатого покрова				влага	белок (N·6,25)	жир	зола
1946 г.									
7 марта	37—38,3	34—36,5	3	436—569	Самка _в	50,82	11,25	34,30	1,14
6 июня	35—35,2	34—34,0	2	265—355	Самка _в	64,45	14,63	16,92	1,50
				Среднее		57,63	12,94	25,61	1,32

Заключение

Проведенное исследование весового и химического состава рыбы хотя и не характеризует в полной мере их техно-химические свойства, однако, позволяет судить о пищевой ценности рыбного сырья, добываемого в указанном районе, тем более, что пробы отбирались в периоды промысла того или другого вида рыбы.

По нашим наблюдениям, судя по относительному весу мяса (съедобной части) рыбы и содержанию в ней жира наиболее ценными рыбами являются омуль, муксун, шокур, сырок, представляющие сырье с высокими пищевыми достоинствами. Такие рыбы, как полярная камбала и четырехрогий бычок, малоценны в пищевом отношении; их можно использовать как сырье для приготовления кормовых и технических продуктов.

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ РАННИХ ПОСМЕРТНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ РЫБЫ

Кандидат технических наук Т. И. Макарова

Лаборатория контроля производства ВНИРО

В поисках быстрого метода определения свежести рыбы было применено измерение электропроводности непосредственно мышечной ткани, а также 10%-ной водной вытяжки из мяса рыбы. Для удобства результаты выражали величиной, обратной электропроводности, а именно, сопротивлением прохождению электрического тока, которое в дальнейшем мы будем называть электросопротивлением, или просто сопротивлением.

Вначале в лабораторных условиях была изучена динамика изменения электросопротивления водной вытяжки из мяса и мышечной ткани рыбы при хранении ее во льду и при положительной температуре (от 8 до 15°). Объектом исследования служил товарный прудовый карп. Рыбу доставляли в живом виде, оглушали ударом по голове и укладывали на хранение в специальные ящики. Через определенные промежутки времени сохраняемую рыбу осматривали и отбирали пробы для исследования.

Одновременно было проведено значительное количество опытов с целью уточнить технику измерения электросопротивления мышечной ткани и изучить влияние на ее величину различных факторов: строения и жирности ткани, температуры, способа умерщвления рыбы, расположения и конструкции электродов.

Результаты всех лабораторных наблюдений были затем проверены в производственных условиях при исследовании большого количества товарных образцов парной и охлажденной рыбы различной сортности. Эта работа проводилась в Волго-Каспийском районе на трех основных промысловых видах крупной частиковой рыбы — судаке, сазане и леще. Пробы для исследования отбирали на приемных плотках и в цехах производственных предприятий. Органолептическая оценка и определение сортности рыбы проводились опытными товароведами.

Техника измерения электросопротивления

1. Электросопротивление водной вытяжки из мяса рыбы измерялось при 18° обычным для жидкостей способом с помощью прибора для электропроводности ЦНИЛКИП с гальванометром в качестве нуля-аппарата и питанием от осветительной сети.

2. Электросопротивление мышечной ткани рыбы измерялось непосредственно в теле целой рыбы с помощью того же прибора для определения электропроводности и специальных платиновых электродов копьевидной формы. Применяемые на всем протяжении ра-

боты электроды имели поверхность электрода (копья) около $0,7 \text{ см}^2$, расстояние между электродами — 20 мм, емкость сопротивления электродов — около 0,5. Было также испытано несколько других видов электродов.

Электроды вводили в спинку рыбы, прокалывали ими освобожденную от чешуи кожу и легким нажимом погружали в толщу мышечной ткани. Плоскость электродов располагалась обычно поперек тела рыбы (направление тока вдоль волокон ткани), но в некоторых опытах также и вдоль тела рыбы (направление тока поперек волокон ткани). Сопротивление мышечной ткани измеряли в трех участках по длине тела рыбы — приголовке, средней части и хвостовой части (рис. 1). Измерения

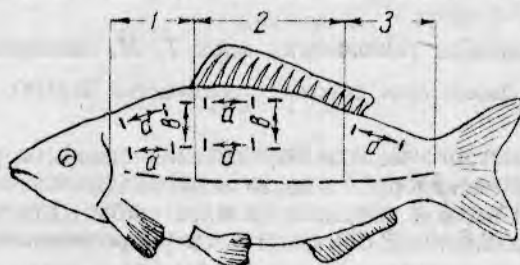


Рис. 1. Расположение электродов в рыбе при измерении электросопротивления мышечной ткани:

1 — приголовка, 2 — средняя часть, 3 — хвостовая часть. Штрихлинии обозначает места проколов ткани электродами. Стрелками показано направление тока между электродами: а — вдоль, в — поперек волокон ткани.

делали с обеих сторон тела рыбы. Из полученных результатов наблюдений вычисляли среднее значение удельного сопротивления для каждого участка тела.

Специальные опыты показали, что применение компенсации емкостного сопротивления мышечной ткани при измерении ее омического сопротивления повышает точность измерения, облегчает нахождение точки компенсации и оказывается особенно полезным при работе с рыбой ухудшенного качества. На основании этих опытов был собран магазин емкости в пределах от 0,1 до 6,0 микрофарад, который был присоединен к прибору для определения электропроводности параллельно реостату омического сопротивления. Такая установка применялась и оказалась весьма удобной при исследовании многочисленных проб судака, сазана и леща.

Результаты исследования

В процессе работы сделаны следующие наблюдения.

1. Электросопротивление водной вытяжки из мяса мало изменяется по мере ухудшения качества рыбы вплоть до глубокой ее порчи. Размер и характер изменения сопротивления вытяжки зависят от температуры хранения рыбы. При хранении рыбы во льду сопротивление вытяжки постепенно увеличивается, а при хранении в тепле ($8-14^\circ$) уменьшается тем сильнее, чем выше температура хранения (рис. 2). Это объясняется различием в ходе процесса распада белков мяса у рыбы, сохраняемой при различной температуре. Было найдено, что при температуре плюс $8-14^\circ$ распад белков вследствие энергичного действия бактерий идет

глубже, чем при 0° , и сопровождается быстрым накоплением конечных продуктов распада, являющихся электролитами, и уменьшением альбуминной фракции белков. При 0° процесс распада замедлен и характеризуется накоплением переходящих в водную вытяжку, не проводящих ток белковых веществ.

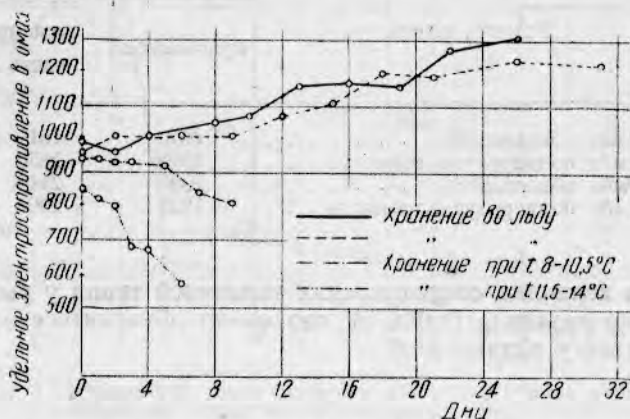


Рис. 2. Изменение электросопротивления 10%-ной водной вытяжки из мяса при хранении карпа в различных условиях.

2. Электросопротивление мышечной ткани в различных участках тела рыбы не одинаково и увеличивается от головы к хвосту. Наблюдения над только что убитым карпом (табл. 1) показали, что это не связано с наличием жира в мышечной ткани. Такое увеличение сопротивления объясняется особенностями строения мышечной ткани рыбы, а именно уменьшением размера септ и увеличением количества плохо проводящих ток перегородок соединительной ткани в направлении от головы к хвосту.

Таблица 1

Приголовок		Средняя часть		Хвостовая часть	
Удельное сопротивление (в омах)	Жирность (в %)	Удельное сопротивление (в омах)	Жирность (в %)	Удельное сопротивление (в омах)	Жирность (в %)
1940	3,35	2100	2,65	2390	2,86
1620	2,13	1750	1,72	2160	1,53

3. Мышечная ткань живой, а также недавно убитой или уснувшей рыбы имеет высокое удельное сопротивление, обычно от 1000 до 2500 ом при 15° .

У отдельных экземпляров рыбы одного вида наблюдаются индивидуальные колебания сопротивления мышечной ткани, зависящие, видимо, в значительной степени от предсмертного состояния рыбы, в частности, от утомления при отсадке, перевозке и т. п.

Наблюдения над карпами показали, что величина сопротивления мышечной ткани весьма близка у экземпляров, поступивших одновременно, но заметно различается у разновременно полученной рыбы. При этом найдено, что способ умерщвления рыбы — быстрое обезглавливание

после изъятия из воды или смерть от асфиксии — влияет на величину сопротивления мышечной ткани (табл. 2).

Таблица 2

№ опыта	Условия опыта	Удельное сопротивление (в омах)		
		приголовок	средняя часть	хвостовая часть
1	Рыба обезглавлена	1650	1810	2070
2	Рыба подвергнута асфиксии . . .	1640	1850	2160
	Рыба обезглавлена	2000	2140	2450
	Рыба подвергнута асфиксии . . .	1820	2060	2520

Средняя величина сопротивления мышечной ткани у рыб разных видов несколько различна (табл. 3), что может объясняться особенностями строения тканей у разных рыб.

Таблица 3

Вид рыбы	Удельное сопротивление «средней части» при 15° (в омах)	
	от — до	среднее
Сазан	1290—1580	1400
Лещ	1040—1750	1290
Судак	1320—2420	1860

4. При хранении рыбы как во льду, так и в тепле, электросопротивление мышечной ткани резко уменьшается (до 400—500 ом при 15°) в период разрешения посмертного окоченения, а далее вплоть до глубокой порчи рыбы изменяется очень мало (рис. 3 и 4).

Параллельные химические исследования рыбы показали, что снижение сопротивления мышечной ткани при разрешении посмертного окоченения не может объясняться химическими изменениями в мышцах. С другой стороны, было найдено, что при искусственно вызванном быстром нарушении окоченения путем растирания окоченевшей рыбы (леща) до размягчения происходит очень резкое снижение сопротивления мышечной ткани (табл. 4). Кроме того, когда измерение проводилось

Таблица 4

№ опыта	Рыба в полном окоченении			Окоченение рыбы нарушено		
	удельное сопротивление			удельное сопротивление		
	вдоль волокон R_1	поперек волокон R_2	$\frac{R_1}{R_2}$	вдоль волокон R_1	поперек волокон R_2	$\frac{R_1}{R_2}$
1	1250	1760	0,71	740	860	0,87
2	1240	1690	0,73	540	660	0,82
Среднее	1245	1725	0,72	640	760	0,85

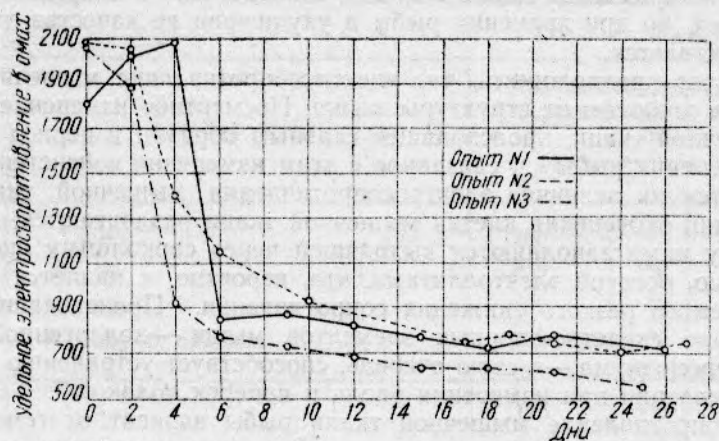


Рис. 3. Изменение сопротивления мышечной ткани карпа (средняя часть) при хранении во льду.

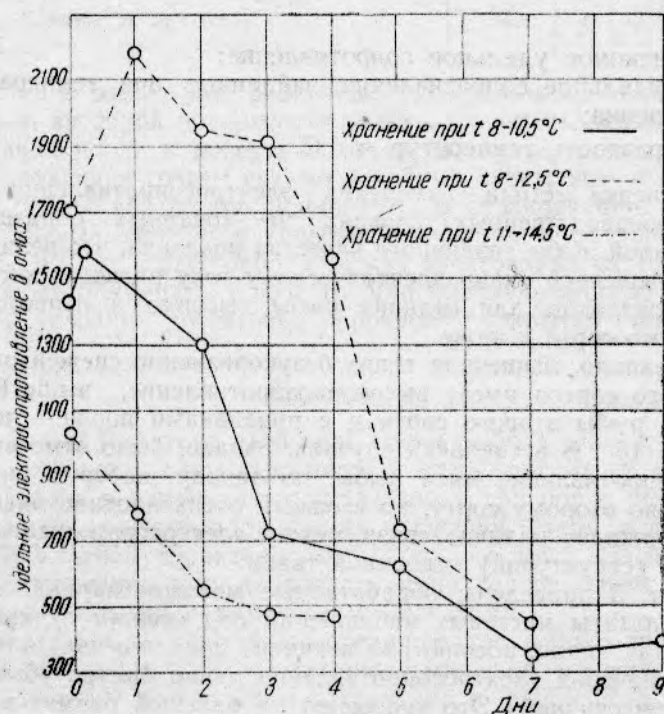


Рис. 4. Изменение электросопротивления мышечной ткани карпа (средняя часть); хранение при температуре 8—14,5°.

с электродами большой поверхности (около $0,7 \text{ см}^2$), было обнаружено, что у совершенно свежей рыбы сопротивление мышечной ткани, измеряемое в направлении вдоль волокон, меньше, чем в направлении поперек волокон, но при хранении рыбы и ухудшении ее качества это различие сглаживается.

Следует предположить, что электросопротивление мышечной ткани зависит в основном от структуры мышц. Посмертное изменение структуры мышечной ткани, происходящее главным образом в период разрешения окоченения рыбы¹ и связанное с этим изменение консистенции мяса отражаются на величине электросопротивления мышечной ткани. При разрешении окоченения клетки мышечной ткани раздвигаются, и просветы между ними заполняются выходящей через сарколемму лиофильной жидкостью, богатой электролитами, что, вероятно, и является причиной наблюдаемого резкого снижения сопротивления. Происходящее далее разрушение скелетно-опорных элементов мышц — коллагенной основы септ и перемизума, — в свою очередь, способствует устранению различий в сопротивлении при измерении вдоль и поперек волокон.

5. Сопротивление мышечной ткани рыбы зависит от температуры, с повышением последней уменьшается. Величина изменения сопротивления в зависимости от температуры несколько различается у рыбы разной степени свежести и составляет в среднем $2,5\%$ на 1° . Пользуясь этим коэффициентом, можно приводить найденные при температуре от 0° до 25° значения сопротивления к заданной постоянной температуре, лежащей в указанных пределах, по формуле:

$$R_x = \frac{R_t \cdot 100}{100 \pm 2,5\alpha},$$

где:

R_x — искомое удельное сопротивление;

R_t — удельное сопротивление, найденное при температуре измерения;

α — разность температур в $^\circ\text{C}$.

6. Проверка метода измерения электросопротивления мышечной ткани в производственных условиях на товарных образцах свежей и охлажденной рыбы различного качества показала, что величина сопротивления мышечной ткани электрическому току является достаточно надежным признаком для отличия рыбы высшего и первого сортов от рыбы второго сорта и ниже.

Как правило, мышечная ткань безукоризненно свежей рыбы высшего и первого сортов имеет высокое сопротивление, выше $600\text{—}700 \text{ ом}$ при 15° , а рыбы второго сорта и с признаками порчи — низкое, ниже 500 ом при 15° . В нескольких случаях, однако, было отмечено довольно высокое сопротивление мяса рыбы, по запаху жабер и внутренностей относимой ко второму сорту, но имевшей очень плотное мясо; это явление подтверждает наличие связи между электросопротивлением и консистенцией (структурой) мышечной ткани.

В табл. 5 приведены обработанные методом вариационной статистики результаты массовых наблюдений над свежим судаком, сазаном и лещом. Как видно, абсолютная величина среднего квадратического отклонения значений электросопротивления мышц быстро убывает со снижением свежести рыбы. Это указывает на большой размах в колебаниях консистенции мяса рыбы, относимой при экспертизе к первому и второму сортам (рыба живая и только что уснувшая и с заверренным разреше-

¹ Г. Ф. Бромлей, Значение септ и перемизума рыбы в технических процессах, «Рыбное хозяйство», № 6, 1940.

нием окоченения). У рыбы третьего сорта и ниже средние квадратические отклонения незначительны, потому что к этим группам относятся рыбы с одинаковой консистенцией мяса (после разрешения окоченения).

Таблица 5

Вид рыбы	Качество рыбы	Удельное сопротивление „средней части“ при 15° (в омах)		
		M	σ	$\pm M\sigma$
Судак	I сорт	1280	± 790	2070—590
	II сорт	340	± 160	500—180
	III сорт	260	± 40	300—220
	В пищу не пригодна	220	± 30	250—190
Сазан	I сорт	1170	± 520	1690—650
	II сорт	520	± 190	710—330
	III сорт	330	± 50	380—280
	В пищу не пригодна	260	± 80	340—180
Лещ	I сорт	1000	± 520	1520—480
	II сорт	490	± 90	580—400
	III сорт	370	± 80	450—290
	В пищу не пригодна	240	± 60	300—180

7. Испытание электродов различных конструкций показало, что с уменьшением активной поверхности электродов уменьшаются различия в сопротивлении вдоль и поперек волокон. В случае игловидных электродов этого различия совсем нет, но подобные электроды оказались неудобными в работе вследствие склонности к поляризации. Наиболее удобны платиновые электроды копьевидной формы с активной поверхностью в 0,2—0,3 см² и расстоянием между электродами от 10 до 20 мм. Возможно также применять золоченые или платинированные электроды из стали при условии достаточно прочного покрытия благородным металлом.

Выводы

1. Электросопротивление мышечной ткани рыбы в основном обуславливается ее гистологическим строением и мало зависит от накопления продуктов распада и изменения свойств белков при порче рыбы.

2. Измерение электросопротивления мышечной ткани можно применять для объективной характеристики состояния мяса рыбы в начале посмертного изменения, т. е. до появления признаков порчи, открываемых органолептическими и химическими методами.

3. Положительными качествами предлагаемого метода являются быстрота (1—3 минуты) и простота техники измерения, отсутствие необходимости в подготовке материала и сохранение товарной ценности исследуемого объекта.

4. Для удобства массовых измерений омического сопротивления мышечной ткани рыбы может быть сконструирован специальный портативный прибор с компенсацией температуры и емкостного сопротивления рыбы и непосредственным отсчетом результатов на шкале прибора.

ХРАНЕНИЕ СВЕЖЕЙ ЧАСТИКОВОЙ РЫБЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХОЛОДА И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Кандидат технических наук А. П. Макашев

Допо-Кубанская научная рыбхозстанция ВНИРО

Обработка целой снулой рыбы кислыми и кисло-солевыми растворами имеет тот недостаток, что раствор неравномерно воздействует на жабры и почти не действует на желудок рыбы, т. е. на основные очаги ее порчи. Вследствие этого обработанная снулая рыба портится почти так же быстро, как и необработанная [1, 2].

Автор, применяя обработку рыбы уксусно-солевым раствором под переменным вакуумом [3], выявил более эффективное воздействие раствора в этих условиях и наблюдал удлинение сроков сохранения обработанной рыбы. Однако, метод вакуумирования требует применения специальной аппаратуры. Поэтому автором была применена более упрощенная методика, обеспечивающая достаточно эффективное воздействие летучего консерванта на жабры и внутренности свежей снулой рыбы [4]. Заклучалась она в следующем. После обработки раствором рыбу укладывали в тару рядами, головами в одну сторону, и по жаберным крышкам каждый ряд рыбы пересыпали небольшим количеством древесных опилок или чакана, пропитанных предварительно раствором уксусной кислоты. Льда в тару не добавляли, но хранили рыбу при пониженной температуре.

В предварительных опытах была определена набухаемость древесных опилок и измельченного чакана при различных концентрациях раствора, содержащего от 0 до 30 % уксусной кислоты.

Для определения набухаемости брали навеску материала весом 8—10 г, выдерживали в растворе кислоты в течение 20 часов, затем раствор сливали, жидкость отжимали рукой и материал подсушивали между двумя листами фильтровальной бумаги. После этого образцы перекладывали в чашки Петри, сверху укрывали фильтровальной бумагой и помещали в вытяжной шкаф, где хранили при температуре воздуха от 8 до 13° и влажности 60—80 %. Ежедневно образцы взвешивали с точностью до 0,01 г.

Данные по набухаемости древесных опилок и чакана в 15 %-ном растворе уксусной кислоты и скорости выветривания последней приведены в табл. 1.

В последующей серии опытов температура была значительно выше (28—30°), что ускорило процесс выветривания уксусной кислоты (табл. 2).

Из табл. 1 и 2 видно, что чакан набухает сильнее и сохраняет раствор более длительное время, чем опилки.

Таблица 1

**Изменение веса материала (опилок и чакана)
(в %)**

Исследуемый материал	Первоначальная навеска (в г)	Дни хранения							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Чакан сухой, кусочки длиной 0,5 см	8	489	361	224	178	134	110	101	101
Опилки от свежераспиленного дерева	8	185	126	78	76	75	75	—	—
Опилки воздушно-сухие	8	213	148	90	89	89	—	—	—

Таблица 2

Изменение веса материала (опилок и чакана)

Исследуемый материал	Первоначальная навеска (в г)	Начальная влажность (в %)	Дни хранения				Кислотность к концу хранения в % уксусной кислоты
			1	2	3	4	
Чакан кусочки длиной 0,5 см	6	10,6	564	378	211	122	6,7
То же, длиной 2 см	6	10,6	405	228	129	—	6,3
Опилки воздушно-сухие	6	10,7	233	106	—	—	4,0
Опилки от свежераспиленного дерева	6	12,8	225	105	—	—	3,9

Опыты хранения рыбы

На Ростовском рыбозаводе в апреле 1948 г. были проведены две серии опытов хранения рыбы — судака и леща. Рыба доставлялась на рыбозавод в прорезях в живом виде. Количество рыбы в каждом варианте опыта составляло по весу 60—100 кг. Начальная температура рыбы колебалась в пределах 7—9°.

Хранение судака

Были проведены следующие варианты опытов:

1. Снулую рыбу без обработки укладывали в корзину с дробленым льдом. Лда добавлялось 100% к весу рыбы (контроль).

2. Снулую рыбу обрабатывали в течение 30 минут раствором, содержащим 1% уксусной кислоты, 0,2% соляной кислоты и 20% поваренной соли. После обработки рыбу укладывали в тару без льда.

3. Живую рыбу обрабатывали и хранили так же, как снулую в варианте 2.

4. Снулую рыбу обрабатывали раствором, как в варианте 2. После обработки рыба была уложена в тару без льда и пересыпана по головам опилками и резаным чаканом, пропитанными 15%-ным раствором уксусной кислоты. Количество опилок и чакана ~ 1% к весу рыбы.

5. Снулую рыбу обрабатывали так же, как в варианте 2 раствором, но без соляной кислоты, дополнительно рыба пересыпана в таре опил-

ками и измельченным чаканом, пропитанными 15%-ным раствором уксусной кислоты.

Вся опытная партия судака находилась 30 часов в помещении цеха при температуре воздуха от 6° до 13° , а затем была помещена в холодильник, где и хранилась при температуре $\pm 1,5, +2^{\circ}$.

В процессе хранения за качеством опытной рыбы проводилось постоянное наблюдение.

Через 10 суток хранения рыба была осмотрена комиссией, состоявшей из представителей Госрыбинспекций, технологов и мастеров рыбозавода и треста.

Температура рыбы в конце хранения была: в контрольной партии $+0,9$, а в остальных четырех от $+1,7$ до $+2^{\circ}$. По заключению комиссии контрольная рыба, а также снулая, обработанная простым погружением в раствор (вариант 2), отнесена к I и II сорту, из-за наличия постороннего запаха в некоторых экземплярах. Живая рыба (вариант 3) и снулая, обработанная раствором и при укладке в тару, пересыпанная опилками и чаканом (вариант 4), оказалась значительно лучшего качества, — все экземпляры отнесены к I сорту. Наилучшей признана рыба, обработанная по 4 и 5 вариантам.

Определение рН

Для определения рН жабер или желудка рыбы брали навеску 15 г. Навеску после измельчения настаивали в течение одного часа в дистиллированной воде, при постоянном объеме разведения, затем раствор фильтровали и в фильтрате определяли рН потенциометром с хингидронным электродом. Определения рН делали через 2,5 и 10 суток хранения рыбы. Результаты определений приведены на графике 1.

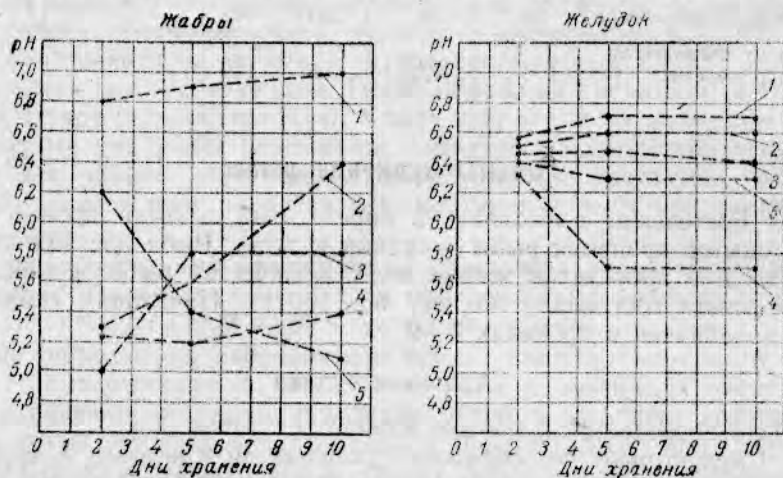


Рис. 1. Значения рН свежего судака, обработанного кислотно-солевыми растворами:

- 1 — контрольная, хранилась без обработки, пересыпанная льдом в количестве 100% к весу рыбы (температура помещения $+2^{\circ}$).
- 2 — Снулая рыба обработана в течение 30 мин. раствором, содержащим: 1% уксусной кислоты, 0,2% соляной кислоты и 20% поваренной соли (хранение в таре без льда при температуре $+2^{\circ}$).
- 3 — Живая рыба, хранилась без обработки, пересыпанная льдом в количестве 100% к весу рыбы (температура помещения $+2^{\circ}$).
- 4 — Снулая рыба, обработанная раствором как 2, дополнительно пересыпана в тару по головам опилками и измельченным чаканом, пропитанными 15%-ным раствором уксусной кислоты (хранение в таре без льда при температуре $+2^{\circ}$).
- 5 — То же что 4, но исключена соляная кислота.

Жабры. Как видно из графика, рН жабер контрольной партии (вариант 1) увеличивается с 6,8 (в начале опыта) до 7 в конце его; рН рыбы, обработанной раствором, снижается до 6,6 и 5. Уксусная кислота, содержащаяся в опилках и чакане, усиливает кислую реакцию жабер в процессе хранения, так как рН жабер рыб 4 и 5 вариантов обработки (5,4 и 5,1) в конце хранения ниже соответствующих значений всех других вариантов (5,8—7).

Желудки. У контрольной рыбы и обработанной раствором (вариант 2) значения рН желудков близки между собой и в процессе хранения повышаются (6,6—6,7). У рыбы, обработанной в живом виде, во время хранения рН желудков не увеличивается и вообще несколько ниже, чем в первых двух вариантах. При применении опилок и чакана имеется тенденция к снижению рН.

Бактериологические определения

Бактериологические исследования проводились Центральной санитарно-бактериологической лабораторией Ростовского городского отдела здравоохранения и Центральной санитарно-бактериологической лабораторией Управления Северо-Кавказской железной дороги. Определялась общая обсемененность микроорганизмами жабер, желудков и мышц опытных образцов рыбы. Определения проводились через 2 и 10 суток хранения (табл. 3).

Таблица 3

Общая обсемененность микроорганизмами свежего судака, обработанного кисло-солевыми растворами

Варианты	Количество микроорганизмов (в шт на 1 г)					
	жабры		желудки		мышцы	
	через 2 дня	через 10 дней	через 2 дня	через 10 дней	через 2 дня	через 10 дней
1	70	++++	Не определялось	++++	0	0
2	60	90		++++	0	0
3	50	300		++++	0	270
4	60	20		6500	0	0
5	70	30		++++	0	300

Примечание. + + + + — посевы дали сплошной рост.

Жабры. Как видно из таблицы, в начале хранения обсемененность жабер у всех образцов была более или менее однородная и не превышала 100 микроорганизмов на 1 г пробы. Через десять суток в контрольном образце обнаружен сплошной рост; незначительный рост обнаружен в жабрах рыб 2 и 3 вариантов и некоторое снижение в жабрах рыб, обработанных с применением опилок и чакана.

Желудки. В конце хранения обнаружен сплошной рост микрофлоры во всех образцах за исключением 4 варианта, где было обнаружено всего лишь 6500 микроорганизмов.

Мышцы. Мышцы оказались стерильными как в начале, так и в конце хранения, почти во всех образцах за исключением 3 и 5 вариантов, где к концу хранения обнаружен незначительный рост микроорганизмов.

Хранение леща

Второй опыт хранения проводился с лещом. Рыба была выгружена из прорези за три-четыре часа до обработки. Часть рыбы была живой, часть только что уснула. Начальная температура рыбы была 7° . После обработки рыбу укладывали в обычные решетчатые ящики, выложенные внутри слоем чакана. Ящики с рыбой устанавливали в ледник в два ряда. Температура в леднике внизу была 2° и на уровне верхних ящиков $+3^{\circ}$. Для обработки рыбы были применены те же варианты, как и в первом опыте для судака. Разница заключалась лишь в том, что в контрольном варианте льда было добавлено не 100%, а 60% к весу рыбы, а в раствор для обработки добавляли не 1%, а 1,4% уксусной кислоты.

За качеством рыб при хранении проводились наблюдения. Вся партия хранилась 12 суток, после чего она была осмотрена комиссией. Температура рыбы в конце хранения была $+1,5^{\circ}$ у контрольной группы и от $2,5$ до 3° — в других вариантах.

Заключение комиссии о качестве рыбы в данном опыте аналогично первому.

Определение рН

Для определения рН применялась та же методика, что и в первом опыте. Определения проводились через 1,9 и 12 суток хранения. Результаты показаны на графике 2.

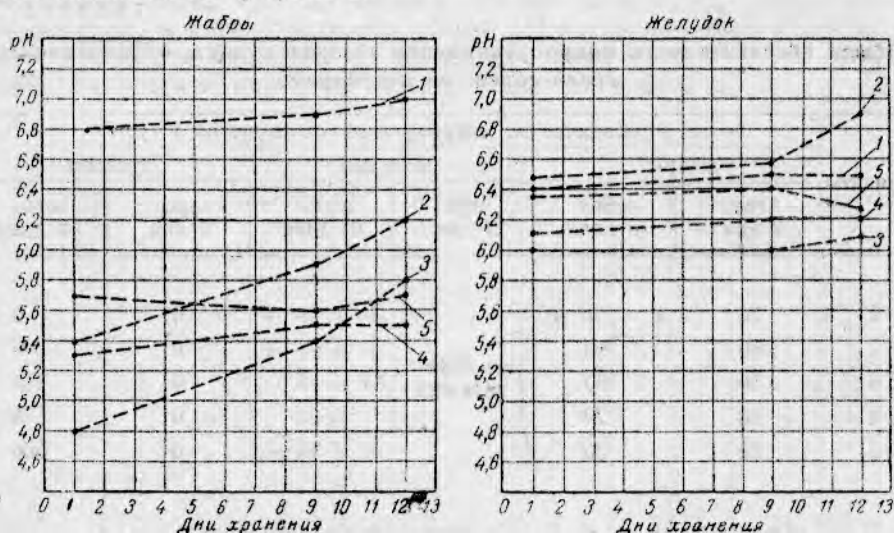


Рис. 2. Значения рН свежего леща, обработанного кислотно-солевыми растворами: 1 — Контрольная, хранилась без обработки, пересыпанная льдом 60% к весу рыбы (температура помещения $+3^{\circ}$).

2 — Снулая рыба обработана в течение 30. мин раствором, содержащим: 1,4% уксусной кислоты, 0,2% соляной кислоты и 15% поваренной соли (хранение в таре без льда слоем толщиной 40 см при температуре $+3^{\circ}$).

3 — Живая рыба обработана также как 2, условия хранения те же.
4 — Снулая рыба обработана раствором как 2, дополнительно пересыпана в ящике по головам опилками и измельченным чаканом, пропитанным 15% раствором уксусной кислоты (хранение в таре без льда при температуре $+3^{\circ}$).

5 — то же, что 4, но исключена соляная кислота.

Ж а б р ы. Как видно из графика 2, рН жабер контрольной рыбы, как и в опыте с судаком, увеличивается с 6,8 в начале до 7 в конце хранения. Наименьшее значение имеет рН рыбы, обработанной в живом виде

(3 вариант). Однако в процессе хранения рН жабер рыбы 2 и 3 вариантов заметно растет и через 12 суток оказывается выше (6,2 и 5,8), чем у рыб 4 и 5 вариантов, хранившихся с опилками (5,7 и 5,5).

Желудки. У рыбы, обработанной раствором (2 вариант), рН желудков было наибольшим — 6,5 в начале и 6,9 в конце хранения. У рыбы, обработанной в живом виде (3 вариант) в начале хранения рН было 6 и в конце хранения — 6,1. В вариантах с применением опилок рН в конце хранения несколько выше (6,2 и 6,26), чем у образцов 3 варианта.

Бактериологические определения

Проводились в тех же лабораториях и так же как и в предыдущем опыте, с судаком. Общая обсемененность опытных образцов рыбы определялась через 1,7 и 13 суток хранения (табл. 4).

Жабры. Начальная обсемененность жабер оказалась различной. Наибольшая обсемененность была у контрольного образца, наименьшая — у образцов, пересыпанных опилками и чаканом.

Таблица 4

Варианты	Количество микроорганизмов (на 1 г)								
	жабры			желудок			мышцы		
	через 1 день	через 7 дней	через 13 дней	через 1 день	через 7 дней	через 13 дней	через 1 день	через 7 дней	через 13 дней
1	64 640	166 400	++++	41 600	136 000	8 910	20	100	0
2	25 000	96 000	19 300	50 000	110 000	++++	30	0	60
3	7 680	10 400	2 100	2 560	56 000	++++	40	0	130
4	160	1 100	300	20	0	12 350	60	0	40
5	580	27 200	8 390	48 000	200	++++	20	300	70

Примечание. ++++ — посевы дали сплошной рост.

Во время хранения обсемененность контрольного образца увеличилась, и к концу хранения посевы дали сплошной рост. Во всех остальных образцах количество микроорганизмов вначале растет, затем, к концу хранения, уменьшается. Наименьшая обсемененность к концу хранения оказалась в жабрах рыб 4 варианта обработки (1300 колоний) и 3 (2100 колоний).

Определение обсемененности желудков и мышц не показали зависимости от метода обработки.

Выводы

1. При охлаждении рыбы дробленным льдом срок сохранения судака (без снижения качества) не превышает 10 суток, леща — 11—12 суток.
2. Подтверждаются результаты наших предыдущих исследований о недостаточной эффективности обработки снулой рыбы уксусно-солевыми растворами. Живая рыба, обработанная теми же растворами, сохраняется значительно лучше.
3. Дополнительная пересыпка рыбы (обработанной кисло-солевым раствором) опилками, чаканом и другими материалами, пропитанными раствором уксусной кислоты, способствует более низкому значению рН

жабер и желудков (особенно для судака), что тормозит жизнедеятельность микроорганизмов и удлиняет сроки хранения рыбы.

4. Обработка рыбы кисло-солевыми растворами с дополнительной пересыпкой пористыми, пропитанными уксусной кислотой, материалами и хранение в таре без льда или при незначительном добавлении льда позволит при транспортировке рыбы на дальние расстояния сократить расход льда, увеличить полезную загрузку вагонов-ледников и удлинить сроки хранения рыбы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов и др. Разработка и обоснование метода длительного хранения свежей рыбы (Фонды ВНИРО), 1940.
2. Макашев А. П. Хранение сардины-сырца, обработанной кисло-солевыми растворами. (Фонды ВНИРО), 1940.
3. Макашев А. П. Обработка рыбы жидкими консервантами методом переменного вакуумирования, Журн. «Рыбное хозяйство», 9, 1947.
4. Макашев А. П. Опыты сохранения свежей рыбы с применением льда и консервантов. (Фонды ВНИРО), 1947.

НАБУХАНИЕ МЯСА РЫБЫ В РАСТВОРАХ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

Кандидат технических наук И. Я. Клейменов

Лаборатория химического консервирования ВНИРО

В начале посола соль проникает из раствора в рыбу: а) при сухом способе — тотчас после образования первых капель раствора, б) при мокром (тузлучном) способе — с момента соприкосновения рыбы с раствором, в) при смешанном способе сверху чана — так же, как и при сухом способе посола, а внизу чана — как при мокром способе.

В дальнейшем, при посоле интенсивность проникновения соли в рыбу зависит в основном от концентрации солевого раствора, температуры среды и свежести рыбы.

При сухом способе посола вес рыбы, как правило, уменьшается. При посоле рыбы в слабых солевых растворах наблюдается увеличение ее веса, что обычно связывают с набуханием мяса рыбы.

Явление набухания имеет огромное значение в разных биологических процессах и играет большую роль во многих технических и технологических процессах. Набуханием называют такое явление, при котором тела, главным образом коллоидные вещества, не растворяются в воде и других жидкостях при обыкновенной температуре, а поглощают эти жидкости в весьма значительных количествах.

При набухании тело увеличивается в объеме и весе, эластичность его повышается. По этим признакам набухание отличают от простого впитывания жидкости пористым веществом. Набухание изменяет способность животных перепонки или перегородки растительных тканей к фильтрации, диффузии и осмосу. Содержание жидкости в тканях, обмен между клетками и пищевыми соками, объем и толщина клеток и капиллярных стенок, зависят от набухания белков, входящих в состав [12] тканей.

В большинстве исследований по посолу рыбы совершенно не освещен вопрос о набухании мяса рыбы; только в отдельных работах упоминается об этом весьма интересном явлении.

Еще в 1894 г. проф. Пель в статье «К вопросу о влиянии соли на продукты посола» указывал на набухание и пептонизацию белковых веществ в солевых растворах.

При посоле леща (24,45 и 25,20 % соли к весу рыбы) происходило постепенное уменьшение влаги в рыбе (выраженное в процентах по отношению к мясу соленой рыбы), продолжающееся до какого-то момента, после которого содержание влаги в рыбе начинает увеличиваться. Этот момент увеличения влаги в рыбе относится к началу набухания, отмеченному на 11-й день посола при температуре 19—22°, на 13-й день —

при температуре около 12° и на 21-й день — при температуре около 3° [2].

При опытном посоле тюльки Л. П. Миндер [8] замечал некоторое ее набухание после того, как концентрация соли в тканевых соках рыбы сравнивалась с концентрацией наружного солевого раствора.

О набухании рыбы писал В. Невтонов [10] в работе по динамике просаливания керченской и мурманской сельди.

При посоле мурманской сельди 18% соли к весу рыбы М. Булашевич [1] обнаружил в рыбе максимальную утечку, равную 14,3% на третьи сутки посола. В дальнейшем утечка сокращалась благодаря интенсивному набуханию рыбы.

И. П. Леванидов и А. М. Гаджибабабеков [5] также указывали на увеличение веса рыбы при посоле каспийской сельди в ненасыщенных тузлуках. При посоле рыбы в насыщенных тузлуках никакого увеличения влаги и соли в сельди во время посола и хранения они не наблюдали.

Эти авторы отмечали также, что при посоле в тузлуке пониженной концентрации при достаточно длительном сроке можно достигнуть не уменьшения, а увеличения веса соленой рыбы.

Набухание сельди при посоле в натуральных и искусственных тузлуках И. П. Леванидов и Т. И. Малиян [6] объясняли впитыванием протеинами мяса рыбы одновременно и воды и соли.

А. М. Драгунов [3] при посоле кусков белуги в насыщенных во все время посола тузлуках наблюдал после уменьшения некоторое увеличение веса рыбы.

А. Ф. Минеев [9], упоминая о набухании мяса сельди при посоле в тузлуке, концентрация которого была все время насыщенной, указывал, что рыба после максимальной потери влаги (на 11—14-й день) в дальнейшем увеличивалась в весе.

Почти все указанные авторы обращали внимание на набухание мяса рыбы при посоле, но детально изучением этого явления они не занимались.

В. А. Кузнецов [4], достаточно подробно остановившийся на набухании, в частности на процессе посола судака, пришел к заключению:

1) в солевом растворе с концентрацией до 21,5% соли мясо судака набухает. Максимальное набухание мяса рыбы наблюдается в растворе, содержащем около 10% соли. Величина предельного набухания мяса судака зависит от его свежести. В солевом растворе, близком к насыщению (выше 22%), вес рыбы уменьшается;

2) в солевых растворах, близких к насыщению, глобулины мяса судака высаливаются, вследствие чего в этих растворах оно не набухает.

Наблюдая за просаливанием кусочков мяса судака, В. Озолинг [11] определил максимальное набухание рыбы в 5%-ном растворе соли в то время, как максимальное просаливание происходило в 20%-ном растворе, когда интенсивность процесса набухания сильно понижалась. Полное отсутствие набухания мяса судака в растворах с высокой концентрацией соли он объяснял сильным изменением природы поверхностных тканей.

А. П. Миндер [7] в работе об изменении веса рыбы в растворах поваренной соли отметил влияние концентраций солевых растворов на интенсивность этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика

Набухание мяса тощей (судак) и жирной (сельдь) рыбы определялось в растворах поваренной соли разной концентрации. Для этого из

филе судака после дефростации вырезали кусочки мяса с кожей, но без чешуи, по возможности одинакового размера и объема, весом 50—75 г каждый; сельди после дефростации разделявали на тушки (туловищная часть рыбы с позвоночником и кожей), весом 30—50 г каждый.

Кусочки судака выдерживали в растворах, содержащих 13,18; 16,50 и 26,40 % соли и в дистиллированной воде; тушки из донской сельди выдерживали в растворах, содержащих 13,26, 16,48 и 26,40 % соли; тушки из мурманской сельди выдерживали в растворах, содержащих 16,18 и 26,40 % соли. Рыба находилась в леднике при температуре 6—8°; судак — до 12 суток, а сельди — до 14 суток.

В мясе свежей рыбы до посола определялось количество влаги и соли.

Посола рыбы производился в стеклянных банках с плотно закрывающимися металлическими крышками. В предварительно взвешенную банку помещали один кусочек судака или две тушки сельди, затем банки с рыбой вновь взвешивали, с точностью до 0,1 г и рыбу заливали раствором поваренной соли объемом 125 мл (вес раствора в зависимости от концентрации был разный). Всего было поставлено девять серий опытов посола рыбы (по шесть-десять банок в серии).

Пробы для исследования отбирали последовательно, т. е. каждый раз брали отдельную банку с рыбой, которую в дальнейшем исключали из опыта. Отбор проб производился ежедневно (в некоторых случаях через двое-трое суток). Рыбу вынимали из солевого раствора, выдерживали над ним на воздухе в течение пяти минут. Влага с поверхности рыбы удалялась фильтровальной бумагой, после чего рыбу взвешивали с точностью до 0,1 г на технических весах. Затем кусочки судака (после снятия кожи) и тушки сельди (после удаления позвоночника и снятия кожи) пропускали через мясорубку. В рыбном фарше определяли количество влаги и соли, а в растворе — количество соли.

Результаты опытов

1. Динамика изменения веса рыбы в процессе посола показана в табл. 1.

Из приведенных в таблице цифр видно, что при выдерживании рыбы в растворе с 13,18; 13,26; 16,50; 16,48 % соли и в дистиллированной воде вес ее увеличивается, а при выдерживании в растворе с 26,4 % соли уменьшается по сравнению с весом свежей рыбы.

Таким образом, действие насыщенного и ненасыщенного солевого раствора на мясо рыбы в отношении изменения ее веса при посоле бывает различно.

Наибольшие колебания как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения веса наблюдаются в мясе судака, что объясняется, повидимому, особым строением тканей этой рыбы и, в первую очередь, незначительным содержанием в ней жира. Отсюда можно сделать вывод, что колебания в весе при посоле тощей рыбы могут быть большие, чем в мясе жирной рыбы. Это подтверждается также тем обстоятельством, что в мясе судака максимальное увеличение веса достигает 35—36 %, а у сельдей — только 10,5 %. Возможно, что на изменение веса рыбы оказывали влияние форма и поверхность (куски или тушки) и разделка рыбы, а также способ ее замораживания до посола.

Вес судака, выдержанного в растворах с 13,18 и 16,50 % соли, увеличился почти одинаково; в донской сельди, выдержанной в растворе

Таблица 1

Динамика изменения веса рыбы при выдерживании в растворах поваренной соли разной концентрации

Название рыбы	Судак				Донская сельдь			Мурманская сельдь	
	13, 18	16, 50	26, 40	дистиллиро- ванная вода	13, 26	16, 48	26, 40	16, 48	26, 40
Концентрация раствора соли в %									
Увеличение (+) и уменьшение (-) веса рыбы (в %)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Продолжитель- ность опыта (в сутках)									
1	12,4	11,4	3,6	3,3	3,7	2,2	10,0	1,6	3,9
2	19,2	15,5	—	5,1	4,8	2,6	5,2	4,0	4,7
3	24,1	24,5	11,3	—	5,8	3,1	3,1	2,3	0,5
4	—	—	0,0	—	—	—	2,2	1,3	4,2
5	—	28,5	—	5,5	4,6	5,5	—	—	—
6	29,5	33,5	—	6,1	7,7	6,5	—	2,9	5,5
7	—	33,9	—	6,2	7,1	4,7	1,7	4,3	2,8
8	35,5	36,3	9,9	7,3	10,5	7,0	3,0	4,1	1,5
9	—	—	8,2	—	6,4	6,0	—	—	—
10	—	—	0,4	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	1,4	—	—	7,2	0,2	5,2	0,0
13	—	—	—	—	—	—	1,8	—	0,7
14	—	—	—	—	—	5,2	—	—	—

соли меньшей концентрации, вес был несколько выше, чем в той же рыбе, выдержанной в растворе соли более высокой концентрации.

Следует отметить, что при посоле рыбы в насыщенном растворе соли заметное в начале уменьшение веса доходит до какого-то предела, затем наблюдается равновесие, а далее — некоторое увеличение веса. Равновесие у судака наступает через четверо суток, у донской сельди — через четверо-шесть суток и у мурманской сельди — через восемь-двенадцать суток.

В некоторых работах [1,10] выводы о набухании мяса рыбы делаются на основании изменения в процессе посола процентного содержания влаги без учета общих весовых изменений в рыбе.

Многие авторы рассматривают явление набухания, учитывая уже происшедшие изменения в химическом составе мяса рыбы (по влаге и соли), наряду с изменениями веса рыбы при посоле.

С нашей точки зрения, изучать явление набухания необходимо в тесной связи с динамикой изменения веса набухающей рыбы и с динамикой изменения ее химического состава. Определение изменений веса рыбы при посоле, на основании данных химического анализа, позволяет определить динамику изменений составных частей ее мяса (вода, соль и «плотный органический остаток»¹) в каждый данный момент посола.

Без определения весовых изменений анализируемого мяса рыбы не могут быть количественно установлены составляющие его ингредиенты, а без сравнения количества ингредиентов в разные моменты посола нельзя сделать правильные выводы о набухании. Сравнение же данных по химическому составу мяса рыбы (или его отдельных составных частей, например воды и соли) в разные периоды посола может дать только общее представление о происходящих в рыбе весовых изменениях.

2. Содержание воды и соли в мясе рыбы во все время посола (в процентах по разным сериям опытов) показано в табл. 2.

Цифры, приведенные в табл. 2, позволяют судить о характере соотношения воды и соли в мясе рыбы в процессе посола. Замечается разница в химическом составе рыбы, выдержанной в солевых растворах — насыщенном и более слабой концентрации; в первом растворе рыба поглощает соль и выделяет воду в больших количествах, чем во втором.

3. На основании данных об изменении веса рыбы (табл. 1) и процентного содержания воды и соли (табл. 2) мы определяли (пересчетом) количество воды, соли и «плотного органического остатка» (в граммах) в рыбе в каждый определенный момент посола. Затем выясняли изменение веса каждой из указанных составных частей мяса рыбы, в граммах и в процентах к первоначальному (до посола) весу мяса свежей рыбы².

При выдерживании опытной рыбы в растворах, содержащих 13,18; 13,26; 16,48 и 16,50% соли, наблюдается проникновение воды из растворов в мясо судака в большем количестве, чем в мясо сельдей, при одинаковых условиях посола. При выдерживании рыбы в насыщенных растворах (26,4% соли) в некоторые моменты посола замечается большее выделение воды из мяса судака, чем из мяса сельдей.

Это еще раз подчеркивает своеобразие тканей мяса судака в отношении набухания.

Соль из растворов переходит как в мясо судака, так и в мясо сельдей без резких колебаний и отклонений из насыщенных растворов в большем

¹ Условно под «плотным органическим остатком» понимают все плотные вещества рыбы (азотистые, жировые и др.), кроме соли.

² Так как сельди просаливали тушками, то из веса тушек вычитали вес позвоночника, равный 5% у донской сельди и 6% у мурманской; остаток представлял вес мяса рыбы в виде филе.

Таблица 2

Содержание влаги и соли (в %) в мясе рыбы при выдерживании в растворах повышенной соли разной концентрации

Название рыбы	Судак						Донская сельдь						Мурманская сельдь					
	13, 18		16, 50		26, 40		13, 26		16, 48		26, 40		16, 48		26, 40		16, 48	
	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль
Концентрация раствора соли (в %)	13, 18		16, 50		26, 40		13, 26		16, 48		26, 40		16, 48		26, 40		16, 48	
Продолжительность посола (в сутках)	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль	влага	соль
Свежее мясо	78,57	1,04	78,23	0,05	79,66	0,42	70,50	1,00	70,50	1,00	67,27	1,11	69,26	1,97	63,26	1,97	63,26	1,97
1	76,49	7,90	—	—	68,88	12,47	66,30	7,17	65,85	8,58	60,66	10,98	66,81	9,21	58,00	58,00	13,40	13,40
2	76,94	8,21	76,98	5,00	66,07	13,87	69,86	8,08	67,64	10,49	60,28	13,03	68,53	11,81	57,76	57,76	10,37	10,37
3	78,23	8,68	78,60	7,60	64,89	15,79	68,92	7,86	64,34	9,71	56,65	13,02	64,99	11,00	63,03	63,03	9,45	9,45
4	—	—	—	—	67,12	16,61	—	—	—	—	60,41	8,37	67,79	10,83	57,00	57,00	14,79	14,79
5	—	—	77,90	7,87	—	—	70,93	8,31	64,83	10,02	—	—	—	—	—	—	—	—
6	79,10	8,82	78,60	7,91	—	—	70,89	7,95	65,98	10,41	59,33	14,15	65,60	10,47	60,75	60,75	16,35	16,35
7	—	—	78,40	8,00	—	—	69,00	7,65	68,92	10,27	58,26	15,25	65,32	10,09	57,66	57,66	15,73	15,73
8	79,60	8,87	—	—	68,57	16,91	70,04	8,43	67,27	10,08	55,90	13,95	68,72	11,33	57,80	57,80	16,11	16,11
9	80,05	8,87	—	—	63,75	16,47	69,61	8,04	65,65	10,03	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	66,40	17,31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	66,33	10,03	58,70	15,92	65,03	10,85	56,66	56,66	15,69	15,69
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56,26	14,96	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	66,06	10,14	—	—	—	—	—	—	—	—

количестве, чем из более слабых растворов. Во всех сериях посола в мясе рыбы наблюдается постоянное (за редким исключением) уменьшение «плотного органического остатка» вследствие потери рыбой азотистых и жировых веществ в количестве от 0,5 до 6%.

4. Из табл. 3 видно, что в мясе рыбы происходят существенные изменения в результате перемещения главным образом воды и соли.

Само по себе «общее набухание» не объясняет еще характера происшедших в рыбе изменений, связанных с увеличением ее веса, если не имеется ясного представления о сущности этих изменений.

Для удобства объяснения явления набухания в мясе рыбы в процессе посола мы вводим следующие термины:

Влагопоглощаемость¹ — отношение веса воды, поглощенной в процессе посола тканями мяса рыбы (в %), к первоначальному весу свежей рыбы. Влагопоглощаемость — это способность или свойство тканей рыбы (при определенных условиях посола) вбирать, впитывать в себя воду из окружающей рыбу жидкой среды. Влагопоглощаемость всегда будет характеризоваться увеличением, по сравнению с первоначальным, содержанием воды в мясе рыбы.

Свойство мяса рыбы при посоле выделять то или иное количество воды мы будем называть влагоотдачей. Влагоотдача представляет отношение веса воды, выделившейся из тканей мяса рыбы в процессе посола, к первоначальному весу свежей рыбы (в %).

Аналогично влагопоглощаемости будем применять и термин **солепоглощаемость**.

При посоле в растворах поваренной соли влагопоглощаемость и влагоотдача мяса судака гораздо больше, чем мяса донской и мурманской сельди. Так, мясо судака за восемь дней посола поглощает воды из раствора с 13,18% соли в четыре раза больше, а из раствора с 16,5% соли — в 14—15 раз больше, чем мясо донской сельди, не говоря уже о мясе мурманской сельди, которая, находясь в солевом растворе таких же концентраций, не поглощает, а выделяет воду. При выдерживании в насыщенном солевом растворе (26,4% соли) влагоотдача у мяса судака больше, чем у мяса сельдей.

Характерно, что в мясе судака в процессе посола в насыщенном солевом растворе сначала отмечается повышенная, а затем уменьшенная влагоотдача. Это указывает на некоторое поглощение воды мясом судака, что и отражается на уменьшении влагоотдачи. В небольшой степени эта тенденция к набуханию обнаруживается и у мяса сельдей, находившихся в растворе с 16,50% соли.

Цифровой материал по влагопоглощаемости и влагоотдаче в разных сериях посола рыбы приведен в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что присутствие соли в растворах повышает влагопоглощаемость мяса рыбы, которая даже в первые дни посола (через один-два суток) больше у судака, выдержанного в растворе с 13,18% соли, чем у судака, выдержанного в дистиллированной воде, а в дальнейшем при посоле разница становится еще большей.

По данным В. А. Кузнецова [4], при опытном посоле судака в растворах соли разной концентрации, длившемся около двух месяцев, отмечены следующие изменения веса рыбы (табл. 5).

Из приведенной таблицы видно, что при посоле в растворах с 9,14—20,48% соли вес рыбы увеличивается, а при посоле в насыщенных солевых растворах — уменьшается; максимальное увеличение веса доходит до 52,09% (при выдерживании в растворе соли с 13,49%).

¹ Этот термин употребляется в отношении изменений количества влаги в мясе теплокровных животных [13].

Изменения в содержании влаги и соли в мясе рыбы при выдерживании в растворах поваренной соли разной концентрации (в % к весу свежей рыбы до посола)

[illegible]

Название рыбы	Судак				Донская сельдь				Мурманская сельдь	
	13, 18		16, 50		13, 26		16, 48		16, 48	26, 40
	увеличение	уменьшение	увеличение	уменьшение	увеличение	уменьшение	увеличение	уменьшение	увеличение	уменьшение
Концентрация раствора соли (в %)										
Составные части рыб: в — влага с — соль, о — „плотный органиче- ский остаток“	увеличение	уменьшение	увеличение	уменьшение	увеличение	уменьшение	увеличение	уменьшение	увеличение	уменьшение
7	—	—	26,8	—	3,3	—	1,7	—	—	13,3
8	29,29	—	10,6	—	7,2	—	9,7	—	—	—
9	10,98	—	—	3,5	—	—	—	—	—	—
10	—	4,77	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
78	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
81	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
88	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
91	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 4
Общая набухаемость [1], влагопоглощаемость [2] и влагоотдача мяса рыбы при выдерживании в растворах поваренной соли разной концентрации (в %)

Название рыбы	Судак				Донская сельдь				Мурманская сельдь									
	13, 18		16, 50		26, 40		дистилли- рованная вода		13, 26		16, 48		26, 40		16, 48		26, 40	
Концентрация раствора соли (в %)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Продолжитель- ность посола (в сутках)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Свежее мясо	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	12,4	7,4	—	—	—	3,6	—13,9	3,3	3,7	—1,9	2,2	—3,1	—10,0	—12,7	—1,6	—3,4	—3,9	—11,9
2	19,2	12,4	15,5	10,7	—	6,7	—18,9	5,1	4,8	0,7	2,6	1,1	—5,2	—10,4	4,0	2,1	—4,3	—14,1
3	24,1	18,5	24,5	21,0	—	—11,3	—22,1	—	5,8	2,5	3,1	—4,1	—3,1	—12,4	2,3	—2,8	—0,5	—6,5
4	—	—	—	—	—	0,0	—12,0	—	—	—	—	—	—2,2	—8,2	1,3	0,5	—4,2	—14,6
5	—	—	28,5	21,7	—	—	—	5,5	4,6	3,7	5,5	—2,2	—	—	—	—	—	—
6	29,5	23,9	33,5	26,7	—	—	—	8,1	7,7	5,8	6,5	—1,1	—0,7	—7,4	2,9	—1,9	—5,5	—11,3
7	—	—	33,9	26,8	—	—	—	6,2	7,1	3,3	4,7	1,7	—1,0	—10,0	4,3	—1,2	—2,8	—13,3
8	35,5	29,3	36,3	—	9,9	—	4,3	7,3	10,5	7,0	7,0	1,7	—2,1	—13,1	4,1	2,2	—1,5	—12,4
9	—	—	—	—	8,2	—	5,3	—	8,4	5,0	5,0	—0,9	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	5,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,2	0,5	0,2	—8,4	5,2	0,2	0,0	—12,7
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,8	—10,0	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,2	0,9	—	—	—	—	—	—

Примечание. Знак — (минус) перед цифрами обозначает влагоотдачу.

Таблица 5

Концентрация солевого раствора (в %)	Вес рыбы (в г)		Изменения в весе рыбы после посола (в % к весу свежей рыбы)	
	до посола	после посола	увеличение	уменьшение
9,14	99,21	146,24	47,42	—
9,30	116,60	134,70	19,81	—
11,80	111,80	144,60	29,34	—
13,49	100,60	153,00	52,09	—
14,65	93,60	122,60	31,00	—
14,89	95,65	136,14	42,33	—
17,40	99,10	126,10	27,30	—
18,44	94,80	131,74	38,97	—
20,27	94,64	119,02	26,63	—
20,48	90,80	110,40	15,80	—
24,23	105,20	94,00	—	10,46
24,50	117,50	120,70	—	3*12,60
26,40	96,80	89,37	—	7,68
18,44 (при pH—6,9)	94,80	131,74	38,97	—
18,44 (при pH—5,8)	96,04	131,35	36,76	—
18,44 (при pH—2,36)	95,90	84,91	—	11,38
Дистиллированная вода	95,90	99,90	4,17	—

При посоле в растворе с 18,44% соли (при разных pH) наблюдалось уменьшение веса рыбы, находившейся в растворе с pH 2,36 и, наоборот, увеличение воды в рыбе в растворах с более высоким pH.

В. А. Кузнецов обнаружил, что при опытном посоле в растворе с 21,34% соли мясо судака уменьшается в весе меньше, чем в растворе с 26,4% соли; кроме того, в первом растворе оно после четырех суток даже несколько увеличилось в весе.

Полученные нами цифры увеличения веса судака при посоле в растворе с 26,4% соли не расходятся с результатами указанных опытов.

При выдерживании рыбы в насыщенном солевом растворе (26,4% соли) мясо судака не только не набухает, обладая большой солепоглощаемостью, но выделяет из себя значительное количество воды в окружающий рыбу раствор. Максимальная влагоотдача, согласно нашим данным, доходила до 22,1% (у судака) при солепоглощаемости 13,6%; до 12,4% (у донской сельди) при солепоглощаемости 11,6% и до 14,6% (у мурманской сельди) при солепоглощаемости 10,7%. Высокие концентрации электролитов высаливают глобулины, вследствие чего коллоиды мяса рыбы теряют способность набухать.

Под действием осмотического давления соль, проникающая в рыбу через перегородки клеток, выжимает часть находящейся в рыбе воды в раствор, концентрация которого понижается.

Концентрация соли в 21,5%, по некоторым данным, является границей, отделяющей растворы, насыщающие рыбу водой, от растворов, поглощающих ее из рыбы.

По данным В. А. Кузнецова, общая набухаемость мяса судака, выдержанного около двух месяцев в растворе с 13,49% соли достигала 52,09%, в растворе с 17,40% соли — 27,3%, а в растворе с 18,44% соли — 38,97%.

Максимум общей набухаемости мяса донской и мурманской сельди (жирная рыба) не превышал 10,5%, при влагопоглощаемости 7%.

Общая набухаемость мяса судака при выдерживании в дистиллированной воде (в течение восьми суток) была равна 7,3%, а в растворе

с 13,8% — 35,5% (по Кузнецову, набухаемость мяса этой рыбы при выдерживании в дистиллированной воде равна 4,17%, а в растворе с 13,49% соли — 52,09%). Иными словами, действие на гели мяса судака такого электролита, как поваренная соль, увеличивает их способность поглощать воду из растворов. В этом случае мясо судака поглощает воду в 5—12 раз больше, чем из нейтрального раствора (дистиллированная вода). Но это относится только к ненасыщенным солевым растворам. По литературным данным, максимум набухания мяса судака наблюдается в растворах, содержащих не более 10—13% соли.

Большую амплитуду колебаний общей набухаемости и влагопоглощаемости мяса судака по сравнению с мясом донской и мурманской сельди, повидимому, нужно объяснить структурой строения тканей этого мяса, а в первую очередь — очень незначительным содержанием в нем жира.

Степень набухания мяса рыбы в какой-то мере зависит и от его свежести, так как известно, что гели коллоидов подвержены старению, при котором постепенно упадает способность не только к набуханию, но даже уменьшается способность к удерживанию связанной воды.

Выводы

1. Гидрофильность коллоидов мяса рыбы обусловлена свойством гелей поглощать воду при соприкосновении с ней, или же, при известных условиях, выделять ее. Мясо нежирной рыбы (судак) при выдерживании в растворах поваренной соли разных концентраций сильно набухает, увеличиваясь в весе, вследствие поглощения соли и воды из раствора.

В наших опытах, за восемь суток посола в растворах с 13,18 и 16,50% соли при температуре 6—8° влагопоглощаемость мяса судака доходила до 30% при максимуме общей набухаемости 35—36%.

2. Опыты посола рыбы в насыщенных солевых растворах показали, что через некоторое время от начала посола наступает равновесие, при котором рыба, будучи насыщена известным количеством соли, сохраняет первоначальный вес свежей рыбы.

3. Посол рыбы в солевых растворах (насыщенных) имеет известные преимущества перед сухим посолом, при котором практически нельзя консервировать рыбу без значительной потери влаги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булашевич М., Посол мурманской сельди, Журн. «За рыбную индустрию Севера» № 6, 1935.
2. Труды Научно-исследовательского института рыбного хозяйства, т. II, вып. 2, 1927, Изменения во время посола количественного содержания в рыбе и в тузлуке влаги и соли.
3. Драсунов А. М., «Приготовление малосольных полуфабрикатов из осетровых для вялки и холодного копчения», 1939.
4. Кузнецов В. А., О некоторых физико-химических изменениях мяса судака при хранении последнего в растворах поваренной соли различной концентрации, 1934.
5. Леванидов И. П. и Гаджибабабеков А. М., Приготовление малосольного пузанка и установление режима хранения готовой продукции, 1939.
6. Леванидов И. П. и Малиян Т. Н., Биохимические свойства натуральных сельдевых тузлуков теплого посола, 1937.

7. Миндер Л. П., Изменения веса рыбы в растворах поваренной соли, Журн «Рыбное хозяйство» № 2, 1948.

8. Миндер Л. П., Посол тюльки. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института рыбной промышленности», т. III, 1934.

9. Минеев А. Ф., Разработка технологического процесса приготовления мало-солевой сельди Волго-Каспийского района и установление режима хранения готовой продукции, 1939.

10. Невтонов В., К вопросу о динамике посола рыбы, Журн. «Рыбное хозяйство СССР» № 10, 1936.

11. Озолинг В. Х., Набухание мускульной ткани рыбы в растворах хлористого натрия при производстве филе. Труды ВНИРО, т. XIII, 1940.

12. Смородиццев И. А., Общая биохимия, 1934.

13. Яичников Н. С., Бумажных А. Д. и Любарт С. П., Влагопоглощаемость мяса. «Труды Московского зоотехнического института им. Молотова».

СТЕПЕНЬ ПРОСАЛИВАНИЯ РЫБЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕЕ РАЗМЕРОВ

Кандидат технических наук Н. А. Семенов

Ленинградское отделение ВНИРО

Известно, что при одинаковых условиях посола рыба, в зависимости от разных размеров, приобретает различную соленость, тем большую, чем меньше размер рыбы.

В неразделанную рыбу соль поступает через наружную поверхность. Следовательно, должна быть прямая пропорциональность между количеством соли, поглощенной рыбой в единицу времени, и наружной ее поверхностью, как это утверждает М. И. Турпаев [2].

Имеются также указания на зависимость скорости посола от толщины и длины рыбы [1].

С целью проверить эти утверждения, определить зависимость поступления соли от линейных, поверхностных и весовых измерений разных экземпляров рыбы и установить математическую форму этих взаимосвязей, было поставлено большое количество опытов по посолу рыбы в тузлуке.

Для опытов была выбрана салака (*Clupea harengus membras* L.), так как она является значительным промысловым объектом (добыча равняется нескольким сотням тысяч центнеров в год), вылавливается различных размеров, с колебаниями веса от 10 до 150 г, и может быть получена для опытов в свежем состоянии.

Проведены линейные измерения 415 экземпляров (1948 и 1949 гг.), причем определялась абсолютная длина рыбы, высота у начала спинного плавника и толщина тела в плоскости, пересекающей рыбу у начала спинного плавника.

Площадь наружной поверхности салаки определялась по методу Фойта [4], сущность которого состоит в следующем. Через определенные промежутки по длине производятся измерения обхватов тела рыбы. Результаты измерений обхватов наносят по оси ординат, а по оси абсцисс откладывают длину рыбы; площадь образованная кривой измеряется планиметром. Практическое проведение измерений, не требующее дальнейших пояснений, представлено на рис. 1.

Кроме наружной поверхности измерялись также поверхность брюшины и разрезов, необходимые при учете скорости посола. Так как это — плоские поверхности (или близкие к плоским), измерение их не представило больших трудностей; оно осуществлялось отпечатками поверхностей на миллиметровую бумагу и определением площадей полученных отпечатков. Все измерения сопровождалось взвешиванием рыбы и отдельных ее частей.

В результате получен большой цифровой материал и вычислена характерная зависимость между линейными, поверхностными и весовыми

(как эквивалентными объемным) измерениями тела салаки. При расчете этой зависимости автор руководствовался принципом геометрического подобия. Средние величины линейных измерений, выраженные в тысяч-

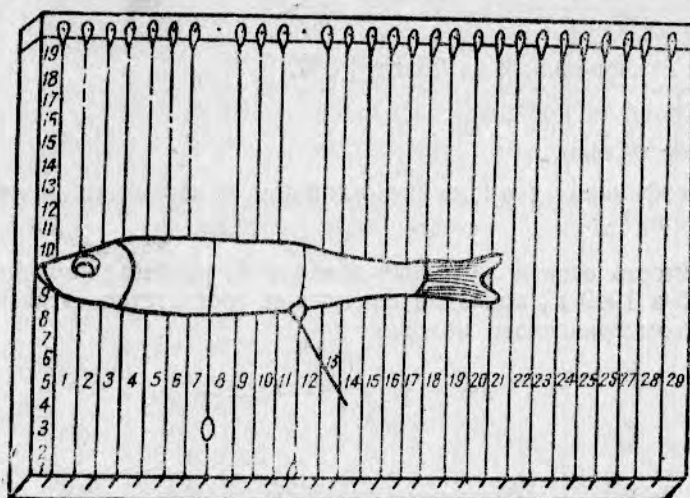


Рис. 1. Измерительная доска и способ получения обхватов тела салаки.

ных долей абсолютной длины, дают по 415 измерениям рыб следующие показатели (если принять длину рыбы за 1000).

Абсолютная длина тела	Высота тела	Толщина тела
1000	160	71
	± 9	$\pm 4,5$
	($\pm 5,6\%$)	($\pm 6,3\%$)

Средние отклонения от среднего арифметического получены делением суммы абсолютных значений отклонений индивидуальных измерений на число вариантов и представляют, таким образом, величины, несколько меньшие средних квадратических отклонений.

Полученная взаимозависимость линейных измерений тела салаки приближенно соответствует принципу геометрического подобия и степень этого приближения ($\pm 5-6\%$) можно считать удовлетворительной для технических целей.

Измерение площади наружной поверхности салаки показало еще более точное соответствие с принципом геометрического подобия, как это видно из таблицы средних величин.

Таблица 1

	Вес рыбы (в г)	Площадь поверхности (без плавников) (в см ²)	Вес рыбы в г в степе- ни $2/3$	K_0 отношение площади по- верхности к весу в степе- ни $2/3$	K_0 среднее квадрати- ческое от- клонение
Среднее из 33 изме- рений рыб в 1949 г.	38,5	89,9	11,40	7,88	0,25

Площадь поверхности салаки соответствует принципу геометрического подобия по уравнению:

$$P = K_0 W^{\frac{2}{3}}$$

с средними отклонениями не более $\pm 3\%$,

где: P — площадь поверхности салаки в см^2 ;

W — вес салаки, в г;

K_0 — коэффициент (отношение площади поверхности к весу в степени $\frac{2}{3}$).

Зависимость веса и линейных измерений, рассчитанная по 33 измерениям рыб в 1949 г., показала следующее соответствие этих измерений принципу геометрического подобия:

$$K_1 = \frac{L}{W^{\frac{1}{3}}} = 5,33 \pm 2,3\%,$$

$$K_8 = \frac{T}{W^{\frac{1}{3}}} = 0,436 \pm 3,2\%,$$

$$K_9 = \frac{H}{W^{\frac{1}{3}}} = 0,873 \pm 4,4\%,$$

где K с индексом — коэффициент (отношение двух величин), W — вес в г, L , H и T — абсолютная длина, высота и толщина салаки в см.

Анализ полученных взаимозависимостей позволяет утверждать, что тело салаки при б л и ж е н и о соответствует принципу геометрического подобия и линейные, поверхностные и весовые (эквивалентные объемным) измерения связаны между собой простую зависимость, вытекающую из геометрического подобия.

Характерной величиной для каждого экземпляра салаки является также отношение площади поверхности в квадратных сантиметрах к весу в граммах. Получающееся отношение является удельной поверхностью, т. е. количеством квадратных сантиметров поверхности салаки, приходящимся на 1 г ее веса; оно хорошо характеризует величину рыбы и использовано нами при расчетах по посолу.

Для выяснения связи между значениями различных измерений тела салаки и количеством соли, поступающим в рыбу при посоле, было произведено 250 отдельных посолов, продолжительностью от 10 минут до 24 часов (тузлук 20%-ной крепости, отношение рыбы и тузлука по весу 1 : 10, температура ± 12 ; $+17^\circ$).

Для посолов употреблялась, преимущественно, свежая рыба в состоянии посмертного окоченения.

За единицу измерения количества соли, поступающей в салаку при посоле в течение определенного времени, автор счел необходимым принять количество соли в миллиграммах, проникающей через 1 см^2 площади поверхности, соприкасающейся с тузлуком.

Эта величина названа удельным просаливанием, а величина потерь веса в процессе посола, также в миллиграммах на 1 см^2 , — удельными потерями. Средние значения удельных просаливаний и потерь приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ серии опыта	Год проведения опыта	Продолжительность посола (в мин.)	Увеличение содержания соли в рыбе после посола (в % от первоначального веса рыбы)	Потери веса (в % от первоначального веса рыбы)	Удельное просаливание	Удельные потери	Количество рыб в серии	Средний вес рыбы в г (в скобках вес наименьшего и наибольшего экземпляров)
1	1948	30	2,1 ($\pm 25\%$)	3,0	7,3 ($\pm 18\%$)	10,6	5	24,8 (14—41)
2	1948	60	2,8 ($\pm 18\%$)	4,4	10,3 ($\pm 9\%$)	15,3	6	29,9 (15—64)
3	1948	90	3,6 ($\pm 22\%$)	8,6	12,5 ($\pm 7\%$)	29,5	3	29,4 (13—37)
4	1948	120	4,3 ($\pm 17\%$)	7,8	14,9 ($\pm 10\%$)	26,8	37	24,8 (10—55)
5	1949	120	6,4 ($\pm 31\%$)	6,2	14,0 ($\pm 11\%$)	25,7	19	36,6 (17—58)
6	1948	180	4,2 ($\pm 31\%$)	8,5	16,4 ($\pm 16\%$)	30,5	5	40,3 (15—63)
7	1948	300	6,7 ($\pm 17\%$)	12,8	22,8 ($\pm 9\%$)	45,4	10	25,0 (11—48)
8	1949	300	5,9 ($\pm 21\%$)	12,8	22,5 ($\pm 15\%$)	49,7	9	32,0 (14—63)
9	1949	720	8,0 ($\pm 9\%$)	16,3	23,1 ($\pm 6\%$)	59,9	9	24,7 (15—34)
10	1949	1440	9,7 ($\pm 11\%$)	19,0	37,1 ($\pm 5\%$)	73,3	9	31,8 (16—59)

Примечание. В графе 4 и 6 в скобках указаны отклонения от приведенных средних показателей увеличения содержания соли в рыбе после посола и удельного просаливания.

На основании результатов посолов, показанных в табл. 2, можно сделать следующие выводы.

1. Соленость рыбы повышается неравномерно и дает несколько значительных отступлений от закономерного увеличения с удлинением времени посола. Так, трехчасовой посол дает меньшую соленость, чем двухчасовой (№ 6 и № 4 табл. 2), двухчасовой посол дает меньшую соленость, чем полтора часов (№ 5 и № 3) и пятичасовые посолы 1948 и 1949 гг., как и двухчасовые 1948 и 1949 гг., резко отличаются по солености (№ 8 и 7 и 5 и 4).

Отступления от закономерного повышения солености вызвано разным средним весом салаки в отдельных сериях опытов (это видно из последней графы табл. 2).

Таким образом, определение скорости посола по солености наталкивается на значительные затруднения, если не приняты специальные меры, чтобы навеска рыб в разных сериях опытов была одинаковой.

2. Удельное просаливание увеличивается с удлинением времени посола плавно и позволяет производить расчет скорости посола с уверенностью в качестве результата, так как отнесением соли на 1 см² площади поверхности мы отвлекаемся от размера рыбы.

3. Для точной оценки преимуществ расчета поглощаемой рыбой соли посредством удельного просаливания, а не солености, данные серии 4 табл. 2 подвергнуты обработке методами математической стати-

стики. Данные 37 опытов (они представлены в табл. 2 из-за экономии места только в виде средних величин), показывают, что с увеличением веса салаки ее соленость уменьшается, тогда как при тех же условиях в величинах удельного просаливания этого не наблюдается.

Рассмотрение коэффициентов корреляции этих величин с весом и средних квадратических отклонений коэффициентов корреляции обнаруживает, что связь удельного просаливания с весом недостоверна ($-0,338$), а связь солености с весом весьма достоверна ($-0,871$) и близка к -1 . Более наглядное свидетельство независимости удельного просаливания от веса представлено на рис. 2.

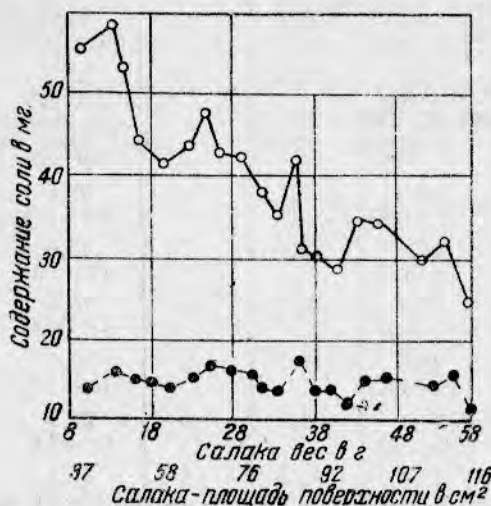


Рис. 2. Соленость и удельное просаливание.

4. Изложенное доказывает, что количество соли, поступающей в рыбу при посоле, прямо пропорционально площади поверхности, через которую она проникает в рыбу, и подтверждает, таким образом, указание М. И. Турпаева [2].

Специальными опытами установлено, что удельное просаливание разных частей тела рыбы не одинаково, особенно в начале посола, но значительно выравнивается по мере течения процесса посола.

Таким образом, наши величины удельного просаливания составлены из разнородных, сильно отличающихся одна от другой величин просаливания разных частей тела (головная часть, тушка, хвостовая часть), и, хотя для упрощения задачи мы ориентируемся на некоторое среднее удельное просаливание, с фактом сложности этой величины необходимо считаться не только в теории, но и в практике посола.

Следует далее остановиться на отношении новой предлагаемой величины — удельного просаливания — к обычно определяемой солености рыбы.

Если обозначить соленость в процентах (относительно веса рыбы до посола) через S , удельное просаливание через M и удельную поверхность через Q , тогда

$$S = \frac{MQ}{10}$$

$$M = \frac{10 S}{Q}$$

Нетрудно показать, что таким же простым отношением связано удельное просаливание и с S коэффициента диффузии при посоле (Турпаев [3]).

Предлагаемый способ расчета насыщения тела рыбы солью позволяет учитывать значение и других поверхностей для скорости посола.

При разделке или открывается поверхность брюшины или производится разрез мышечной ткани, или комбинируются эти оба способа разделки.

Определение удельного просаливания через поверхность, открываемую разделкой, вместе с предыдущими определениями удельного проса-

ливания разных частей тела, позволяет представить величину удельного просаливания при двухчасовых посолах в виде следующего ряда величин:

поверхность тушки	8,4
поверхность обешкуренной тушки	9,9
поверхность брюшины	11,9
поверхность всего тела	14,0
поверхность хвостовой части	14,2
поверхность головной части	23,4
поверхность разреза	35,0

Особое значение при посолах имеет температура.

Произведенные определения удельного просаливания при температуре $-8,7^{\circ}$, $0,5^{\circ}$, 16° и $37,7^{\circ}$ дают следующие значения температурного коэффициента удельного просаливания:

-8°	$+16^{\circ}$	$-0,027$
$+0,5^{\circ}$	$+16^{\circ}$	$-0,030$
$+0,5^{\circ}$	$+37,7^{\circ}$	$-0,036$

Эти данные довольно хорошо согласуются между собой и соответствуют современным опытным данным по температурному коэффициенту скорости диффузии электролитов в водных растворах.

Опытами по посолу салаки различного качества, получающегося при условиях, имитирующих обычные промысловые условия, показано, что подсыхание наружных тканей рыбы понижает, а намокание в воде повышает величину удельного просаливания.

Предварительное замораживание и оттаивание рыбы перед посолом или посол рыбы в движущемся тузлуке вызывает значительное повышение величины удельного просаливания (соответственно на 30 и 40 %).

Произведенные измерения позволяют также найти поправку на размер для коэффициентов диффузии при посоле и коэффициентов скорости посола, имеющихся в работах М. И. Турпаева [3] и И. П. Леванидова [1]. Это представлено в сводке, приводимой ниже.

	Вес (в г) или длина (в см)	K	$KW^{1/3}$ или KL
1. Сельдь норвежская	69 г	0,274	1,12
2. Сельдь волжская	320 "	0,187	1,27
3. Каспийский пузанок	13,5 см	0,20	2,70
4. Каспийский пузанок	19,5 "	0,11	2,15
5. Сахалинская сельдь	25 "	0,17	3,75
6. Сахалинская сельдь	29 "	0,11	3,19

Анализ полученных данных позволяет формулировать связь между количеством соли, поступающей в рыбу при одинаковом времени посола, и значением различных измерений тела салаки двумя положениями.

1. *Количество соли, поступившее в рыбу, прямо пропорционально площади поверхности рыбы, или, иначе говоря, прямо пропорционально квадрату константы подобия, или квадрату линейных измерений рыбы, или обратно пропорционально квадрату удельной поверхности рыбы.*

2. Соленость рыбы (относительно веса рыбы перед посолом) обратно пропорциональна константе подобия или любому из линейных измерений салаки в первой степени, или кубическому корню из веса, или квадратному корню из поверхности, или прямо пропорционально удельной поверхности салаки.

Проверка действительности этих правил на группе посолов из 37 рыб (табл. 2, серия 5-двухчасовые посолы) показывает, что они удовлетворительно выражают зависимость количества соли, поступившей в рыбу (удельное просаливание, соленость) от значения различных измерений тела рыбы, причем площадь поверхности выражает эту зависимость с наименьшими отклонениями.

Выводы

Измерения линейных, поверхностных и весовых (пропорциональных объемным) величин тела салаки разного размера привело автора к заключению о применимости принципа геометрического подобия к телу салаки. Все измерения площадей поверхностей, линейных протяжений и веса связаны приблизительно постоянными отношениями (коэффициентами), вытекающими из принципа геометрического подобия.

Эта эмпирически доказанная закономерность позволяет, несмотря на то, что форма тела салаки остается аналитически неопределенной, применять зависимость, установленную коэффициентами, к решению практических задач посола рыбы.

Для сравнения между собой количества соли, поступающей в рыбу различных размеров, при одинаковом времени и других условиях посола, предлагается новая расчетная единица — удельное просаливание, равная количеству миллиграмм соли, приходящейся на 1 см² поверхности рыбы, находящейся в контакте с тузлуком.

Сравнением величин удельного просаливания у салаки разного размера (от 10 до 68 г весом) доказано постоянство величины удельного просаливания (при одинаковом времени посола), независимость ее от веса рыбы и полностью подтверждена пропорциональность количества входящей в рыбу соли величине площади наружной поверхности рыбы.

Преимущества предлагаемой расчетной единицы становятся еще более очевидными, когда приходится иметь дело с посолом разделанной рыбы, где обычное определение солености не раскрывает количественного увеличения и качественного изменения площади соприкосновения рыбы с тузлуком.

На ряде опытов показана возможность учета качественного состояния рыбы при посоле, влияние некоторых способов подготовки рыбы перед посолом (замораживание) и движения тузлука относительно рыбы во время посола на скорость просаливания.

Автор полагает, что выявленная закономерность имеет значение как методологическое, так и производственно-практическое.

Производственно-практическое значение сформулированных правил и проведенных наблюдений заключается в возможности строго регулировать соленость полуфабрикатов для консервного производства (шпроты, сардины) и ненасыщенных посолов для баночных пресервов с учетом как размера и качества сырца, так и концентрации тузлуков и температуры посола.

С точки зрения методологической предлагаемые методы измерения рыбы и расчета соли дают возможность объективного сравнения скоро-

сти посола различной рыбы и этим делается шаг по пути создания точной характеристики динамики посола рыбы и развиваются положения, впервые выдвинутые и доказанные в СССР М. И. Турпаевым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Леванидов И. П., Диффузия соли и скорость посола рыбы, Журн. «Рыбное хозяйство» № 11, 1948.
2. Турпаев М. И., Новые наблюдения по теории посола, Сб. работ по технологии рыбных продуктов, М., 1931.
3. Турпаев М. И., Посол, Сб. «Технология рыбных продуктов», М., 1940.
4. Foit E., Die Messung und Berechnung die Oberfläche von Mensch und Tier Zeit. f. Biologie, B. 90, H. 3, 1930.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПОСОЛА РЫБЫ

Кандидат технических наук Н. А. Воскресенский

Лаборатория контроля производства ВНИРО

Несмотря на то, что посол рыбы применяется очень давно и исследованию его посвящено много работ, теория этого процесса до сих пор еще не разработана.

Точной терминологии, характеризующей посол как процесс, не существует, например, нет определения понятий скорость посола, скорость просаливания, продолжительность посола и т. п.

В данной работе разбирается один из важных вопросов теории посола рыбы, а именно влияние различных способов посола на интенсивность процесса. Этот вопрос имеет большой и практический интерес, так как существует мнение, что посол в циркулирующих тузлуках увеличивает скорость процесса в 6,7 и даже в 15 раз по сравнению с сухим и смешанным посолом, распространенным в настоящее время в промышленности¹.

Следуя этим утверждениям, изобретатели и конструкторы пытаются создать устройство непрерывного действия не только для посола такой мелкой рыбы как тюлька, но и более крупных рыб. Не отрицая положительной роли тузлучного посола в механизации производственного процесса, мы считаем вышеприведенные утверждения о технологических преимуществах посола рыбы в циркулирующих тузлуках серьезным заблуждением, что является следствием неправильного представления о физической сущности процесса.

Теорию процесса посола следует разбить на три основных и в известной мере самостоятельных раздела:

1) Статику посола, т. е. изучение условий, при которых образуется равновесие между осмотическим давлением раствора соли, окружающего рыбу и находящимся в ткани рыбы.

2) Кинетику посола, т. е. исследование интенсивности протекания процесса, где основное значение имеет скорость посола.

3) Динамику посола, т. е. исследование особенностей (механизма) движения соли и влаги в рыбе, изучение физико-химической сущности процесса.

Исследования процесса посола были начаты с кинетики, так как в связи с решением проблемы посола в циркулирующих тузлуках скорость этого процесса имеет важное значение.

¹ «Рыбное хозяйство», № 2, 1940; «Рыбное хозяйство», № 11, 1943; А. В. Терентьев, Б. Н. Миллер, Н. Ф. Чернигин, Гидравлическая механизация в рыбной промышленности.

В данной работе мы считаем преждевременным подвергать полученные данные математическому анализу и стараемся их использовать главным образом как основание для соответствующих технических рекомендаций промышленности. Этой же цели подчинен и выбор методики, сущность которой заключается в том, что температура, вес кусков, концентрация тузлука и продолжительность процесса являются факторами постоянными. Нами совершенно сознательно выбрана предельная соленость рыбы 16%, которую мы считаем достаточной для производства стойкого при хранении продукта.

Методика

Свежего сома (вес от 4 до 6 кг), взятого из живорыбного садка, обесшкуривали, разделяли на филе с отрезанием тонкого мяса брюшка; спинную часть филе разрезали поперек на куски весом около 50 г и толщиной 16—18 мм, из тонкой хвостовой части куски не вырезали. Мясо сома содержало 80,84% воды и 2,33% жира, подкожный слой жира отсутствовал¹.

Куски сома солили в неподвижных (стоячих) и циркулирующих тузлуках уд. веса 1,2 и кристаллической солью.

Посол в неподвижных тузлуках проводился в фарфоровых банках емкостью 0,5 л; в каждую банку помещалось по одному куску рыбы нанизанному на проволочку с грузилом. Таким образом, поверхность кусочков рыбы со всех сторон окружал тузлук. Для предотвращения опреснения тузлука на дно банок насыпали соль, тузлук периодически перемешивали.

Посол в циркулирующих тузлуках проводился в специальной установке, состоящей из бачка емкостью 10 л, насоса производительностью 4 л/мин., концентратора, соединенных между собой резиновыми трубками с внутренним диаметром 8 мм (рис. 1).

Куски рыбы в количестве четырех штук нанизывали на медный прут диаметром 2 мм и опускали в бачок, наполненный тузлуком, конец прутка закрепляли в зажиме штатива (рис. 2); куски между собой не соприкасались. Затем немедленно включали насос, производительность которого обеспечивала скорость движения тузлука вдоль поверхности кусков 0,25 м/мин².

При сухом посоле куски рыбы обваливали в соли помола № 3 и все одновременно помещали в одну банку емкостью 1 л, диаметром 10 см; каждый ряд кусков дополнительно пересыпали солью. Банку полностью заполняли рыбой.

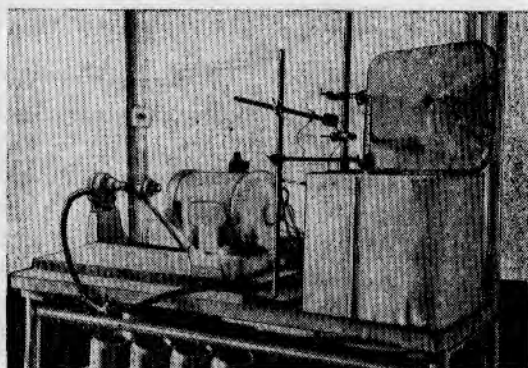


Рис. 1. Установка для посола рыбы в циркулирующих тузлуках.

¹ Сом (весеннего улова) в течение нескольких недель находился в садке Московской живорыбной базы Главрыбсбыта, откуда и был взят для опытов.

² Влияние скорости тузлука при его вытекании из отверстий трубки при подсчете скорости движения тузлука вдоль поверхности кусков не учитывалось.

Всего было проведено четыре серии опытов, причем в трех сериях пробы для химических исследований брали через каждые два часа, а в одной серии опытов — через час; посол продолжался восемь часов. Каждая серия опытов проводилась одновременно. В течение всего процесса посола удельный вес тузлука составлял 1,2, а температура колебалась в пределах 22—27°. При посоле в циркулирующих тузлуках к концу процесса вследствие работы насоса и интенсивной циркуляции тузлука его температура повышалась на 2—3°.

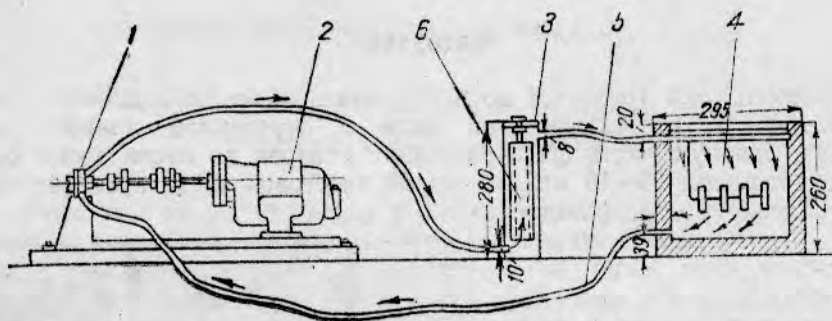


Рис. 2. Схема лабораторной установки для посола рыбы в циркулирующих тузлуках:

1 — насос; 2 — мотор; 3 — концентратор; 4 — бачок; 5 — резиновый шланг; 6 — соль (стрелками показано движение тузлука).

Вынутые из посола куски рыбы оставляли на 30 минут для стекания тузлука, затем взвешивали, измельчали в мясорубке и подвергали химическому анализу на соль и влагу¹.

Содержание соли в каждом куске рыбы определяли обычным титрованием водной вытяжки в присутствии индикатора хромовокислого калия.

Результаты исследования

Влияние различных способов посола на проникновение соли в рыбу

Кривые посола (солености)

Под кривой посола мы понимаем графическое изображение изменения количества соли в рыбе в зависимости от продолжительности процесса посола. Эту зависимость можно выразить следующим образом:

$$C = f(\theta),$$

где: C — количество NaCl , прошедшее в мясо рыбы,

θ — продолжительность посола.

На рис. 3 приведены кривые посола, характеризующие увеличение количества соли в рыбе (в %) при различных способах посола, верхняя кривая 1 характеризует процесс посола в циркулирующих тузлуках, средняя 2 — посол кристаллической солью (сухой посол) и нижняя 3 — в неподвижных тузлуках.

¹ Химические анализы выполнялись младшим научным сотрудником ВНИРО т. К. В. Мартеньяновой.

В табл. 1 помещены приведенные значения солёности рыбы, взятые из кривых посола рыбы (рис. 3) ¹.

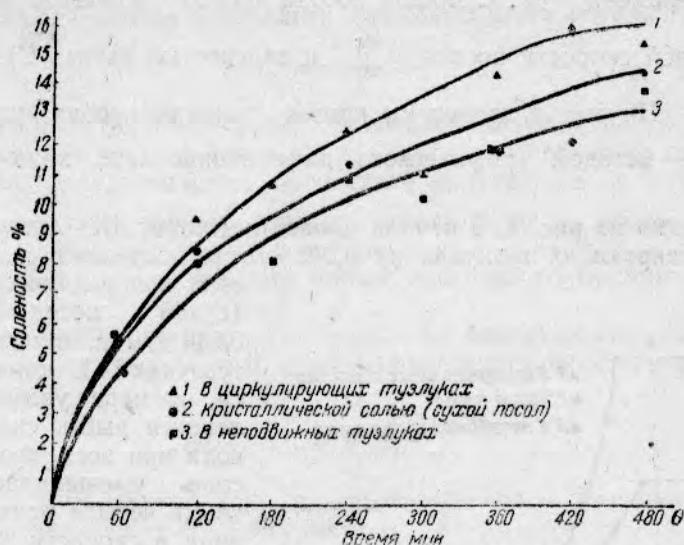


Рис. 3. Кривые посола (солёности).

Таблица 1

Способ посола	Количество NaCl (в %) в рыбе после посола в течение (в мин.)							
	60	120	180	240	300	330	420	480
В циркулирующих тузлуках	5,65	9,00	10,80	12,25	13,50	14,75	15,85	16,00
В неподвижных тузлуках	4,50	7,05	9,00	10,15	11,00	11,65	12,20	12,80
Сухой посол (кристаллической солью)	4,80	8,25	10,15	11,25	12,05	12,85	13,70	14,50

Как видно из табл. 1, содержание соли в рыбе после восьмичасового посола в циркулирующих тузлуках оказалось на 1,50% больше, чем при сухом посоле и на 3,20% больше, чем при посоле в неподвижных тузлуках.

Скорость посола

Скоростью посола мы называем количество соли (% , г , кг), проникшее в рыбу за единицу времени (минута, час, сутки) в определенный

¹ Индексом Δ — обозначаются истинные значения солёности рыбы при посоле в циркулирующих тузлуках, индексом $\circ$ — кристаллической солью и индексом $\square$ — в неподвижных тузлуках.

период (момент) процесса посола¹. Таким образом, скорость посола можно представить как первую производную количества соли в мясе рыбы по времени $\frac{dc}{d\theta}$. Скорость посола можно выразить графически в виде кривой скорости посола $\frac{dc}{d\theta}$ и соленостью рыбы (C), так как $\frac{dc}{d\theta} = f(C)$. На рис. 4 приведены кривые скорости посола кусков сома, полученные методом графического дифференцирования кривых посола (рис. 3).

Как видно из рис. 4, в начале процесса (линия AA) скорость посола в циркулирующих тузлуках на 0,018%/мин. опережает скорость посола кристаллической солью (сухой посол) и на 0,040%/мин. в неподвижных тузлуках². В конце процесса, по мере увеличения солености рыбы, скорость посола при всех способах посола уменьшилась более, чем в четыре раза, но разница в скорости при одинаковой солености образцов все же имела значительные расхождения (линия BB).

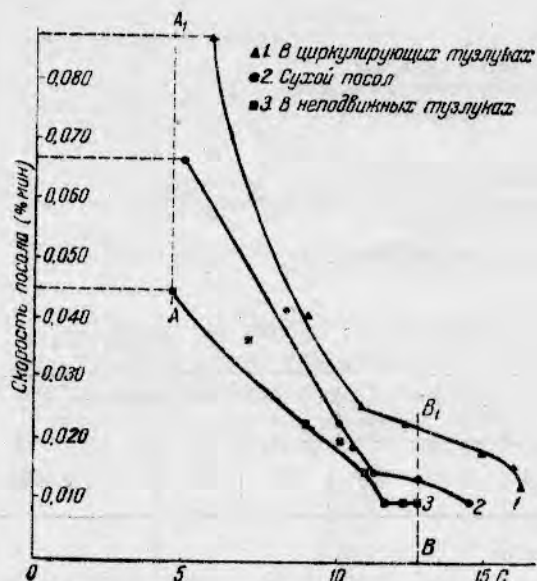


Рис. 4. Кривые скорости посола.

Если бы мы продолжили процесс посола и довели количество соли в рыбе до предела, надо полагать, что кривые скорости посола пересекли бы ось абсцисс.

Кривые скорости посола показывают, что скорость посола зависит от разности концентраций растворов соли, окружающего рыбу и находящегося в клеточном

соке рыбы. При посоле в циркулирующих тузлуках движение тузлука вдоль поверхности рыбы, повидимому, может увеличивать скорость посола только за счет уменьшения толщины пограничного слоя тузлука и повышения концентрации тузлука в этом слое³. При сухом посоле кристаллы соли, находящиеся на поверхности рыбы, проявляют менее активное влияние на пограничный слой тузлука, чем движущийся тузлук, так как даже в начале посола, вследствие их неправильной формы, ими невозможно полностью покрыть поверхность рыбы.

По этим причинам скорость посола при сухом посоле меньше, чем при посоле в циркулирующих тузлуках.

¹ Лучше скорость посола характеризовать размерностью $\frac{г}{см^2 \cdot мин.}$ или $\frac{кг}{м^2 \cdot час}$ в данной работе мы несколько упрощаем анализ.

² Начать кривую скорости посола от начала координат мы не можем, так как располагаем данными о солености рыбы только после часового посола.

³ Пограничным слоем тузлука мы называем тонкую пленку тузлука на поверхности рыбы.

Средняя скорость посола

Под средней скоростью посола мы понимаем количество соли, проникшее в рыбу в процессе посола за единицу времени. Значение средней скорости посола можно определить из следующей формулы:

$$V_{\text{ср}} = \frac{C_2 - C_1}{\theta},$$

где: C_1 — количество NaCl в рыбе в начале процесса, в %, г, кг;

C_2 — количество NaCl в рыбе в конце процесса, в %, г, кг;

θ — продолжительность процесса в минутах, часах, сутках.

Таким образом, средняя скорость посола является величиной, характеризующей процесс в целом, в то время как скорость посола — только часть процесса за сравнительно малый, желательнo бесконечно малый, отрезок времени.

Для исследований, как уже говорилось, использовалась совершенно свежая рыба, поэтому $C_1 = 0$, и вышеприведенная формула примет следующий вид:

$$V_{\text{ср}} = \frac{C_2}{\theta}, \text{ или } V_{\text{ср}} = \frac{C}{\theta}.$$

В табл. 2 приведены данные, характеризующие среднюю скорость посола при различных способах посола.

Таблица 2

Способ посола	Содержание соли в рыбе (в %)	Продолжительность посола (в часах)	Средняя скорость посола (в %/час)
В циркулирующих тузлуках	16,00	8	2,00
В неподвижных тузлуках	12,80	8	1,50
Сухой посол	14,50	8	1,80

Как видно из табл. 2, средняя скорость посола в циркулирующих тузлуках в 1,12 раза превышает среднюю скорость посола при сухом посоле и в 1,35 раза в неподвижных тузлуках.

Если расчет средней скорости посола производить, исходя из конечной (равновеликой) солености рыбы, то разница в скоростях увеличится (табл. 3).

Таблица 3

Способ посола	Конечное содержание соли (в %)	Продолжительность посола (в часах)	Средняя скорость посола (в %/час)
В циркулирующих тузлуках	12,80	4,44	2,89
В неподвижных тузлуках	12,80	8,00	1,60
Сухой посол	12,80	5,87	2,18

Для расчета средней скорости посола выбрана конечная соленость рыбы, полученная при посоле в неподвижных тузлуках, как наименьшая (табл. 1).

Из данных табл. 3 можно установить, что средняя скорость посола кусков сома (посоленных до содержания соли 12,80) в циркулирующих тузлуках в 1,32 раза больше средней скорости посола при сухом посоле и в 1,81 раза в неподвижных тузлуках.

Таким образом, наши исследования не подтвердили рекомендации Н. Т. Березина, что посол в циркулирующих тузлуках, по сравнению с существующими способами посола, увеличивает скорость посола в 2,5 и даже в 8 раз.

Практически, особенно при посоле мелких рыб, даже полученную нами разницу в скорости посола вряд ли удастся выдержать, так как создать аппарат для посола рыбы, в котором движущийся тузлук полностью окружал бы поверхность рыбы, невозможно.

Для доказательства приведем данные, характеризующие среднюю скорость посола при посоле тюльки (сухой солью, в циркулирующих и перемешиваемых тузлуках) (табл. 4).

Таблица 4

Способ посола	C_1	C_2	$C_2 - C_1$	θ	V_{cp}	t
I. Законченный посол						
1. Чановый (сухой)	0	16,12	16,12	10,00	1,61	23
2. Тузлучная установка Тимофеева	0	17,45	17,45	10,00	1,74	26
II. Прерванный посол						
1. Чановый (сухой)	0	13,00	13,00	2,30	5,77	23
2. Тузлучная установка Тимофеева	0	12,46	12,46	2,00	6,10	25
3. Тузлучная установка Вечканова	0	12,00	12,00	2,50	4,80	19

Как видно из данных табл. 4, средняя скорость посола при законченном посоле в установке Тимофеева только в 1,08 раза больше, чем при чановом посоле. При незаконченном (прерванном) посоле средняя скорость посола только в установке Тимофеева несколько больше (в 1,04 раза) чанового (сухого) посола. В установке Вечканова средняя скорость посола меньше (в 1,2 раза), чем при чановом посоле. Данные в табл. 4 получены в результате испытаний промышленных тузлучных установок Тимофеева и Вечканова, принятых в 1950 г. в промышленную эксплуатацию.

Влияние различных способов посола на количество извлекаемой из рыбы влаги

Кривые влажности

Под кривой влажности мы понимаем графическое изображение изменения количества влаги в рыбе в зависимости от продолжительности процесса посола. Эту зависимость можно выразить следующим образом:

$$W = f(\theta),$$

где: W — количество воды в мясе рыбы,
 θ — время, в минутах, часах, сутках.

На рис. 5 приведены кривые влажности, характеризующие изменения количества воды в кусках сома (в %) в процессе посола при различных способах посола.

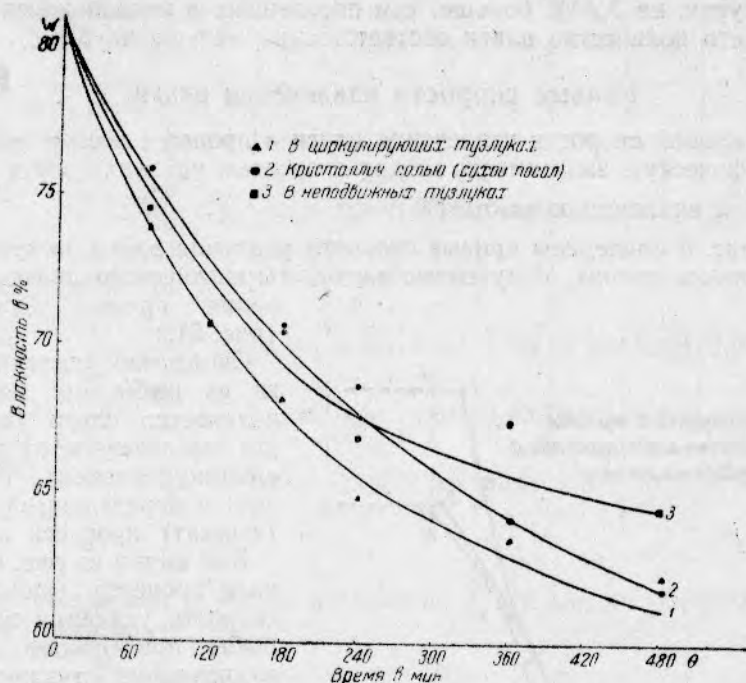


Рис. 5. Кривые влажности.

В табл. 5 помещены приведенные значения влажности и солёности кусков сома, взятые из кривых влажности (рис. 4) и кривых посола (рис. 2) в процессе посола при различных способах посола.

Таблица 5

Способ посола	Название вещества	Количество NaCl и воды (в %) в рыбе после посола в течение (минут)								
		0	60	120	180	240	300	360	420	480
В циркулирующих тузлуках . . .	Вода	80,85	78,65	70,75	67,45	65,50	64,40	62,85	61,80	61,00
	NaCl	—	5,65	9,00	10,80	12,25	13,50	14,75	15,85	16,00
Сухой посол . . .	Вода	80,85	76,00	72,50	69,80	67,55	65,80	64,20	62,80	61,70
	NaCl	—	4,80	8,25	10,15	11,25	12,05	12,85	13,70	14,50
В неподвижных тузлуках . . .	Вода	80,85	75,75	72,75	69,55	67,50	66,35	65,45	64,75	64,40
	NaCl	—	4,50	7,05	9,00	10,15	11,00	11,65	12,20	12,80

Как видно из табл. 5, количество воды в рыбе после восьмичасового посола в циркулирующих тузлуках оказалось меньше на 3,40%, чем при посоле в неподвижных тузлуках и на 0,70% меньше, чем при сухом посоле.

Весьма характерно, что после восьмичасового посола разность конечного содержания воды в кусках сома, посоленных различными способами, примерно равновелика разности конечного содержания соли. Например, конечная соленость кусков сома, посоленных в циркулирующих тузлуках, на 3,20% больше, чем посоленных в неподвижных тузлуках, но зато количество влаги соответственно меньше на 3,40%.

Кривые скорости извлечения влаги

Под кривой скорости извлечения влаги в процессе посола мы понимаем графическую зависимость между скоростью удаления влаги из рыбы $\frac{dw}{d\theta}$ и влажностью рыбы (W).

На рис. 6 приведены кривые скорости удаления влаги из кусков сома в процессе посола, полученные методом графического дифференцирования кривых влажности (рис. 5).

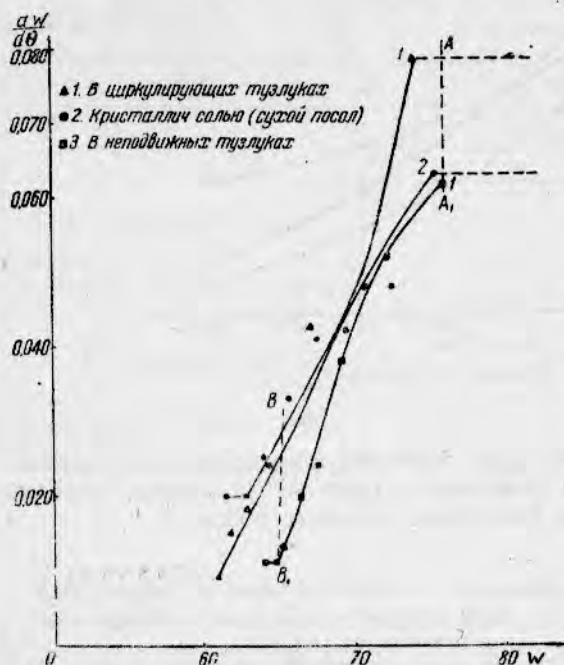


Рис. 6. Кривые скорости извлечения влаги.

Скоростью удаления влаги из рыбы мы называем количество влаги (в %, г, кг), извлеченное из рыбы за единицу времени (минута, час) в определенный период (момент) процесса посола.

Как видно из рис. 6, в начале процесса (линия AA) скорость удаления влаги из рыбы при посоле в циркулирующих тузлуках на 0,015%/мин. опережает скорость удаления влаги при посоле кристаллическою солью и на 0,013%/мин. в неподвижных тузлуках.

В конце процесса по мере увеличения солености рыбы и уменьшения содержания в ней влаги скорость извлечения влаги при всех способах посола уменьшается более чем в три-четыре раза (линия BB).

С целью сравнения в табл. 6 помещены числовые значения скорости посола и скорости удаления влаги в процессе посола при различных способах посола.

Как видно из табл. 6, числовые значения скорости посола и скорости извлечения влаги в процессе посола имеют небольшие расхождения. Таким образом, и эти данные подтверждают наш вывод о том, что нет оснований надеяться на значительное уменьшение утечек при посоле рыбы в циркулирующих тузлуках¹.

Средняя скорость извлечения влаги

Под средней скоростью извлечения влаги² мы понимаем количество влаги, извлеченной из рыбы в процессе посола в единицу времени.

¹ Наши рассуждения относятся только к посолу в насыщенных тузлуках.

² В настоящем разделе мы устанавливаем среднюю скорость изменения содержания влаги в рыбе в процессе посола, т. е. несколько упрощаем задачу.

Таблица 6

Способ посола		Продолжительность процесса посола (в мин.)							
		60	120	150	240	300	360	420	480
В циркулирующих тузлуках	$\frac{dc}{d\theta} \dots$	0,085	0,041	0,026	0,023	—	0,019	0,016	0,015
	$\frac{dW}{d\theta} \dots$	0,078	0,052	0,032	0,025	0,022	0,018	0,016	0,009
Кристаллической солью (сухой посол)	$\frac{dc}{d\theta} \dots$	0,067	0,042	0,023	0,015	—	0,014	—	0,010
	$\frac{dW}{d\theta} \dots$	0,063	0,056	0,044	0,038	0,030	0,024	0,024	0,020
В неподвижных тузлуках	$\frac{dc}{d\theta} \dots$	0,045	0,037	0,023	0,020	0,015	0,010	0,010	0,010
	$\frac{dW}{d\theta} \dots$	0,063	0,052	0,038	0,024	0,020	0,013	0,012	0,012

Значение средней скорости извлечения влаги можно определить из следующей формулы:

$$V_{\text{ср}} = \frac{W_1 - W_2}{\theta},$$

где: W_1 — количество воды в рыбе в начале процесса, в %, г, кг;

W_2 — количество воды в рыбе в конце процесса, в %, г, кг;

θ — продолжительность процесса, в (минутах, часах сутках).

В табл. 7 приведены данные, характеризующие среднюю скорость извлечения влаги при различных способах посола.

Таблица 7

Способ посола	W_1 (в %)	W_2 (в %)	$W_1 - W_2$ (в %)	θ (в час.)	$v_{\text{ср}}$ (в %/час.)
В циркулирующих тузлуках	80,84	61,00	19,84	8	2,48
Сухой посол	80,84	61,70	19,14	8	2,39
В неподвижных тузлуках	80,84	64,40	16,44	8	2,06

Из данных табл. 7 можно установить, что средняя скорость извлечения влаги в циркулирующих тузлуках на 0,09%/час. больше, чем при сухом посоле и на 0,42%/час., чем в неподвижных тузлуках. Весьма характерна разность между средней скоростью извлечения влаги и средней скоростью посола рыбы (табл. 8).



Таблица 8

Способ посола	Средняя скорость посола	Средняя скорость извлечения влаги	Разность между средней скоростью посола и средней скоростью извлечения влаги
В циркулирующих тузлуках	2,00	2,48	0,48
Сухой посол	1,80	2,39	0,59
В неподвижных тузлуках	1,50	2,06	0,56

На основании данных табл. 8 можно сделать два вывода.

Во-первых, разность между средней скоростью посола и извлечения влаги при различных способах посола имеет небольшое расхождение, что не дает основания надеяться на значительное уменьшение утечек при посоле в циркулирующих тузлуках.

Во-вторых, средняя скорость извлечения влаги пропорциональна средней скорости посола, что можно выразить следующей зависимостью:

$$v'_{\text{ср}} = K v_{\text{ср}},$$

где K — коэффициент пропорциональности, зависящий от способа посола, температуры и других факторов.

Если расчет средней скорости извлечения влаги производить, исходя из конечной (равновеликой) солёности рыбы, то разница в скоростях увеличится (табл. 9).

Таблица 9

Способ посола	Количество воды, извлеченной из рыбы при содержании соли 12,80%	Продолжительность посола (в час.)	Средняя скорость извлечения влаги (в %/час.)
В циркулирующих тузлуках .	15,95	4,54	3,59
Сухой посол	16,85	6,17	2,73
В неподвижных тузлуках . .	16,45	8,00	2,06

Из данных табл. 9 можно установить, что средняя скорость извлечения влаги при посоле кусков сома (до содержания соли 12,80%) в циркулирующих тузлуках в 1,31 раза больше, чем при сухом посоле и в 1,74 раза, чем в неподвижных тузлуках.

Значительная разница в скорости не может служить основанием к утверждению, что эта скорость может заметно повлиять на величину утечек, так как эта разница образовалась главным образом за счет неодинаковой продолжительности посола. Доказательством сказанному является количество извлеченной из рыбы влаги, которое при всех способах посола имеет близкое значение в пределах 15,95—16,85% (табл. 9).

При посоле сома в циркулирующих тузлуках, по сравнению с сухим посолом, количество извлекаемой из рыбы влаги уменьшается только в 1,05 раза.

Влияние различных способов посола на изменение веса рыбы в процессе посола

Вопрос об утечках при посоле для промышленности имеет не менее важное значение, чем скорость посола. Сторонники посола рыбы в циркулирующих тузлуках и в первую очередь Н. Т. Березин считают, что этот способ посола, по сравнению с сухим и смешанным способами посола, уменьшает утечку минимум в 1,6 раза¹. Поэтому, изучая кинетику процесса, мы сочли необходимым в программу исследований включить и этот вопрос.

Кривые веса

Под кривой веса мы понимаем графическое изображение веса рыбы в зависимости от продолжительности процесса посола. Эту зависимость можно выразить следующим образом:

$$Q = f(\theta),$$

где: Q — вес рыбы, в %, г, кг,

θ — время в минутах, часах, сутках.

На рис. 7 приведены кривые веса, характеризующие изменение веса кусков сома (в %) в процессе посола при различных способах посола. Как видно из рис. 7, кривые веса располагаются между собой на довольно близком расстоянии и в конце процесса убыль веса кусков рыбы при посоле кристаллическою солью и в циркулирующих тузлуках составляет примерно одинаковую величину (21,25—20,65 %). Потеря веса при посоле в неподвижных тузлуках меньше — 19,32 %.

С целью сравнения в табл. 10 приведены данные, характеризующие изменение количества соли, влаги в кусках сома и веса этих кусков в процессе посола различными способами.

Из данных табл. 10 видно, что при всех трех способах посола утечка в процессе посола увеличивается пропорционально количеству воды (в %), извлекаемой из рыбы. Эта закономерность наиболее последовательно выражена при посоле в тузлуках, особенно в циркулирующих. При посоле кристаллическою солью эта закономерность выражена менее отчетливо, по причине гигроскопичности соли, которая, особенно в первые часы посола, интенсивно обезвоживает поверхностные слои мяса рыбы, что, повидимому, несколько задерживает внутреннюю диффузию влаги из внутренних слоев мяса рыбы на поверхность. И только после того, как поверхность рыбы полностью покрывается тузлуком и слабеет, обезвоживающее действие кристаллической соли, несоответствие между количеством извлекаемой из рыбы влаги и потерей веса становится менее заметным (этот вопрос входит в раздел динамики посола).

Весовой баланс процесса посола

Средний вес куса сома в наших опытах составлял 50 г; исходя из этого веса, составлен весовой баланс процесса посола (табл. 11).

¹ „Рыбное хозяйство“, № 2, 1940.

Таблица 10

Способ посола	Наименование	Продолжительность посола (в мин.)								
		0	60	120	180	240	300	360	420	480
В циркулирующих тузлуках	а) количество извлеченной из рыбы влаги (в %)	0	13,20	20,10	27,40	31,35	35,45	38,00	39,05	41,05
	б) количество вошедшей в рыбу соли (в %)	0	5,65	9,0	10,80	12,25	13,50	14,75	15,85	16,00
	в) потери в весе (в %)	0	7,75	11,05	17,60	19,15	21,95	23,25	23,40	25,85
Кристаллической солью (сухой посол)	а) количество извлеченной из рыбы влаги (в %)	0	9,85	21,85	26,05	30,30	33,05	37,65	38,55	38,95
	б) количество вошедшей в рыбу соли (в %)	0	4,80	8,25	10,15	11,25	12,05	12,65	13,70	14,50
	в) потери в весе (в %)	0	4,55	13,20	16,60	19,65	21,65	25,00	24,80	24,45
В неподвижных тузлуках	а) количество извлеченной из рыбы влаги (в %)	0	10,50	15,10	23,30	28,35	33,20	33,60	35,10	36,15
	б) количество вошедшей в рыбу соли (в %)	0	4,50	7,05	9,00	10,15	11,00	11,65	12,20	12,80
	в) потери в весе (в %)	0	6,00	8,05	14,70	18,00	22,35	22,95	23,00	23,35

Способ посылки	Наименование	Продолжительность посылки (в мин.)									
		0	60	120	180	240	300	360	420	480	
В циркулирующих тузлуках	Вода (в г)	40,40	35,12	32,31	29,12	27,82	26,18	25,15	24,75	23,90	
	Плотные вещества (в г)	9,60	9,18	9,06	—	9,12	9,49	9,33	8,73	9,03	
	Соль (в г)	—	2,75	4,14	4,35	5,16	5,57	5,96	6,32	6,32	
	Всего (в г)	50,00	47,05	45,51	43,25	42,10	41,24	40,44	39,80	39,25	
Кристаллической солью (сухой посыл)	Вода (в г)	40,40	36,51	31,82	29,8	28,15	26,85	25,77	24,93	24,80	
	Плотные вещества (в г)	9,60	9,23	8,46	8,57	8,85	9,06	9,31	9,34	9,19	
	Соль (в г)	—	2,21	3,62	4,33	4,68	4,91	5,07	5,43	5,76	
	Всего (в г)	50,00	45,74	43,9	42,72	41,68	40,82	40,15	39,70	39,75	
В неподвижных тузлуках	Вода (в г)	40,40	36,17	34,17	31,05	29,36	27,09	26,99	26,22	25,92	
	Плотные вещества (в г)	9,60	9,57	9,50	9,59	—	9,25	9,46	9,34	9,14	
	Соль (в г)	—	2,24	3,31	4,01	4,41	4,49	4,80	4,94	5,14	
	Всего (в г)	50,00	47,65	46,98	44,65	43,50	40,83	41,25	40,50	40,20	

Количество плотных веществ определялось по разности.

Как видно из табл. 11, куски сома потеряли воду при восьмичасовом посоле: в циркулирующих тузлуках 16,50 г, или 40,80%, кристаллической солью 15,60 г, или 38,70%, в неподвижных тузлуках 14,48 г, или 35,80% от первоначального количества. Вышеприведенные числа согласуются с конечным содержанием соли в рыбе; тем самым еще раз доказывается справедливость утверждения, что количество извлекаемой влаги из рыбы при посоле зависит главным образом от конечной солености продукта и в значительно меньшей мере от способа посола.

Если разбить процесс посола на четыре периода по два часа в периоде, то можно установить активность процесса по периодам (табл. 12).

Как видно из данных табл. 12, наиболее интенсивно процесс посола протекает в первые два периода. За первые четыре часа посола (два периода) из рыбы извлекается влаги 75,70—78,70% от общего количества извлеченной влаги; количество проникшей в рыбу соли составляет 82,30—87,55% от общего количества соли, проникшей в рыбу; убыль в весе составляет 69,15—73,60% от общей убыли веса рыбы. Наиболее интенсивно происходит извлечение влаги при сухом посоле, особенно в первый период.

Полученные числа достаточно полно характеризуют особенность процесса посола, основанного на явлениях осмоса и диффузии. По мере протекания процесса посола разность осмотического давления растворов соли, окружающих рыбу и находящихся в клеточном соке мяса рыбы, уменьшается, что заметно отражается на интенсивности процесса.

Кривые скорости убыли веса

Под кривой скорости убыли веса в процессе посола мы понимаем зависимость между скоростью убыли веса рыбы $\frac{dQ}{dt}$ и весом рыб (Q).

Скоростью убыли веса в процессе посола мы называем уменьшение веса рыбы (% , г, кг) за единицу времени (минута, час) в определенный период (момент) процесса посола.

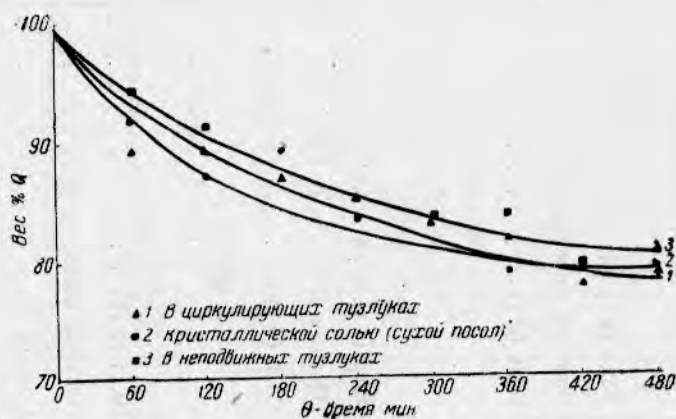


Рис. 7. Кривые веса.

На рис. 8 приводятся кривые скорости убыли веса кусков сома в процессе посола, полученные методом графического дифференцирования кривых веса (рис. 7). Как видно из рис. 8, в начале процесса (линия AA) скорость убыли веса рыбы при посоле в циркулирующих тузлуках и кристаллической солью имеет небольшие расхождения (соответ-

Таблица 12

Способ посола	Наименование	Периоды процесса посола								Всего	
		первый		второй		третий		четвертый			
		г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
В циркулирующих тузлуках	1. Количество извлеченной из рыбы влаги	8,00	49,00	4,49	27,23	2,67	16,25	1,25	7,52	16,50	100,0
	2. Количество проникшей в рыбу соли	4,14	66,49	1,02	16,15	0,80	12,65	0,36	4,71	6,32	100,0
	3. Убыль в весе	4,49	38,25	3,41	28,90	1,66	14,15	1,19	18,60	11,75	100,0
Кристаллической солью (сухой посол)	1. Количество извлеченной из рыбы влаги	8,58	55,15	3,67	23,55	2,38	15,25	0,97	6,05	15,60	100,0
	2. Количество проникшей в рыбу соли	3,62	63,90	1,06	18,40	0,39	6,78	0,69	10,92	5,76	100,0
	3. Убыль в весе	6,01	53,55	2,22	19,75	1,53	13,65	0,40	13,05	11,25	100,0
В неподвижных тузлуках	1. Количество извлеченной из рыбы влаги	6,23	42,15	4,81	33,15	2,27	15,70	1,07	9,01	14,48	100,0
	2. Количество проникшей в рыбу соли	3,31	64,20	1,10	21,35	0,39	7,95	0,34	6,45	5,14	100,0
	3. Убыль в весе	3,02	38,15	3,48	35,55	2,25	23,05	1,05	3,25	9,80	100,0

ственно 0,083%/мин. и 0,091%/мин.), в неподвижных тузлуках значительно меньше — 0,062%/мин.

В середине процесса скорость убыли веса во всех случаях имеет близкое значение, затем, это равновесие между количеством соли, поступающей в рыбу, и количеством воды, извлекаемой из рыбы, нарушается и скорость убыли веса к концу процесса быстро уменьшается, достигая во всех трех случаях небольшой величины (0,003—0,008%/мин.).

С целью сравнения в табл. 13 помещены числовые значения скорости посола ($\frac{dC}{d\theta}$), скорости удаления влаги $\frac{dW}{d\theta}$ и скорости убыли веса ($\frac{dQ}{d\theta}$) в процессе посола различными способами.

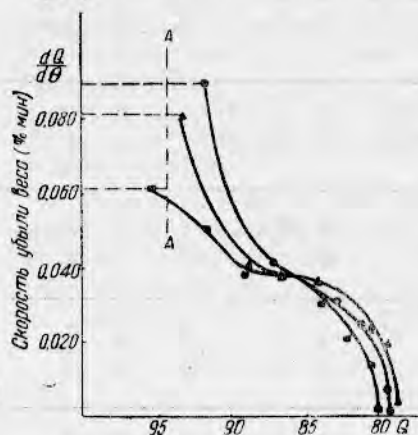


Рис. 8. Кривые скорости изменения веса рыбы:

1 — в циркулирующих тузлуках; 2 — кристаллической солью (сухой посол); 3 — в неподвижных тузлуках.

Сравнивая приведенные в табл. 13 данные, можно обнаружить ту же закономерность, которая была нами уже отмечена, а именно уменьшение интенсивности процесса посола по мере протекания процесса. Весьма характерно, что только в первые 60 минут скорости посола и извлечения влаги при посоле в циркулирующих тузлуках и кристаллической солью значительно больше, чем при посоле в неподвижных тузлуках, а затем значение скорости при всех способах посола фактически одинаково. Таким образом, можно предполагать, что пограничный слой тузлука оказывает влияние на процесс посола только в начале и весьма непродолжительное время, а затем этот фактор уже не имеет существенного влияния.

Средняя скорость убыли веса

Под средней скоростью убыли веса мы понимаем убыль веса в процессе посола за единицу времени.

Среднюю скорость убыли веса при посоле можно определить из следующей формулы:

$$V_{\text{ср}} = \frac{Q_1 - Q_2}{\theta},$$

где: Q_1 — вес рыбы в начале процесса, в %, г, кг;

Q_2 — вес рыбы в конце процесса, в %, г, кг;

θ — продолжительность процесса, в минутах, часах, сутках.

В табл. 14 приводятся данные, характеризующие среднюю скорость потери веса кусков сома в течение восьмичасового посола различными способами.

Как видно из данных табл. 14, средняя скорость убыли веса рыбы за одинаковый промежуток времени при посоле в циркулирующих тузлуках на 4,80% больше, чем при сухом посоле, и на 9%, чем в неподвижных тузлуках. Эта разница в скорости значительно увеличивается, если расчет средней скорости производить с учетом конечной солености рыбы. В этом случае необходимо учитывать конечную соленость кусков

Способ посылки		Продолжительность процесса посылки (в мин.)								
		0	60	120	180	240	300	360	420	480
В циркулирующих туз- луках	$\frac{dC}{d\theta}$	0,000	0,085	0,041	0,026	0,023	—	0,019	0,016	0,013
	$\frac{dW}{d\theta}$	0,000	0,078	0,052	0,032	0,025	0,022	0,018	0,016	0,009
	$\frac{dQ}{d\theta}$	0,000	0,083	0,043	0,038	0,037	—	0,027	0,020	0,007
Кристаллической солью (сухой посыл)	$\frac{dC}{d\theta}$	0,000	0,077	0,042	0,023	0,015	—	0,014	—	0,011
	$\frac{dW}{d\theta}$	0,000	0,063	0,056	0,044	0,037	0,030	0,024	0,024	0,020
	$\frac{dQ}{d\theta}$	0,000	0,091	0,043	0,037	0,031	0,025	0,022	0,018	0,003
В неподвижных тузлу- ках	$\frac{dC}{d\theta}$	0,000	0,045	0,037	0,023	0,020	0,015	0,010	0,010	0,010
	$\frac{dW}{d\theta}$	0,000	0,063	0,052	0,038	0,024	0,020	0,013	0,012	0,012
	$\frac{dQ}{d\theta}$	0,000	0,062	0,055	0,039	0,039	0,028	0,021	0,015	0,005

Таблица 14*

Способ посола	Q_1 (в г)	Q_2 (в г)	$Q_1 - Q_2$ (в г)	θ (в час.)	$v''_{\text{ср}}$ (в г/час)
В циркулирующих тузлуках	50,00	39,25	10,75	8	1,34
Сухой посол	50,00	39,75	10,25	8	1,28
В неподвижных тузлуках	50,00	40,40	9,80	8	1,23

сома, посоленных в неподвижных тузлуках, так как при этом способе посола соленость рыбы была наименьшей (табл. 1).

В табл. 15 приводятся данные, характеризующие среднюю скорость убыли веса за промежуток времени, необходимый для достижения солености кусков сома в 12,80% при различных способах посола.

Таблица 15

Способ посола	Q_1 (в г)	Q_2 (в г)	$Q_1 - Q_2$ (в г)	θ (в час)	$v''_{\text{ср}}$ (в г/час)
В циркулирующих тузлуках	50,00	41,65	8,35	4,44	1,88
Сухой посол	50,00	40,24	9,76	5,87	1,66
В неподвижных тузлуках	50,00	40,20	9,80	8,00	1,23

Из данных табл. 15 можно установить, что средняя скорость убыли веса кусков сома, посоленных до содержания соли 12,80%, при посоле в циркулирующих тузлуках в 1,13 раза больше, чем при сухом посоле, и в 1,44 раза, чем в неподвижных тузлуках.

Выводы

1. Введением показателя «скорость посола» достигается возможность проследить за интенсивностью процессов посола и установить влияние на скорость посола разности осмотических давлений растворов соли, окружающего рыбу и находящегося в тканях рыбы.

2. Резкое изменение направления кривых в середине процесса при всех способах посола дает основание предполагать о наличии критических точек в процессе посола.

3. Посол в циркулирующих тузлуках, по сравнению с распространенным в промышленности сухим посолом, незначительно увеличивает скорость посола. Как показали лабораторные исследования (посол кусков сома) средняя скорость посола в циркулирующих тузлуках, по сравнению с сухим посолом, увеличивается максимум в 1,32 раза, а не в 6—7 раз, как утверждает Березин Н. Т.

4. По достижении одинаковой солености в кусках сома (12,80%) количество извлеченной из рыбы влаги при всех способах посола имеет близкое значение и колеблется в пределах 15,95—16,85%.

* Данные для расчета взяты из табл. 11.

При посоле сома в циркулирующих тузлуках, по сравнению с сухим посолом, можно рассчитывать на уменьшение количества извлекаемой влаги только в 1,05 раза. Поэтому нет оснований рассчитывать, что посол рыбы в циркулирующих насыщенных тузлуках может решить проблему увеличения выхода соленой продукции.

5. Скорость извлечения влаги из рыбы при существующих способах посола пропорциональна скорости посола. Это правило справедливо для случая, когда в течение всего процесса посола рыба находится в насыщенном растворе соли.

6. Наши лабораторные исследования не подтвердили выводов сторонников посола рыбы в циркулирующих тузлуках, что применением этого способа посола можно значительно повысить выход готовой продукции. При посоле сома (до содержания соли 12,80%) в циркулирующих тузлуках, по сравнению с распространенным в промышленности сухим посолом, можно уменьшить утечку максимум в 1,17 раза.

7. Если процесс посола расчленить, например, на четыре периода одинаковой продолжительности, то можно установить, что наиболее интенсивно он протекает в первые два периода. Так, при всех способах посола сома за первые два периода (первые четыре часа) посола из рыбы извлекается влаги 75,70—78,70% от общего количества извлеченной влаги, количество проникшей в рыбу соли составляет 82,30—87,55% от общего количества соли, проникшей в рыбу, убыль в весе составляет 69,15—73,60% от общей убыли веса рыбы.

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ПРИРОДЕ И ПРИЧИНАХ ПОЯВЛЕНИЯ БЕЛОГО НАЛЕТА В РЫБНЫХ ПРЕСЕРВАХ

Кандидат технических наук И. Я. Клейменов
и мл. научный сотрудник Л. Н. Егорова
Лаборатория химического консервирования ВНИРО

Введение

При длительном хранении пряной или соленой кильки, тюльки, хамсы, салаки, а также маринованной сельди и другой рыбы на их поверхности появляются белые образования в виде точек, хлопьев, тонких пластинок и налетов.

В стандарте 3945—47 на пресервы из указанной рыбы такие образования объединены под названием «белые хлопья».

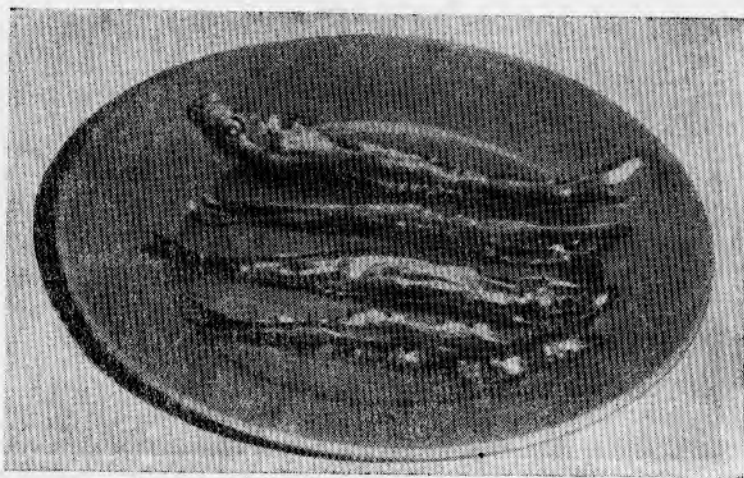


Рис. 1. Килька с белым налетом.

Характерно, что возникновение этих образований, которые мы в дальнейшем будем называть «белым налетом», отмечается только в созревшей или уже перезревшей рыбе. В практике рыбной промышленности, в особенности в килечном производстве, их появление всегда считается признаком начала созревания мяса соленой, пряной или маринованной рыбы.

Небольшое количество белого налета на рыбе не ухудшает ее качества (если рыба не имеет признаков порчи), а, наоборот, рыба с таким налетом всегда оказывается высокого вкусового достоинства.

Однако из-за внешнего сходства белого налета с плесенью (рис. 1) потребитель иногда ставит под сомнение пищевые достоинства рыбы, на

поверхности которой имеется налет хотя бы и в незначительном количестве.

Существуют различные мнения о природе белого налета. Одни считают, что это белки и продукты их расщепления до аминокислот; другие полагают, что белые образования на рыбе содержат главным образом липоидные вещества. Некоторые же по расположению налета на рыбе отдельными точками в виде колоний делают предположение о его бактериальной природе.

Задача настоящей работы состояла в том, чтобы расширить наши представления о природе белого налета и, насколько возможно, выяснить причины его появления на рыбе.

Исследования проводились по следующим разделам.

1. Химическая характеристика разных рыбных пресервов с белым налетом.

2. Опытное хранение пряхой кильки для выяснения влияния температуры и длительности хранения на степень образования белого налета на рыбе.

3. Определение растворимости кристаллического тирозина в растворах поваренной соли.

4. Микроскопическое и химическое исследование белого налета.

В выполнении химических анализов пресервов с белым налетом принимала участие ст. лаборант М. К. Косинова.

Химическая характеристика рыбных пресервов с белым налетом

Для того чтобы помимо органолептических признаков, иметь более объективное представление о качестве пресервов, в которых на рыбе появились белые образования разной интенсивности, производился химический анализ мяса рыбы и заливки в следующих пресервах:

1. Салака, филе в горчичном соусе (в жестяной банке). Этот пресерв хранился 10 месяцев при 6° и 6 месяцев — при 15°. Белый налет занимал около 50% всей поверхности рыбного филе и, кроме того, он был на кусочках лука и моркови, а также в соусе в виде белых хлопьев.

2. Салака пряная (в жестяной банке). Пресерв хранился в течение 4 месяцев при 0° и 2 месяцев при 15°. После 5 месяцев хранения в банках образовался бомбаж. На рыбе в момент анализа (по окончании хранения) оказалось много белых точек.

3. Килька каспийская (в стеклянной банке). Хранилась 3 месяца в неохлажденном складском помещении. Время приготовления ее неизвестно. На поверхности рыбок заметно большое количество белых точек.

4. Сельдь каспийская маринованная, ломтики и филе (в жестяных банках). Сельдь приготовлена в 1948 г., анализировалась в июне 1949 г. На поверхности рыбы имеются белые плоские «глыбки», а также белый налет на ломтиках овощей (рис. 2).

Во всех указанных пресервах в мясе и заливке определялось содержание влаги, жира, соли, общего азота, азота экстрактивного, азота аминокислот, а также рН и титруемая кислотность. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что пресервы были вполне созревшие и даже перезревшие, на что, кроме органолептической оценки, особенно указывает

содержание экстрактивного азота в мясе рыбы, достигавшее 34—48% общего азота.

Все указанные пресервы хранились или очень длительное время, или при повышенной температуре, что и явилось результатом столь глубокого распада белков мяса рыбы.

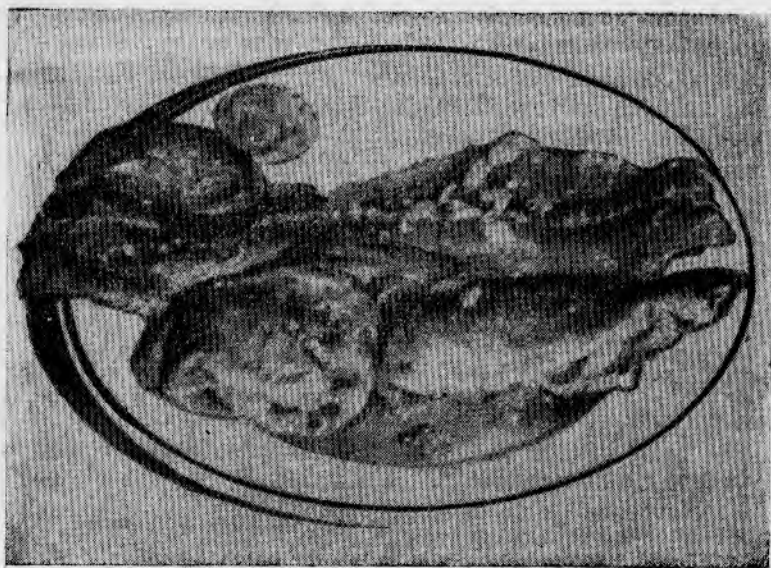


Рис. 2. Сельдь филе с белым налетом.

Наблюдение за созреванием балтийской кильки и появлением на ней белого налета

Для выяснения влияния температуры на созревание рыбы и появление на ней белого налета было проведено два опыта по хранению таллинской и рижской кильки. Пресервы хранились при разной температуре.

Опыт первый. Килька весеннего улова приготовлена 9 и 23 июня 1949 г. на Таллинском рыбокомбинате, где вследствие ремонта холодильника хранилась до отправки в Москву при 18—20°. Получена нами 5 июля, т. е. через 12 и 26 дней с момента приготовления. Килька, приготовленная 9 июня, оказалась покрытой белыми точками, а приготовленная 23 июня имела чистую поверхность, без признаков белого налета.

Оба образца кильки были вполне созревшие, с хорошим букетом, нормальной солености, мясо легко отделялось от костей. В образце приготовления 9 июня консистенция мяса была более нежной, чем в другом образце.

Уместно отметить, что, по наблюдениям работников Таллинского рыбокомбината, килька во время хранения ее при температуре около 15° обычно созревает и покрывается белым налетом уже через 10—20 дней; при температуре около 20° — даже на 10-й день, в то время как при нормальном хранении при температуре (от 0 до —5°) белый налет на кильке появляется лишь через два-три месяца.

В табл. 2 приводятся результаты химического анализа кильки. Анализ производили тотчас же по получении образцов и через один и два месяца хранения их при температуре около 0°.

Химический состав пресервов, имеющих белый налет

Наименование определений	Салака, филе в гор- чинном соусе		Салака приная		Килька каспийская		Сельдь каспийская маринованная			
	мясо	заливка	мясо	заливка	мясо	заливка	ломтики		филе	
							мясо	заливка	мясо	заливка
Блага	65,25	—	64,97	74,88	66,35	—	64,39	76,46	61,10	71,75
Жиры	5,14	—	9,22	4,28	5,86	—	7,08	1,00	10,21	—
Соль	10,12	14,45	8,27	9,75	10,69	15,95	8,90	13,18	7,63	9,59
Азот общий	2,47	1,60	2,34	1,87	2,26	1,59	2,91	1,84	2,98	1,48
Белок (N·6,25) в %	15,44	10,00	14,63	11,69	14,13	9,94	18,19	11,50	18,63	9,25
Азот экстрактивный в мг на 100 г	890	1008	937	1112	1052	1207	1209	578	1029	1209
Азот экстрактивный в % к обще- му N	36,03	60,00	40,00	59,46	48,54	75,96	41,58	79,39	34,53	18,70
Азот аминокислот в мг на 100 г	372	532	536	581	478	558	609	511	447	711
Азот аминокислот в % к обще- му N	15,07	33,25	22,90	31,00	37,33	35,09	20,90	27,81	14,99	48,10
pH	4,96	4,98	5,00	5,10	5,98	6,04	5,33	5,10	5,33	4,90
Кислотность в % (в пересчете на уксусную кислоту)	0,95	1,14	1,37	1,10	0,63	0,63	1,27	1,77	1,52	2,02
Наличие белого налета	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть
Качество рыбы (органолептические признаки)	Плохое, раз- мягченная кон- систенция, по- вышенная кис- лотность	—	—	—	Перезревшая, с неприятным вкусом	—	—	—	—	—

Таблица 2

Наименование определений	Дата приготовления 23 июля 1949 г.		Дата приготовления 9 июня 1949 г.	
	мясо	заливка	мясо	заливка
Влага	68,37	78,98	65,48	75,34
Жир	6,61	1,26	8,57	3,08
Соль	10,06	12,72	9,83	13,87
Азот общий	2,25	1,34	2,38	1,82
Белок (N·6,25)	14,06	8,38	14,88	11,38
Азот экстрактивный в мг на 100 г	904,6	960,0	1200,0	1477,0
Азот экстрактивный в % от об- щего азота	40,17	71,64	50,42	81,15
Азот аминокислот в мг на 100 г	332,3	415,3	461,5	507,6
Азот аминокислот в % от обще- го азота	14,75	30,60	19,32	28,02
pH	5,65	5,52	5,57	5,41
Кислотность	0,25	0,63	0,50	1,26
Наличие белого налета	Нет	Нет	Есть	Есть

После месячного хранения на поверхности килек, заготовленных 23 июня, также появились в небольшом количестве мелкие белые точки.

Результаты анализа кильки при хранении в течение одного и двух месяцев при температуре около 0° приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что в мясе кильки, хранившейся при температуре около 18—20° (1—1½ недели), содержание экстрактивного азота составляло уже 40—50% (от общего азота). В дальнейшем, при хранении кильки при 0° процессы распада белка, если судить о них по содержанию экстрактивного азота, замедлились (см. табл. 3).

Опыт второй. Этот опыт, в отличие от первого, заключался в том, чтобы детально проследить за изменениями качества балтийской (таллинской и рижской) кильки и образованием белого налета с момента приготовления ее и во время хранения при различной температуре.

Килька таллинская осенняя была приготовлена 25—26 ноября 1949 г., в жестяных банках с добавлением соли, сахара и пряностей. Кроме того, в каждую банку вводилось 3,3 мг 10%-ного раствора бензойнокислого натрия.

Через шесть дней после приготовления килька оказалась вполне доброкачественной, но несозревшей. Вкус ее мяса был сыроватым, от костей оно не отделялось, позвоночник был твердым.

Килька рижская осенняя была приготовлена 27 ноября 1949 г. в жестяных банках. Посолена смесью пряностей с сахаром и солью. Сначала килька хранилась в течение пяти дней при температуре 10—12°, а затем находилась в пути и через десять дней после приготовления она была еще сырой, несозревшей. Ниже приводятся результаты анализа свежей таллинской и рижской кильки, из которой были приготовлены пресервы.

Через две недели после приготовления одна часть банок с кильками была поставлена на хранение при $\pm 2^\circ$, а другая — при 10°. Хранение продолжалось четыре месяца.

Наименование определений	Приготовлена 23 июня				Приготовлена 9 июня			
	хранение 1 месяц		хранение 2 месяца		хранение 1 месяц		хранение 2 месяца	
	мясо	заливка	мясо	заливка	мясо	заливка	мясо	заливка
Влага	67,87	77,76	68,43	78,45	65,67	76,95	68,60	76,33
Жир	7,36	0,84	7,11	0,22	8,87	0,98	7,08	1,46
Соль	9,25	12,28	9,25	11,79	9,83	14,45	9,59	13,99
Азот общий	2,49	1,63	2,39	1,76	2,43	1,68	2,36	1,82
Белок (N.6,25)	15,56	10,19	14,94	10,94	15,19	10,50	14,75	11,38
Азот экстрактивный в мг на 100 г	1065,2	1222,5	1005,3	1205,4	1185,7	1287,6	1135,6	1275,2
Азот экстрактивный в % от общего азота	42,77	75,0	42,05	68,88	48,79	76,64	48,09	70,05
Азот аминокислот в мг на 100 г	702,6	827,5	569,7	709,3	780,7	874,3	720,5	776,3
Азот аминокислот в % от общего азота	28,19	50,76	23,83	40,28	32,12	52,04	30,52	42,63
pH	5,90	5,85	5,75	5,64	5,60	5,63	5,85	5,77
Кислотность в %	0,50	0,70	0,51	0,77	0,70	—	0,77	0,90
Наличие белого налета	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть

Таблица 4

Исследуемый объект	Содержание (в %)				
	влага	жир	азот	белок (N·6,25)	зола
Килька таллинская	71,68	11,39	2,59	16,19	1,17
Килька рижская	72,06	12,69	2,39	14,94	1,14

Периодически во время хранения в кильке производились следующие химические определения: общий анализ (влага, жир, азот общий, соль), показатели созревания (азот экстрактивный и азот аминокислот), а также титруемая кислотность и активная реакция среды (рН). Кроме того, велись наблюдения за образованием белого налета на рыбе, за количеством тирозина, перешедшего из рыбы в тузлук, а также производилась органолептическая оценка качества кильки.

Результаты общего химического анализа кильки приводятся в табл. 5, другие химические показатели даны в табл. 6.

В результате произведенных анализов и наблюдений выяснено следующее.

Начало образования белого налета на таллинской кильке было замечено при температуре 10° через три месяца хранения, на рижской кильке — только через четыре месяца.

При хранении же при $\pm 2^{\circ}$ даже после четырех месяцев хранения ни на таллинской, ни на рижской кильке налета не было обнаружено.

К моменту образования белого налета содержание экстрактивного азота в мясе таллинской кильки через 90 дней хранения достигло 53,33% и азота аминокислот 47,73% (от общего азота), а в мясе рижской через 120 дней хранения — азота экстрактивного 42,38% и азота аминокислот 38,66% (от общего азота). В той и другой кильке к моменту образования белого налета экстрактивный азот в мясе рыбы на 90% состоял из аминокислот. Тогда как в мясе кильки до момента образования белого налета азот аминокислот по отношению к экстрактивному составлял в таллинской 53% и в рижской — 46,3%.

О процессе распада белков, происходящем при хранении кильки в различных температурных условиях, можно судить также и по анализу тузлуков, приведенному в табл. 7.

Из таблицы видно, что плотный остаток в тузлуках, состоящий из соли, жира и азотистых веществ (пряности тщательно удалялись, в тузлуке могли остаться только очень мелкие их частицы), изменяется при хранении кильки при разной температуре не одинаково, а именно: содержание плотного остатка в тузлуках кильки, хранившейся при 10° , доходит до 29,7%, причем содержание жира, переходящего в тузлук из кильки, через 4 месяца достигло 7—9,9%; при $\pm 2^{\circ}$ за тот же период хранения содержание плотного остатка составляло 22,5—24,5%, а количество жира — 2,4—4%.

Количество общего азота к концу хранения (четыре месяца при 10°) в тузлуке таллинской кильки достигло 1,77%, а при $\pm 2^{\circ}$ — 1,53%.

В тузлуке рижской кильки при хранении ее при 10° общий азот составлял 1,45% (после трех месяцев хранения) и такое же содержание общего азота оказалось в тузлуке кильки, хранившейся при $\pm 2^{\circ}$ (после четырех месяцев хранения).

Изменение химического состава мяса кильки при хранении (в %)

Наименование определений	Таллинская (хранение в днях)					Рижская (хранение в днях)				
	Таллинская (хранение в днях)					Рижская (хранение в днях)				
	15	30	45	90	120	15	30	45	90	120
Хранение при температуре +10°										
Влага	61,74	64,13	62,24	62,15	62,45	63,44	62,60	64,65	64,17	63,06
Жир	12,00	10,74	11,50	13,31	12,13	12,21	14,38	11,41	12,43	13,66
Азот	2,60	2,36	2,49	2,16	2,51	2,35	2,25	2,45	2,20	2,26
Белок	16,25	14,75	15,56	13,50	15,69	14,70	14,06	15,31	13,75	14,13
Соль	9,64	9,21	9,71	10,14	10,38	8,80	8,55	8,55	8,73	9,67
Хранение при температуре ±2°										
Влага	61,74	—	62,74	12,57	62,45	63,44	—	62,99	64,91	65,35
Жир	12,00	—	11,31	12,56	12,13	12,21	—	12,70	12,32	12,10
Азот	2,60	—	2,34	2,60	2,51	2,35	—	2,31	2,23	2,49
Белок	16,25	—	14,63	16,25	15,69	14,70	—	14,44	13,94	15,56
Соль	9,64	—	9,94	9,90	10,38	8,80	—	9,02	9,43	8,02

Изменение химического состава мяса кильки при хранении

Наименование определений	Таллинская (хранение в днях)					Рижская (хранение в днях)				
	Таллинская (хранение в днях)					Рижская (хранение в днях)				
	14	30	45	90	120	14	30	45	90	120

Хранение при температуре 10°										
Азот экстрактивный в мг на 100 г	461,4	644,0	682,5	917,2	958,0	576,8	759,4	913,2	1153,3	1320
Азот экстрактивный в % от общего азота	19,63	28,62	27,85	41,69	42,38	22,10	32,17	36,67	53,33	62,85
Азот аминокислот в мг на 100 г	245,1	299,4	274,6	—	873,8	252,3	305,0	427,2	1031,3	927,9
Азот аминокислот в % от общего азота	10,42	13,3	11,20	—	38,66	9,70	13,34	17,17	47,73	36,96
pH	6,05	5,71	5,87	5,85	5,73	6,05	5,75	5,75	6,00	5,85
Кислотность	0,44	0,38	0,31	0,29	0,34	0,48	0,36	0,36	0,36	0,36
Тиروزин в тузлуке в мг на 100 г	200	175	275	338	263	215	225	390	300	300
Наличие белого налета	Нет	Нет	Нет	Нет	Есть	Нет	Нет	Нет	Есть	Есть

Хранение при температуре ±2°										
Азот экстрактивный в мг на 100 г	576,8	—	677,7	926,3	1134,0	461,4	—	490,2	685,0	1094
Азот экстрактивный в % от общего азота	22,10	—	28,96	35,62	42,65	19,63	—	21,22	30,74	43,93
Азот аминокислот в мг на 100 г	252,3	—	277,1	491,2	618,6	245,1	—	177,5	491,2	665,0
Азот аминокислот в % от общего азота	9,70	—	11,84	18,89	23,25	10,42	—	7,68	22,02	26,74
pH	6,05	—	6,05	6,10	6,03	6,05	—	6,00	6,13	6,14
Кислотность в %	0,48	—	0,29	0,36	0,36	0,44	—	0,24	0,29	0,29
Тиروزин в тузлуке в мг на 100 г	215	—	250	275	263	200	—	200	213	250
Наличие белого налета	Нет	—	Нет	Нет	Нет	Нет	—	Нет	Нет	Нет

Изменения химического состава тузлуков при хранении

Наименование определений	Талтинская килька (хранение в днях)					Рижская килька (хранение в днях)				
	Талтинская килька (хранение в днях)					Рижская килька (хранение в днях)				
	15	30	45	90	120	15	30	45	90	120
Хранение при температуре 10°										
Плотный остаток в %	20,32	21,84	22,59	24,48	29,70	18,48	23,65	20,45	23,37	29,69
Соль в %	13,41	12,25	12,74	11,91	11,29	11,10	10,40	11,81	12,87	10,51
Азот общий в %	0,98	1,28	1,40	1,77	1,71	0,96	1,15	1,29	1,45	1,40
Азот экстрактивный в мг на 100 г	640,8	845,9	1003,3	1284,0	1391,0	612,3	759,4	807,5	985,3	1038,0
Азот экстрактивный в % к общему азоту	65,38	66,03	72,10	75,54	81,34	63,78	66,03	62,60	67,95	74,14
Азот аминокислот в мг на 100 г	246,4	382,6	527	835,5	1000,5	196,3	349,3	349,5	807,2	958,8
Азот аминокислот в % к общему азоту	25,14	23,9	37,64	50,82	58,47	20,44	30,37	27,10	55,66	68,48
Кислотность в %	0,48	0,43	0,75	0,29	0,37	0,44	0,38	0,63	0,36	0,40
Тирозин в мг на 100 г	215	225	390	300	300	200	175	275	338	263
Наличие белого налета	Нет	Нет	Нет	Есть	Есть	Нет	Нет	Нет	Нет	Есть
Хранение при температуре ±2°										
Плотный остаток в %	20,32	—	21,58	21,28	24,59	18,48	—	21,08	20,72	22,56
Соль в %	13,41	—	12,84	11,85	11,29	11,10	—	11,56	11,39	9,58
Азот общий в %	0,98	—	1,27	1,53	1,53	0,96	—	1,13	1,27	1,47
Азот экстрактивный в мг на 100 г	640,8	—	749,8	1026,1	1218,0	612,3	—	567,1	758,3	1038,0
Азот экстрактивный в % к общему азоту	65,38	—	59,03	67,05	79,60	63,78	—	50,18	59,70	70,61
Азот аминокислот в мг на 100 г	246,4	—	316,2	491,9	634,0	196,3	—	263,5	491,9	665,0
Азот аминокислот в % к общему азоту	25,14	—	24,84	32,21	41,44	20,44	—	23,32	38,73	45,24
Кислотность в %	0,48	—	0,75	0,36	0,40	0,44	—	0,63	0,21	0,36
Тирозин в мг на 100 г	215	—	260	275	263	200	—	200	213	250
Наличие белого налета	Нет	—	Нет	Нет	Нет	Нет	—	Нет	Нет	Нет

Если же из общего количества плотного остатка вычесть содержание соли и жира, то обнаруживается довольно равномерное увеличение азотосодержащих веществ в тузлуке, доходящее к четвертому месяцу хранения при 10° в таллинской кильке до 11,4%, в рижской 9,3%, при $\pm 2^{\circ}$ в таллинской — до 10,9%, в рижской 9%. Кривые нарастания азотистых веществ в тузлуке даны на рис. 3 и 4.



Рис. 3. Увеличение количества азотистых веществ в плотном остатке тузлука во время хранения.

Интересно отметить, что количество экстрактивного азота в тузлуке кильки, хранившейся при 10° , к моменту появления белого налета составляло 1320 мг в таллинской и 958 мг в рижской.

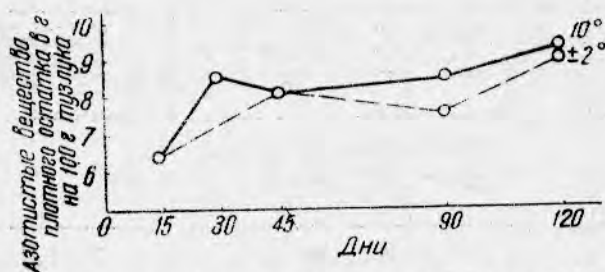


Рис. 4. Увеличение количества азотистых веществ в плотном остатке тузлука.

В тузлуке кильки, хранившейся при $\pm 2^{\circ}$, при том же примерно количестве экстрактивного азота белого налета на рыбе не появлялось.

Это указывает на то, что при разной температуре процесс перехода экстрактивных веществ в тузлук при одинаковом количестве различается качественно. Можно предположить, что при низкой температуре в тузлук переходят наиболее растворимые вещества, которые не выпадают в кристаллической форме, как, например, выпадает тирозин.

Количество тирозина в тузлуках таллинской кильки, хранившейся при $\pm 2^{\circ}$, достигало максимально 275 мг, а хранившейся при 10° — 390 мг на 100 г тузлука.

Аналогичное явление наблюдается и в тузлуках рижской кильки, хотя абсолютное содержание тирозина в них меньше, чем в тузлуке таллинской кильки, а именно 250 мг (хранение при $\pm 2^{\circ}$) и 338 мг (хранение при 10°).

Максимальное содержание тирозина было в тузлуках как той, так и другой кильки перед выпадением его в виде белого налета. Затем, после появления белого налета в таллинской кильке через три месяца,

а в рижской через четыре месяца (хранение при 10°) количество тирозина падает:

в тузлуке таллинской кильки с 390 до 300 мг
в тузлуке рижской кильки » 338 » 263 »

Судя по этому, можно считать, что дойдя до определенной максимальной концентрации при данной температуре и солености тузлука, тирозин выпадает и осаждается на поверхности рыбы. Несомненно, что происходит пересыщение тузлука и другими аминокислотами, также выпадающими из раствора, но установить это мы не имели возможности по разным причинам.

Определение растворимости кристаллического тирозина в растворах поваренной соли

Из предыдущего видно, что образование белого налета на кильке можно объяснить растворением некоторых азотистых соединений, переходящих из рыбы в тузлук, и затем кристаллизацией их.

В исследованных тузлуках и в белом налете на кильке был обнаружен в большом количестве тирозин. Поэтому мы считали необходимым определить его растворимость в растворах поваренной соли, чтобы иметь некоторое представление о том, какое количество тирозина может удержаться растворенным в тузлуке. В литературе таких данных не имеется.

Для исследования был взят кристаллический тирозин (лаборатории белка ВАСХНИЛ), который добавлялся в количестве 1% (избыток) к растворам поваренной соли крепостью от 0 до 10%.

Растворимость определялась при комнатной температуре. Для лучшего растворения тирозин в солевых растворах оставлялся на сутки, после чего избыток кристаллического тирозина отфильтровывался и в фильтрате определялся растворенный тирозин.

Полученные растворы тирозина окрашивались реактивом Фолин-Дениса и колориметрировались на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром (100% пропускания при λ 650 мμ).

Испытуемые растворы сравнивались со шкалой стандартных растворов тирозина. При колориметрировании были получены следующие результаты.



Рис. 5. Растворимость тирозина в растворах поваренной соли.

Таблица 8

Концентрация соли в растворе (в %)	Количество растворившегося тирозина в мг на 100 г раствора
0	340
2	300
4	300
6	280
8	264
10	260

Приведенные цифры показывают, что растворимость тирозина в растворах, содержащих от 0 до 10% соли, с повышением концентраций соли понижается (рис. 5).

Микроскопическое исследование белого налета

Вещество белого налета, тщательно собранное с поверхности кильки, маринованной сельди и салаки, рассматривалось под микроскопом при увеличении в 300 раз.

При рассмотрении налета в нем были обнаружены кристаллы различной формы, а также в виде игл, прочно соединенных между собой пучками в разных направлениях.

Формы этих кристаллов, обнаруженные в белом налете, изображены на рис. 6, 7, 8, 9 и 10.

Для сопоставления их со строением тирозина последний был также рассмотрен под микроскопом. Кристаллический тирозин в одном образце имел строение, показанное на рис. 11, а в образце производства ВАСХНИЛ — на рис. 12.

Известно, что тирозин кристаллизуется в виде цилиндрических палочек разной длины и толщины (рис. 13а), а также образует характерные друзы кристаллов в виде отдельных или соединенных между собой пучков — метелочек, как показано на рис. 13б [2].

Кристаллические образования в белом налете, изображенные на рис. 6 (белый налет на сельди), по форме весьма сходны с друзами кристаллов тирозина на рис. 13.

На рис. 7, в поле зрения микроскопа, видно большое количество кристаллов в виде отдельно разбросанных веретенцев, отличных по своей форме от кристаллов тирозина.

Кристаллы, изображенные на рис. 8 и 9, очень похожи на кристаллы гипоксантина (пуринового основания), являющегося продуктом распада нуклеопротеидов [2].

Кроме описанных выше форм кристаллов, обнаруженных в поле зрения микроскопа, были найдены более короткие и более тонкие палочки и точки, изображенные на рис. 5, сходные по строению с кристаллами триптофана, фенилаланина, лейцина, валина [2].

Окрашивание препаратов белого налета спиртовым раствором судана III, с целью обнаружить жировые вещества, не дало ясного представления о наличии в них жира, который был найден, как увидим далее, химическим определением в значительном количестве.

Но зато окраска суданом III показала, что описанные выше различные формы кристаллов окрашиваются по-разному, что подтверждает наше предположение, что мы имеем дело с разными химическими веществами. Кристаллы, изображенные на рис. 6 и 7, окрашивались в желтовато-оранжевый цвет; крестовидные и сравнительно толстые и короткие палочки окрашивались в темнокрасный. Кристаллы тирозина окрашивались в бледножелтый цвет.

Из сказанного ясно, что в белом налете помимо кристаллов тирозина имеются кристаллы других, по видимому белкового происхождения, веществ, химическую природу которых мы не устанавливали.

Химический анализ белого налета

Для химического исследования был взят белый налет с поверхности сельди, салаки и кильки.

На сельди он представлял довольно большие плоские «глыбки» площадью 5—10 мм², совершенно не прикрепленные, свободно лежащие на поверхности рыбы. На салаке и кильке были более мелкие плоские пластинки, очень плотно прикрепленные к поверхности рыбок, главным образом на голове и плавниках.

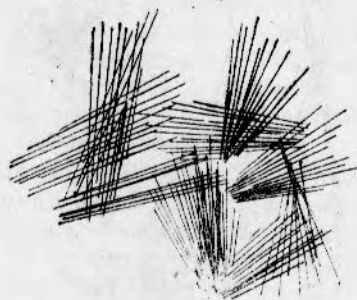


Рис. 6. Белый налет под микроскопом.

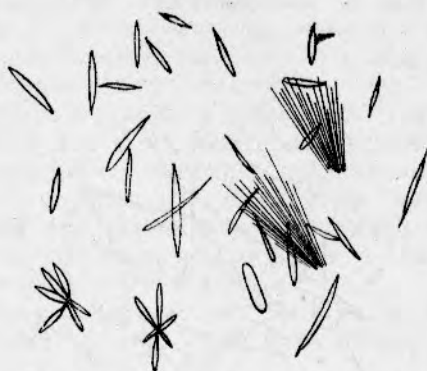


Рис. 7. Белый налет под микроскопом.

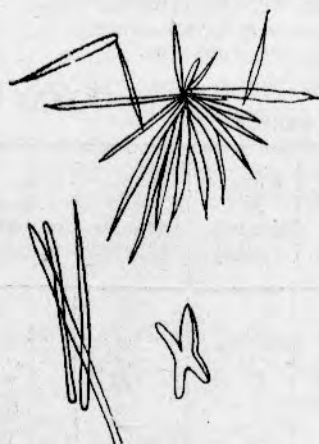


Рис. 8. Белый налет под микроскопом.

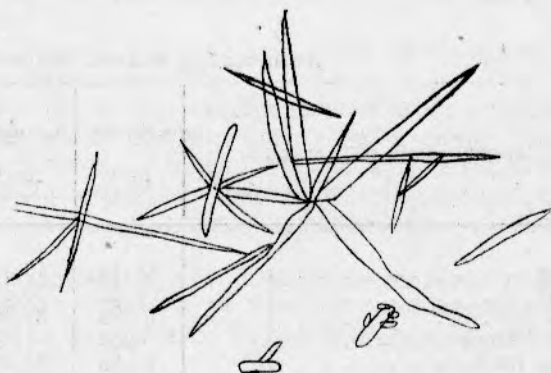


Рис. 9. Белый налет под микроскопом.



Рис. 10. Белый налет под микроскопом.

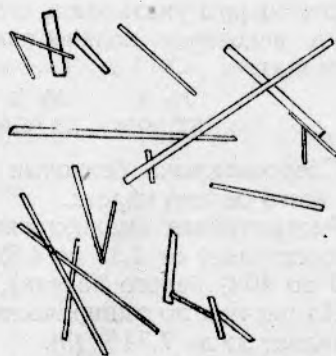


Рис. 11. Кристаллы тирозина.

Результаты химического анализа указанных белых налетов (предварительно выдержанные в эксикаторе для удаления влаги) приведены в табл. 9.

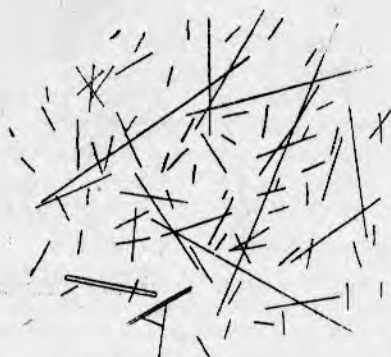


Рис. 12. Кристаллы тирозина лаборатории ВАСХНИЛ.

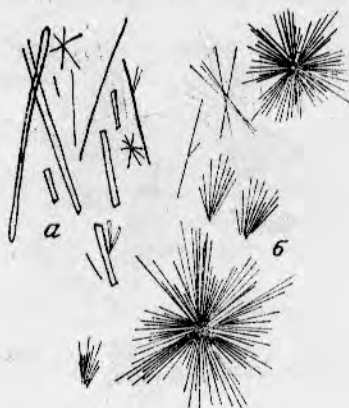


Рис. 13. Характерные кристаллы и друзы кристаллов тирозина.

Таблица 9

Химический состав белого налета

Наименование определений	Салака № 1	Салака № 3	Килька № 2 (каспий- ская)	Сельдь ¹ № 4 (марино- ванная)	Сельдь ² № 5 (марино- ванная)
Влага	18,18	16,34	10,22	59,74	24,50
Жир	9,82	10,61	14,16	4,15	14,75
Соль	29,59	32,00	40,34	1,0	1,0
Азот общий	4,33	4,62	—	—	4,62
Белок (N. 6,25)	24,63	23,56	—	—	9,31
Тирозин	5,0	10,94	20,43	17,90	40,40
Тирозин в % к общему количеству белковых веществ	16,8	31,8	—	—	82,65

Эти цифры указывают, что подсушенный белый налет содержит соль, жир и некоторое количество влаги, которые все вместе составляют в образцах:

№ 1 № 3 № 2 № 4 № 5
57,59% 58,95% 64,38% 64,89% 40,33%

Следовательно, белковые и другие вещества составляют от 35 до 60% всего белого налета.

Рассматривая анализированные вещества, видим, что в них общий азот составляет от 4,33 до 4,62%; в его состав входит не только тирозин (от 5 до 40% белого налета), но и другие азотистые вещества.

Из расчета по эмпирической формуле тирозина $C_9H_{11}O_3N$ азот в нем составляет лишь 7,74% [3].

Отсюда, из всего количества азота, найденного в белом налете, на тирозин в образце пресерва № 1 приходится 0,39; в № 3 — 0,85 и № 5 —

¹ Проба предварительно была промыта дистиллированной водой.

² Проба промыта дистиллированной водой и подсушена в эксикаторе.

3,13%, а остающееся количество общего азота в белом налете в образцах пресерва № 1 (3,94), 3 (3,77) и 5 (1,49%) должно быть отнесено к другим продуктам распада белка (другие аминокислоты и проч.), а также сюда может войти азот белка из мелких частичек мяса и кожи рыб, которые при всей осторожности снятия белого налета с поверхности рыбы все же могли попасть в анализированную пробу.

Если исключить влагу, соль и жир, то тирозина в пресерве № 1 окажется 16,8; № 2 — 31,8 и № 5 — 82,65% (ко всему белковому веществу белого налета). Такие различные величины содержания тирозина в налете объясняются тем, что в тех пробах (салака, килька), где налет плотно прикреплен к поверхности рыбы, мы получаем при снятии налета большую примесь к нему в виде частиц кожи и мяса рыбы, а следовательно, относительное содержание тирозина уменьшается.

В пробах, где налет не прикреплен к поверхности рыбы (сельдь маринованная), получилось 82,7% тирозина от всего количества азотистых веществ.

Выводы

1. Наличие белого налета в рыбных пресервах само по себе не является признаком порчи продукта, а в начале своего появления белый налет, наоборот, свидетельствует о достаточной зрелости пресерва и его высоких вкусовых качествах.

2. Белый налет состоит главным образом из аминокислот, среди которых основную массу представляет тирозин.

3. Предотвращение появления белого налета, являющегося естественным результатом автолитических и других процессов распада белка в мясе рыбных пресервов, вероятно, возможно только при воздействии на пресервы веществами, увеличивающими растворимость аминокислот и других соединений, и тем самым предотвращающими их кристаллизацию.

4. Вполне возможно, отдаление срока появления белого налета в рыбных пресервах, в частности в кильке, до четырех-пяти месяцев при условии хранения их с момента приготовления при постоянной температуре не выше $\pm 2^{\circ}$ — $\pm 3^{\circ}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смородинцев И. А., Адова А. Н., Практикум биологической химии, Снабтехиздат, 1934.
2. Смородинцев И. А., Общая биохимия мяса. Снабтехиздат, 1934.
3. Талмуд Д. Л., Строение белка. Изд. Академии Наук СССР, 1940.

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ПАСТЕРИЗАЦИИ ИКРЫ

Канд. техн. наук И. М. Маршак и инж. Л. О. Колбиков
Лаборатория механизации ВНИРО

Необходимость создать регулятор температуры возникла в связи с появлением нового производства — пастеризации икры.

Нашей промышленностью не выпускаются терморегуляторы, которые соответствовали бы точности, чувствительности и другим требованиям, предъявляемым условиями стерилизации пищевых продуктов и, в частности, строгими условиями процесса пастеризации икры.

Поэтому в проекте пастеризационного цеха, разработанном в 1949 г. (Гипрорыба), вопрос о поддержании постоянной температуры в пастеризаторе оставался неразрешенным.

Хотя основные принципы конструирования различных регуляторов разработаны у нас, в СССР, достаточно хорошо, однако выбор для каждого данного случая наилучшего типа регулятора и создания надежной, удобной в эксплуатации и дешевой конструкции — задача нелегкая, так как это зависит от многих факторов как метрологических, так и эксплуатационных. Приходится учитывать не только свойства того или иного типа регулятора, но и характеристику всей регулируемой системы, для которой регулятор предназначается.

В соответствии с этим описанная ниже вкратце работа состояла из двух основных частей.

1. Исследование действия установки (пастеризатора) как регулируемой системы.
2. Разработка и испытание конструкции регулятора температуры для этой системы.

Краткое описание пастеризационной установки

Пастеризатор предназначен для пастеризации икры, расфасованной в стеклянной таре.

Пастеризатор состоит из следующих основных узлов.

Корпус — представляет собой сосуд прямоугольной формы. Дно и боковые стенки корпуса покрыты теплоизоляционным материалом (стеклянная вата). Теплоизоляционный слой закрыт с внешней стороны обшивкой из тонкого листового материала. Со стороны задней стенки корпуса приварен щит, на котором размещается вся остальная часть оборудования пастеризатора: насос, электродвигатель, электронагреватель и пр. В центре крышки имеется отверстие для присоединения водопроводной трубы.

Насос — обычного типа, шестеренчатый. Привод насоса осуществляется от электродвигателя через зубчатую передачу.

Электронагреватель — состоит из цельносварного корпуса, включенного в систему трубопровода, и шести нагревательных элементов.

Электронагревательный элемент представляет собой цилиндр из шифера, на котором помещена обмотка сопротивления.

Фильтр — чугунный корпус с сетчатым цилиндром внутри, обернутый тканью (миткаль), — установлен в линии трубопровода под пастеризатором.

Трубопровод — состоящий из системы труб, связанных арматурой, — предназначен для циркуляции воды.

Нижний конец трубопровода через фильтр присоединен ко дну корпуса и заканчивается в полости корпуса коллектором крестообразной формы с отверстиями.

Другой конец трубопровода через насос, электронагреватель и сальниковое устройство подведен к крышке корпуса и заканчивается питателем крестообразной формы с отверстиями, аналогично коллектору.

Контрольный термометр — для измерения температуры воды в пастеризаторе — предусмотрен проектом непосредственно на трубопроводе крышки пастеризатора.

Регулятор температуры — предусмотрен проектом на участке трубопровода перед насосом.

Противни, загрузочная клеть.

Работа пастеризатора

Для первоначального нагрева воды включают электродвигатель, приводящий в действие насос, обеспечивающий циркуляцию воды. Затем включают электронагреватель с элементами, соединенными параллельно.

При нагревании воды до температуры $62,0^{\circ}$ элементы электронагревателя переключаются на последовательное включение и включается терморегулятор. Затем загружается клеть с банками и начинается процесс пастеризации.

По истечении времени пастеризации клеть извлекают из пастеризатора и направляют в охладитель. Новую клеть с банками загружают после поднятия температуры в пастеризаторе до $62,0^{\circ}$.

Анализ работы пастеризатора как регулируемой системы, который здесь не приводится, показал возможность ограничиться для нашей цели двухпозиционным регулятором непосредственного действия, как наиболее простым и соответствующим свойствам регулируемого объекта и условиям эксплуатации.

Принципиальная схема регулятора (рис. 1)

Разработанный нами регулятор состоит из трех основных узлов.

1. Чувствительного элемента А, воспринимающего изменения регулируемой температуры (термобаллон).

2. Сильфона В, преобразующего импульс чувствительного элемента в линейное перемещение.

3. Системы рычагов В, осуществляющей связь между чувствительным элементом и регулирующим органом.

4. Регулирующего органа Г.

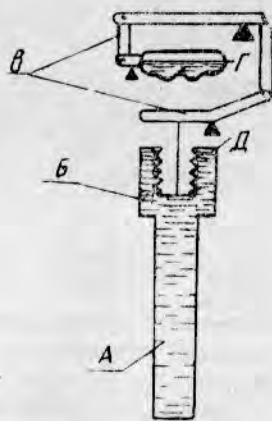


Рис. 1. Принципиальная схема регулятора.

Чувствительный элемент непосредственно реагирует на отклонение температуры от номинального значений. Это выражается в виде расширения объема жидкости, заключающейся в баллоне чувствительного элемента. Это расширение пропорционально величине отклонения температуры.

Расширяясь, жидкость давит на нижнюю свободную площадку сильфона, перемещая ее, а вместе с ней и прикрепленную к ней иглу Д, вертикально вверх. Линейное перемещение иглы сильфона усиливается в несколько раз системой рычагов; это усиление имеет целью обеспечить надлежащую величину усилия для приведения в действие ртутного прерывателя. Последний является тем регулирующим органом, который изменяет регулируемый поток энергии (тепло), включая или выключая электрическую цепь нагревательного элемента пастеризатора.

Конструкция терморегулятора (рис. 2)

Термобаллон выполнен из тонкой латунной трубки, впаянной верхним концом в головку термобаллона. Нижний утолщенный конец трубки имеет отверстие с винтовой нарезкой для заполнения баллона жидкостью.

В отверстие ввинчивается металлическая пробка, плотно прилегающая к свинцовому седлу, напаянному на коническую часть отверстия.

Головка термобаллона представляет собой полый цилиндр, по наружной поверхности которого до середины его высоты имеется винтовая нарезка для свинчивания термобаллона с патроном-держателем. Во внутренней полости головки термобаллона помещен сильфон, припаянный своей верхней неподвижной частью к верхней же кромке цилиндрической поверхности головки термобаллона.

Сильфон — стандартной формы и размеров, обладая тонкими стенками, легко сжимается в осевом направлении под действием небольшого усилия, возникающего при расширении жидкости, и также легко растягивается силой своей упругости при исчезновении этого усилия. Термобаллон, заполненный

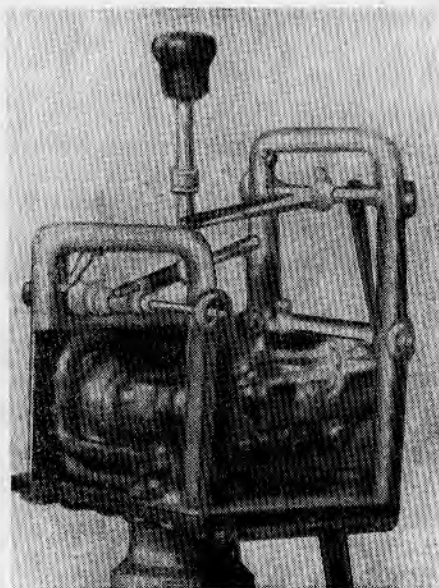


Рис. 2. Конструкция терморегулятора.

жидкостью, представляет собой герметичную систему, ограниченную с нижней стороны плотно привинченной пробкой, а с верхней — припаянным сильфоном. Наружная поверхность сильфона погружена в жидкость, внутренняя полость сильфона свободна от жидкости.

Ко дну сильфона с внутренней его стороны привинчена толстая стальная игла, могущая совершать прямолинейные движения в вертикальном направлении вместе с сильфоном.

Верхний конец иглы проходит в отверстие втулки патрона.

Патрон представляет собой точеную металлическую крышку с наружной цилиндрической поверхностью. Внутренняя поверхность до половины высоты снизу имеет нарезку для свинчивания с головкой термо-

баллона, верхняя часть внутренней поверхности сточена на конус и заканчивается отверстием с втулкой, в которую проходит игла сильфона.

Термобаллон заполняется чистым толуолом. Толуол предварительно очищается встряхиванием со ртутью и путем перегонки.

Примечание. В качестве наполнителей для термобаллона пользуются различными жидкостями в зависимости от температуры — предпочтительно углеводородами, не действующими разрушающе на металл. В табл. 1 указаны наиболее употребительные в практике наполнители.

Таблица 1

Температура применения (в °C)		Наполнитель	Температура кипения (в °C)	Уд. вес	Уд. теплоемкость (кал/кг °C)	Коэф. теплопровод. (кал/кг °C)	Коэф. объемн. расширения
от	до						
-25	0°	Пропан	-44,5	2,02	—	—	—
-20	10	Фреон	—	—	—	—	—
0	30	Сернистый	—	—	—	—	—
		Ангидрид	-10,0	1,46	—	—	—
20	65	Хлористый	—	—	—	—	—
		этил	+12,0	0,921	—	—	—
20	60	Бензол	+80,0	0,879	0,44	0,12	0,00125
30	100	Толуол	+110,0	0,866	0,412	0,11	0,00118
30	150	Керосин	От +133,0	0,820	0,50	0,13	0,00032
			до 320,0	—	—	—	—
60	105	Ацетон	+53,0	0,792	—	—	0,0014
140	205	Октан	+125,0	0,703	—	—	—
200	265	Анилин	+184,0	1,022	—	—	—

Основные требования, предъявляемые к жидкости, как наполнителю (чтобы сделать терморегулятор чувствительным к малым колебаниям температуры): большой коэффициент объемного расширения, малая плотность и малая удельная теплоемкость. Для паронаполненных баллонов имеет значение давление насыщенного пара жидкости при максимальной температуре диапазона настройки регулятора.

Нами были испытаны несколько наполнителей: толуол, керосин, хлористый этил и др., из которых наиболее подходящим оказался толуол.

Также испытывались различные конструкции термобаллона: а) трубчатый, б) змеевидный, в) многотрубный, из которых (рис. 3) наилучшим по своим теплопроводящим свойствам, механической прочности и удобству изготовления оказался трубчатый.

Сильфон. Зависимость между геометрическими размерами, родом материала и жесткостью сильфонов аналитически еще не исследована. Поэтому характеристика сильфона может быть точно определена лишь экспериментально.

Мы испытали несколько имеющихся в нашем распоряжении сильфонов и остановились на одном, к которому близко подходит выпускаемый нашей промышленностью сильфон, однослойный, тип М10-00-15

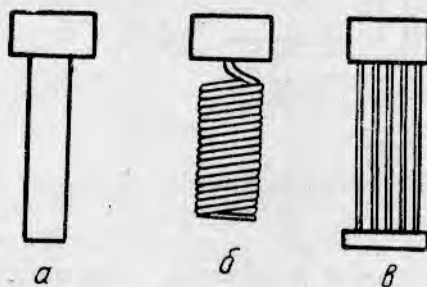


Рис. 3. Различные конструкции термобаллона: а) — трубчатый; б) — змеевидный; в) — многотрубный.

с наружным диаметром 17 мм, внутренним — 9 мм, длиной 23 мм и числом гофр 12.

Рычажная передача. Для расчета механической передачи от иглы к ртутному переключателю необходимо сперва определить величину передвижения иглы сильфона в зависимости от температуры.

Ход иглы сильфона мы проверяли экспериментально при помощи точного микрометра и электрических контактов, он оказался равным $0,04 \text{ мм}/^{\circ}\text{C}$. Далее определяли экспериментально угол поворота стандартного ртутного прерывателя между крайними положениями его при размыкании и замыкании ртути (рис. 4), который оказался равным 6° , что соответствует линейному перемещению тяги, поворачивающей прерыватель, в 2 мм.



Рис. 4.

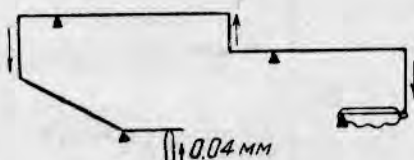


Рис. 5.

Имея в виду осуществить включение и выключение контакта при максимальном отклонении температуры от номинала $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, т. е. в интервале 1° , имеем: ход иглы при изменении температуры на 1°C — $0,04 \text{ мм}$; ход тяги, поворачивающей выключатель, — 2 мм, передаточное число — $0,04 : 2 \text{ мм} = 1 : 50$.

Передача осуществлена при помощи системы, состоящей из четырех рычагов и трех тяг (рис. 5), смонтированной на двух П-образных круглого сечения стойках, укрепленных винтами на общей горизонтальной платформе регулятора.

В качестве регулирующего органа используется стандартный ртутный прерыватель на 10 а.

Прерыватель крепится к оси вращения при помощи скобы, затянутой винтом, что позволяет легко и быстро осуществить смену прерывателя.

В прерыватель впаяны две проволоки, при помощи которых он включается в электрическую цепь нагревательного элемента пастеризационной установки (рис. 6).

Параллельно ртутному прерывателю в ту же электрическую цепь включена миниатюрная сигнальная неоновая лампочка.

Неоновая лампочка служит для фиксирования положения стрелки регулировочного винта при точной

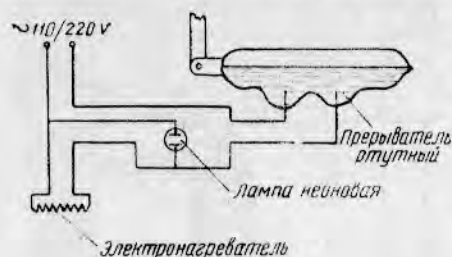


Рис. 6.

настройке регулятора, а также для сигнализации о том, что регулятор находится в действии.

Сигнальная лампочка вставляется в патрон, закрепленный на панели. Панель крепится при помощи угольника к платформе механизма регулятора в вертикальном положении.

Термобаллон крепится к верхней площадке с механизмом регулятора при помощи фланца головки термобаллона четырьмя винтами.

Настройка. Первоначальная установка регулятора на требуемую температуру регулирования осуществляется при помощи контргайки кольца (рис. 7), который изменяет глубину ввертывания головки термо-

баллона в патрон, тем самым устанавливая соответствующий зазор между концом иглы сильфона и первым рычагом. Необходимый зазор фиксируется вертикальной и горизонтальной рисками, нанесенными на головке термобаллона и контргайке; риски имеют обозначения в градусах температуры.

Последующая, более точная настройка производится при помощи специального регулировочного микрометрического винта (рис. 8), нижний конец которого ввинчивается в пло-



Рис. 7.

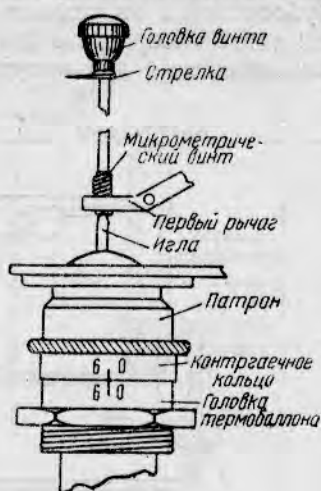


Рис. 8.

щадку первого рычага, а верхний конец выходит через отверстие защитного кожуха регулятора наружу и заканчивается головкой из пластмассы со стрелкой. Вращая рукой головку винта в ту или другую сторону, уточняют зазор между иглой и рычагом. Угол поворота винта фиксируется стрелкой головки винта по шкале в момент включения неоновой лампочки.

Внешнее оформление

Весь механизм регулятора заключен в металлический штампованный кожух прямоугольной формы. Собранный на платформе, регулятор вводится в кожух с задней открытой стороны, для чего в дне кожуха имеется вырез шириной, равной диаметру патрона термобаллона. Платформа механизма крепится снаружи к дну кожуха двумя винтами. Кожух закрывается сзади крышкой на винтах.

Микрометрический регулировочный винт ввинчивается в первый рычаг через свободное отверстие в потолке кожуха после сборки терморегулятора. Головка винта, выступающая из кожуха, закрывается крышкой и может быть запломбирована, во избежание нарушения настройки регулятора случайными прикосновениями или посторонними лицами. На рис. 9 показан общий вид регулятора.

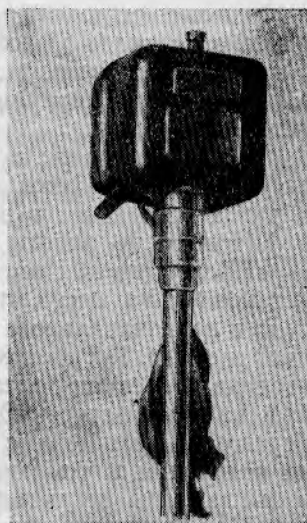


Рис. 9.

Испытание регулятора

Испытание работы терморегулятора производилось на уменьшенной модели пастеризационной установки, собранной нами в лабораторных

условиях. Схема этой установки представлена на рис. 10 и в виду ее наглядности не требует пояснений.

Модель пастеризатора 1 выполнена из оцинкованной жести с деревянной обшивкой и слоем стеклянной ваты между жестью и деревом.

Трубопровод 2 из резинового шланга, изолированного на всем протяжении ватой и марлевым бинтом. Насос 3 — шестеренчатый, подающий воду в количестве 4 л в минуту.

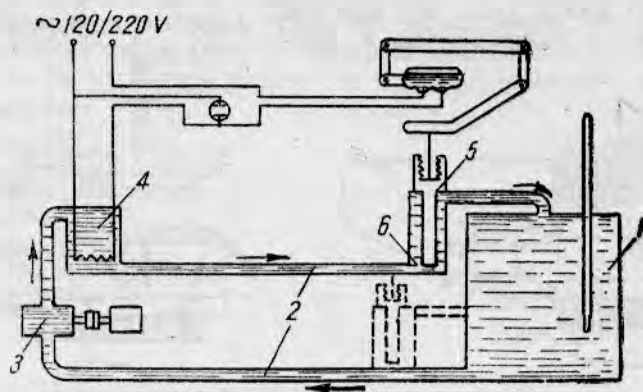


Рис. 10. Общий вид регулятора.

Электронагревательный элемент 4 — обмотка сопротивления в корпусе из жести, запаянном со всех сторон и включенном в систему трубопровода; мощность нагревательного элемента при напряжении 120/220 в — 330/360 вт. Чувствительная часть 5 терморегулятора устанавливалась в различных участках трубопровода в специальном металлическом стакане 6, включенном в систему трубопровода.

Модель позволяет осуществить необходимое быстрое и равномерное перемешивание циркулирующей воды так, как это предусмотрено в проекте Гипрорыбы.

На этой модели испытывались отдельные экспериментальные узлы регулятора в процессе его конструирования, а также и работа опытного образца регулятора и всей системы в целом.

Испытание работы регулятора производилось следующим образом.

После того как все соединения установки были сделаны и регулятор установлен на место, пастеризатор наполнялся водой. В воду для быстрого первоначального нагрева ее опускался посторонний мощный греющий элемент. По достижении температуры в пастеризаторе $60,2^{\circ}$, из него извлекали греющий элемент и включали терморегулятор, отрегулированный на температуру $60,0^{\circ}$. После этого велись наблюдения по точному ртутному термометру с делениями в $0,1^{\circ}$ и по секундной стрелке часов за колебаниями температуры в пастеризаторе и временем включения и выключения регулятора (табл. 2).

Испытания при указанных в таблице условиях повторялись многократно с теми же результатами. Были отмечены лишь колебания времени нагрева (промежутки от включения до выключения регулятора) в обратной зависимости от мощности нагревательного элемента и колебания времени охлаждения в прямой зависимости от температуры окружающего воздуха, т. е. потерь тепла в окружающую среду.

Колебания эти находятся в пределах между 2 и 3 минутами при колебаниях мощности от 660 до 330 вт (при нагреве) и между 4 и 6 минутами при колебаниях температуры окружающего воздуха от $12-13^{\circ}$ до $26-28^{\circ}$ (при охлаждении). Однако время выключения и включения

прерыватель выключается (прекращает подачу тепла) при достижении поднимающейся температуры значений, отвечающих линии M , а включается (начинает подавать тепло) при достижении падающей температуры значений, отвечающих линии N .

Интервал температур между линиями M и N здесь является зоной регулирования.

Рассмотрим цикл mn : когда понижающаяся температура достигает точки m , ртутный прерыватель переходит в положение «включен». Здесь температура начинает повышаться, достигая через некоторое время точки O . В этот момент ртутный прерыватель переходит в положение «выключен», и температура в пастеризаторе начинает падать, достигая через некоторое время точки n , где начинается новый цикл.

Характер перегибов кривой температуры у точки O и точки n зависит от тепловой емкости нагревательного элемента, причем если мощность нагревательного элемента слишком велика (в нашем случае больше 500 Вт), то вследствие накопленной в нагревателе энергии температура в пастеризаторе после достижения точки O продолжает повышаться, достигая максимума, в некоторой точке O_1 (см. пунктир), несмотря на то, что ток выключен.

Таблица 3

Температура		Отклонения от номинала	Время		Место установки регулятора	Мощность нагрева- тельного элемента (Вт)
включен. (в °С)	выключен. (в °С)		от включе- ния до выключения (нагрев)	от выключе- ния до включения (охлажд.)		
60,0	60,5	$\pm 0,5$	40 мин. 45 сек.	8 мин. 30 сек.	После пастериза- тора	400
59,5	60,5					
59,5	60,5					
59,6	60,4					
59,5	60,5					
59,5	60,5					
59,5	60,5					
59,5	60,5					
59,5	60,5					
59,5	60,5					

Если же мощность нагревательного элемента слишком мала (в нашем случае меньше 400 Вт), то вследствие необходимости затраты некоторой энергии для повышения температуры нагревателя регулируемая температура после достижения точки n повышается не сразу, а, наоборот, продолжает некоторое время понижаться до точки n_1 , после чего только начинает повышаться.

Большая тепловая емкость воды в модели пастеризатора способствует уменьшению выхода точек O_1 и n_1 за линии MN . При применении нагревательного элемента соответствующей мощности (в нашем случае 400—500 Вт) изменение температуры в пастеризаторе происходит внутри интервала MN .

Можно с уверенностью сказать, что еще большая емкость пастеризатора, для которого предназначен регулятор, создаст еще более благоприятные условия в этом отношении.

Что касается мощности греющего элемента во время пастеризации, то она должна быть минимальной, но несколько выше мощности, соответствующей компенсации потери тепла пастеризатором в окружающую среду.

Продолжим рассмотрение кривых характеристики регулятора. На рис. 11 сплошной линией нанесена кривая C изменения температуры

в месте установки регулятора (между греющим элементом и пастеризатором). Рассмотрим тот же цикл *тп*.

Падающая температура у регулятора, достигшая точки *т*, после включения ртутного прерывателя начинает резко возрастать и остается в дальнейшем выше температуры в пастеризаторе. Достигнув максимума в точке *О₂*, соответствующей моменту выключения тока, температура начинает снижаться, вначале также резко, а затем с меньшей скоростью до точки *Р*, где она достигает температуры в пастеризаторе, и далее до конца цикла поддерживается на равном с ней уровне.

Фактором, определяющим момент выключения ртутного прерывателя, является температура вокруг термобаллона, которая достигает точки *О₂*, соответствующей моменту выключения, до того, как температура в пастеризаторе выходит за линию *М*.

Иная картина получается при установке термобаллона не до, а после пастеризатора (табл. 3 и рис. 12).

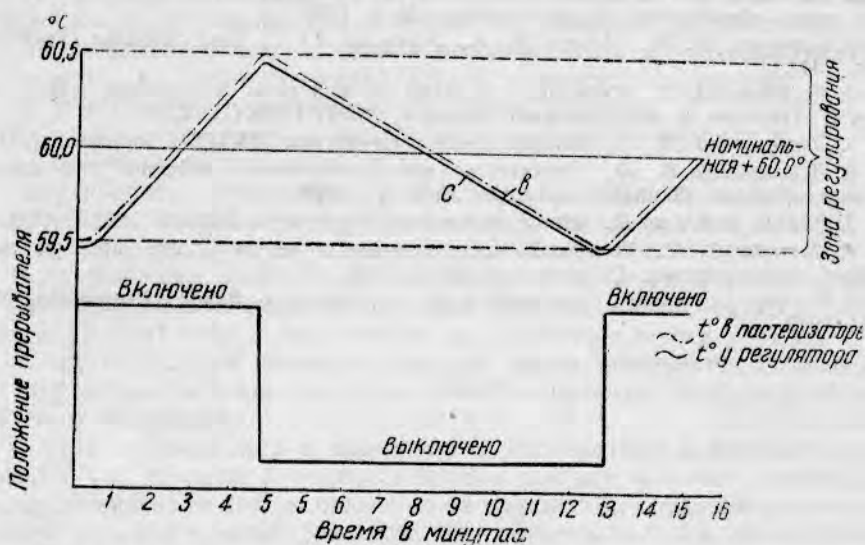


Рис. 12. Характеристика регулятора при установке за пастеризатором.

График температуры в пастеризаторе имеет такой же характер, как и в случае установки регулятора до пастеризатора; график же температуры у термобаллона совершенно отличен от графика температуры в случае установки термобаллона до пастеризатора.

Как видно на рис. 12, температура у термобаллона все время следует за температурой в пастеризаторе, отставая от нее лишь на $0,025^\circ$, что соответствует потере тепла в окружающий воздух на участке от пастеризатора до термобаллона.

В этом случае регулятор, установленный в непосредственной близости от пастеризатора, лишается благоприятного для регулирования фактора опережения температуры. Момент выключения ртутного прерывателя наступает при достижении температуры у регулятора значения, соответствующего точке *О*, почти одновременно с моментом достижения температуры в пастеризаторе того же значения.

Вследствие этого зона регулирования расширяется и вместо $\pm 0,2^\circ$ в первом случае составляет $\pm 0,5^\circ$. Следовательно, терморегулятор необходимо монтировать не за пастеризатором, как это предусмотрено в проекте Гипрорыбы, а между греющим элементом и пастеризатором.

Заключение

Разработанный нами терморегулятор имеет несложную конструкцию. Испытания показали, что он является вполне надежным, точным, удобным аппаратом в эксплуатации, обеспечивающим ведение процесса пастеризации икры в заданных условиях. Оборудование этими регуляторами пастеризационных цехов будет способствовать поднятию технической культуры производства и выпуску доброкачественной продукции.

Для изготовления некоторых узлов терморегулятора могут быть использованы стандартные детали, а остальные узлы могут быть изготовлены без особого труда в небольшой механической мастерской.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гонек Н. Ф., Основные характеристики объектов регулирования, журн. «Точная индустрия» № 12, 1938.
2. Корнилов Ю. Г., Теоретические основы исследования системы авторегулирования, журн. «Автоматика и телемеханика» № 4, 1936.
3. Кирпичев М. В., Михеев М. А., Эйгенсон Л. С., Теплопередача, Госэнергоиздат, 1940.
4. Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии. Часть II. Тепловые и диффузионные процессы, ГСНТИ НКТП, 1938.
5. Лоссиевский В. Л., Автоматические регуляторы НКАП, Оборонгиз, 1944.
6. Лоссиевский В. Л., Регуляторы непосредственного действия для высоких температур, журн. «Точная индустрия» № 1, 11, 1938.
7. Рей В. и Рейли Д., Физико-химический практикум, ГОНТИ НКТП, 1938.
8. Щепкин С. И., Контрольно-измерительные и регулирующие приборы в химических производствах, Госхимиздат, 1945.
9. Технический проект пастеризатора для икорных банок, Гипрорыба, МРП СССР, 1949.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПОДСУШИВАНИЯ И ХОЛОДНОГО КОПЧЕНИЯ РЫБЫ

Канд. техн. наук С. Н. Суржин и инж. В. С. Шумков

Лаборатория химического консервирования ВНИРО

Существующие коптильные камеры для холодного копчения рыбы, не оборудованные специальными кондиционирующими устройствами для воздуха и дымовых смесей, весьма несовершенны. В обычных коптильных камерах на технологический процесс существенно влияют:

- 1) температура и влажность наружного воздуха;
- 2) скорость движения и направление наружного воздуха и
- 3) особенности каждой камеры.

Регулировать температуру в коптильных камерах можно количеством топлива, сжигаемого на определенной площади пола камеры, количеством и формой кучек топлива и способом его сжигания.

В промысловых камерах астраханского типа затраты топлива зимой гораздо выше, чем в теплое время года. Так, весной расходуется 2—3 кг топлива на 1 м³ коптильной камеры, а в холодное время 5—6 кг.

Увеличение затрат топлива в зимнее время вызывается несовершенным устройством коптильных камер и необходимостью поддержания в них требуемых температур.

С наступлением лета и повышением температуры наружного воздуха до 28—30° и выше холодное копчение рыбы в обычных коптильных камерах становится невозможным из-за трудностей создания в них необходимых технологических режимов. Это обусловлено тем, что смешение дымовых газов, образующихся при сжигании топлива на полу камеры, с нагретым наружным воздухом повышает температуру в коптильной камере, естественная тяга уменьшается, а дымовая смесь приобретает повышенную влажность. Это замедляет подсушку рыбы при копчении.

Исследовательские работы последнего десятилетия показывают, что для улучшения техники рыбокоптильного производства необходимо создать следующие основные устройства:

- 1) кондиционер — для предварительной обработки наружного воздуха, поступающего в коптильные камеры;
- 2) лирогенетическую установку в виде специальных дымогенераторов — для получения дымовых газов вне пределов коптильной камеры;
- 3) дымосмесительные камеры — для получения кондиционированной дымовой смеси, подаваемой в коптильную камеру;
- 4) вентиляторное устройство — для создания в камерах искусственной тяги;
- 5) коммуникаций дымо- и воздухопроводов — для транспортировки воздушных и дымовых смесей.

Гипрорыбой по техническому заданию ВНИРО составлен технический проект полужаводской сушильно-коптильной установки с централизованным дымообразованием и широко регулируемым процессом холодного копчения рыбы.

В техническом задании на проектирование этой установки приняты следующие положения:

1. Установка предназначена для подсушивания и холодного копчения рыбы. В камерах обеспечиваются широко регулируемые параметры для воздушной и дымовой смесей, независимо от времени года.

2. Оборудование установки должно позволить проводить исследования процессов подсушки и холодного копчения рыбы как отдельно, так и в различных комбинациях, с созданием системы для рециркуляции воздушной и дымовой среды.

Параметры для воздуха и дымовых смесей взяты в широких диапазонах. Аппаратурой установки обеспечиваются следующие круглогодичные режимы:

- а) скорость движения воздуха в коптильных камерах — от 0,5 до 3 м/сек.;
- б) скорость движения дыма в коптильных камерах — от 0,25 до 1,0 м/сек.;
- в) температура воздуха при подсушке рыбы — от 20 до 40° С;
- г) относительная влажность воздуха при подсушке рыбы — от 30 до 80 %;
- д) температура дымовой смеси при холодном копчении — от 20 до 50°;
- е) относительная влажность дымовой смеси при холодном копчении — от 40 до 90 %;
- ж) коэффициент разбавления дымовых газов воздухом — от 1,5 до бесконечности.

Ввиду экспериментального характера установки при выборе ее принципиальной схемы были предусмотрены различные варианты работы. Принципиальная схема установки такова:

Основными рабочими аппаратами являются сушильно-коптильные камеры прямоугольного сечения (почти квадрат), одна из которых — горизонтальная, а другая — вертикальная. В камеры вентилятором нагнетается рабочая среда (воздух или дымовая смесь) в количествах и скоростях, обусловленных опытом. Перед поступлением в камеры рабочая среда проходит обработку в кондиционерах (охлаждение, осушка, нагрев, увлажнение) в зависимости от требований опыта и времени года. Камеры могут работать с рециркуляцией и без рециркуляции рабочей среды при постоянной температуре и по циклу адиабатического процесса.

Проект предусматривает размещение опытной сушильно-коптильной установки в отдельном здании без «привязки» к какому-либо существующему помещению.

Площадь, занимаемая всей установкой, составляет 192 м² (без вспомогательных помещений) при высоте в 3,5 м и состоит из следующих помещений: 1) зал для испытаний, 2) помещение для дымогенератора, 3) помещение для льдо-водяного кондиционера, 4) помещение для силикагелевой установки и 5) подсобная комната и дежурная.

Основные рабочие аппараты сушильно-коптильной установки — горизонтальная и вертикальная камеры.

В горизонтальной камере размеры рабочего пространства (длина — 2,12 м, высота — 0,86 м, ширина — 0,70 м) определены из расчета развески леща по вертикали в два ряда и воблы в три ряда. Емкость камеры — 54,8 кг леща и 54,8 кг воблы.

Рыбу загружают в камеру на рамках, снабженных рейками. Для сохранения постоянной температуры на полу камеры расположены нагревательные приборы. Равномерное распределение воздушного потока по всему сечению камеры достигается плавными диффузорами и подвижными жалюзи, установленными в местах подвода и выпуска воздуха или дымовой смеси.

Габариты вертикальной камеры близки к габаритам горизонтальной, длина — 2 м, ширина — 0,7 м и глубина — 1 м. Емкость камеры 52,8 кг леща и 48,6 кг воблы. Распределение потоков в камере достигается теми же методами, что и в горизонтальной камере.

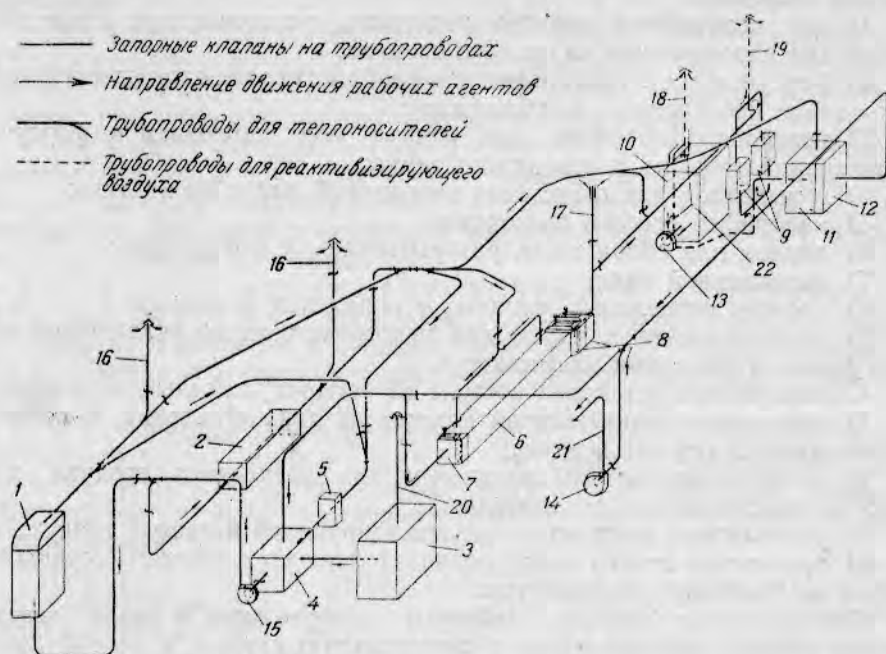


Рис. 1. Схема сушильно-копильной установки.

1. Вертикальная сушильно-копильная камера. 2. Горизонтальная сушильно-копильная камера. 3. Дымогенератор для производства дымовых газов. 4. Камера для смешивания дымовых газов с воздухом. 5. Калорифер для подогрева рециркуляционного дыма. 6. Кондиционер для кондиционирования воздуха. 7. Калорифер для воздуха второго подогрева. 8. Калориферы для воздуха первого подогрева. 9. Силикагелевые камеры для осушки воздуха. 10. Калорифер для нагревания реактивизирующего воздуха. 11. Смесительная камера для воздуха. 12. Воздухоохладитель. 13. Вентилятор для подачи реактивизирующего воздуха. 14. Вентилятор для подачи кондиционированного воздуха в помещение дымогенератора. 15. Вентилятор для подачи кондиционированного воздуха в помещение камеры. 16. Труба для выброса отработанного теплоносителя (воздух, дым). 17 и 18. Заборные шахты для наружного воздуха. 19. Труба для выброса отработанного реактивизирующего воздуха. 20. Распашная труба дымогенератора. 21. Труба для подачи кондиционированного воздуха в помещение дымогенератора. 22. Взаимно связанные клапаны огневого калорифера.

Сушильно-копильная установка предусматривает одновременную работу только одной камеры; из этого расчета подобрано и все оборудование.

Оборудование двух сушильно-копильных камер различных типов — горизонтальной и вертикальной — обусловлено необходимостью получить сравнительные показатели их работы.

Для кондиционирования наружного воздуха, подаваемого в дымо-смесительную камеру, предусмотрены два отдельно или одновременно работающие кондиционера; льдоводяной кондиционер и силикагелевая установка.

Основной рабочей частью кондиционера является дождевое пространство, в котором с помощью форсунок разбрызгивается вода. Поступающая смесь наружного и рециркуляционного воздуха охлаждается до температуры точки росы, требуемой абсолютным влагосодержанием воздуха, после чего осушенный и охлажденный воздух подогревается калорифером и подается вентилятором в камеру. Хладагентом является вода, которая подается насосом к форсункам и имеет замкнутый цикл.

Охлаждение воды осуществляется льдом, который располагается в ледяном танке под кондиционером.

В зависимости от функций кондиционера (летом — охлаждение, осушка и нагрев воздуха; зимой — нагрев и увлажнение воздуха) его оборудование включает:

1) два калорифера первого подогрева, установленные последовательно для подогревания наружного воздуха;

2) форсунки сист. Григорьева для разбрызгивания охлажденной воды в дождевом пространстве кондиционера;

3) центробежный насос для подачи под давлением в форсунки охлажденной воды из льдоводяного танка;

4) элиминатор для осаждения взвешенной влаги из воздуха;

5) калорифер второго подогрева;

6) поддон для сбора воды, разбрызгиваемой форсунками;

7) льдоводяной танк;

8) систему переливных, сливных и подающих водоводов;

9) перфорированные трубы для непосредственного увлажнения воздуха паром и орошения элиминатора.

Силикагелевая установка состоит из четырех основных агрегатов:

1) собственно силикагелевой камеры из двух отделений, в которых осуществляется осушка воздуха;

2) огневого трубчатого калорифера для нагревания воздуха, идущего на реактивизацию силикагеля;

3) вентилятора, подающего реактивизирующий нагретый воздух;

4) трубчатого сухого воздухоохладителя, охлаждающего осушенный воздух до требуемой температуры.

Силикагелевые камеры работают попеременно: в одной ведется осушка воздуха, поступающего в смесительную камеру, в другой протекает реактивизация силикагеля нагретым воздухом (в огневом калорифере) для восстановления в нем влагоотнимающих свойств.

Для получения дымовых газов в проекте принят непрерывно действующий дымогенератор двухъярусного типа, состоящий из четырех камер для сжигания размельченного топлива, расположенных попарно одна над другой. Этот дымогенератор, устанавливаемый в отдельном помещении, возможно, потребует дальнейших конструктивных изменений.

Схемой установки предусмотрено получение кондиционированного дыма одновременно двумя методами: 1) смешением дымовых газов в дымосмесительной камере с кондиционированным воздухом, поступающим из льдоводяного кондиционера или силикагелевой установки; 2) подачей кондиционированного воздуха в помещение дымогенераторного агрегата, который участвует в пирогенетическом процессе. Таким образом, при совместной работе аппаратов на «воздушной» и «дымовой» линиях обеспечивается кондиционирование в смесительной камере рабочих агрегатов (воздух и дымовые смеси), которые по герметизированным и изолированным трубопроводам подаются в копильно-сушильные камеры, где ведется обработка рыбы.

В разработанный проект не включены контрольно-измерительные приборы и автоматическая аппаратура, которые должны быть определены в зависимости от окончательного расположения всего оборудования и применительно к проекту всех рабочих коммуникаций установки.

На предлагаемой экспериментальной сушильно-копильной установке могут быть изучены следующие основные вопросы, связанные с холодным копчением рыбы:

1. Технология производства дымовых газов: исследование пирогенетических процессов при различных условиях неполного горения различного топлива и выбора лучших типов дымогенераторов;

установление оптимального расхода топлива, коэффициента избытка воздуха и факторов, определяющих получение стандартных дымовых газов.

2. Техническая обработка дымовых газов: изучение физико-химических свойств дымовых газов и целесообразность их рафинации различными методами при получении дымовых смесей разной активности.

3. Кондиционирование воздуха, поступающего в систему: изготовление и испытание различных воздухоосушающих установок для определения показателей их работы и выбора рационального типа оборудования для рыбокопильных производств.

4. Кондиционирование дымовых смесей: определение условий получения кондиционированной дымовой смеси и факторов, определяющих свойства дымовых смесей по физико-химическим показателям, разработка и испытание конструкции дымосмесительных камер с определением показателей их работы.

5. Транспортировка рабочей смеси к сушильно-копильным камерам: определение условий подачи воздуха в дымовой смеси на расстояние в сушильно-копильные камеры, обеспечивающие сохранение полноценных сушильных и копильных свойств рабочих агентов.

6. Распределение воздуха и дымовых смесей в сушильно-копильных камерах: изготовление и испытание регулирующих устройств, позволяющих создавать необходимые скорости и направление потоков действующих рабочих агентов в сушильно-копильных камерах.

7. Рециркуляция использованных рабочих агентов при сушке и копчении рыбы: установление коэффициента возврата использованных агентов (воздух, дым) в сушильно-копильные камеры и выяснение необходимости их обработки перед смешением с основными рабочими агентами, поступающими из кондиционирующих аппаратов.

8. Подсушка и холодное копчение рыбы: изучение физико-химических процессов, происходящих при подсушке и холодном копчении рыбы, и выяснение влияния различных факторов на эти процессы; определение оптимальных условий подсушки и холодного копчения рыбы.

Технологические процессы обработки рыбы предусмотрены по следующим вариантам:

1. Подсушка рыбы при постоянной температуре (первый вариант) и при изменяющейся температуре (второй вариант); в обоих вариантах предусматривается сушка: а) на наружном воздухе и б) с применением рециркуляции.

2. Копчение рыбы при постоянной температуре: а) без рециркуляции, б) с применением рециркуляции.

Основные показатели работы экспериментальной установки (по максимальным затратам) таковы:

Расход опилок в дымогенераторе	13,4 кг/час
Расход дров в огневом калорифере	14,1 кг/час
Расход артезианской воды в трубчатом воздухоохладителе	1000 л/час
Расход льда кондиционером	175 кг/час
Расход тепла нагревательными приборами камеры при подсушке и копчении	680 кал/час
Расход тепла на увлажнение и подогрев воздуха	141 тыс. кал/час
Мощность электромоторов	7,9 квт
Продолжительность копчения	48 час.

Единовременная емкость камеры 54 кг соленой рыбы.

Описанную экспериментальную установку намечено построить на одном из рыбообработывающих предприятий.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЭКСТРАКЦИОННОГО РЫБЬЕГО ЖИРА

Проф. В. В. Колчев, кандидат технических
наук С. Б. Альтишулер, мл. научный
сотрудник Ф. Я. Черноморская
Лаборатория жиров ВНИРО

Жир, получаемый из рыбных отходов путем экстракции растворителем (бензином, дихлорэтаном), отличается очень низкими качествами и не отвечает требованиям стандарта на технический рыбий жир, получаемый другими методами. Целью настоящей работы было:

- 1) выяснить, какие операции при обработке рыбных отходов оказывают отрицательное влияние на качество получаемого жира;
- 2) установить оптимальный режим технологического процесса, обеспечивающий наименьшие изменения качества жира, полученного путем экстракции.

Исследовательские работы проводились на Астраханском рыбном комбинате.

Технологический процесс переработки рыбного сырья на заводе технической продукции Астраханского рыбного комбината в основном сводился к следующим операциям. Свежие или соленые рыбные отходы проваривали и затем прессовали, в результате некоторое количество жира, большее или меньшее, в зависимости от степени жирности сырья, переходило в жидкую массу, другая часть жира оставалась в плотной отпрессованной массе. В случае переработки соленых отходов отпрессованная масса поступала в отмочку для освобождения от соли, отпрессованную массу из несоленых отходов непосредственно направляли в сушильный аппарат.

Подсушенную до содержания влаги 18—20% отпрессованную массу загружали в экстрактор, где жир экстрагируется подогретым бензином. Основная часть жира извлекается бензином, и в виде раствора жира в бензине (мисцеллы) переводится в дистилляционный аппарат для отгонки растворителя. Остаток в дистилляторе представляет собой жир с примесью воды и частиц ткани. Очистку производят центрифугированием, в результате получают готовый продукт — жир темнокоричневого цвета.

Для установления изменений, которые происходят в жире при обработке рыбного сырья, были проведены следующие исследования: определение химического состава сырья на отдельных стадиях технологического процесса и определение главных химических показателей жира сырья за тот же период.

Для опытной переработки были использованы соленые отходы частиковой рыбы.

Результаты анализа сырья и полуфабриката¹, показывающие изменения их химического состава на разных этапах обработки, приведены в табл. 1 (в %).

¹ Определения выполнены лабораторией Астраханского отделения ВНИРО.

Таблица 1

Характер обработки сырья	Первый опыт				Второй опыт			
	влага	жир	азот	минераль- ные веще- ства	влага	жир	азот	минераль- ные веще- ства
Исходное сырье	52,9	9,6	2,9	17,4	46,2	13,1	2,9	19,6
После прессования	44,0	8,5	4,3	19,5	43,7	9,4	5,1	15,7
После отмошки	58,3	2,8	4,3	6,0	58,7	4,7	4,1	6,5
После высушивания:								
а) в первом барабане	54,0	8,7	4,7	7,7	48,8	10,1	4,7	7,9
б) во втором барабане	40,2	12,7	—	—	33,8	14,0	6,6	—
в) в третьем барабане	29,9	12,6	6,7	—	20,3	15,0	7,8	—
г) в четвертом барабане	18,5	14,3	7,9	12,6	11,0	16,3	9,0	13,7
После экстракции	30,0	0,8	—	—	30,5	2,1	—	—

Данные табл. 1 показывают, что на переработку сырье поступало неоднородное по своему химическому составу (оба опыта проводились в один и тот же день). В первом опыте сырье было более влажное, но менее жирное, чем во втором. Однако можно отметить, что независимо от значительного различия в химическом составе сырья влажность отпрессованной массы оказалась почти одинаковой. В процессе отмошки наблюдалось также почти одинаковое возрастание содержания влаги в отможенном полуфабрикате. Из сопоставления результатов, полученных в первом и втором опытах, вытекает, что процесс сушки протекал с различной интенсивностью: во втором опыте скорость высушивания была выше, так что при одинаковой продолжительности высушивания и почти одинаковой влажности полуфабриката перед сушкой, сушенка выходила из сушильного аппарата с весьма различным содержанием остаточной влаги — 18,5 и 11%. Этот факт указывает, что как процесс высушивания, так и расход тепла на высушивание не подвергается какому-либо контролю. Такое значительное удаление влаги из сушенки, как это имело место во втором опыте, не вызывалось какой-либо необходимостью, так как экстрагирование жира происходит одинаково полно как при влажности 10—12%, так и при влажности сушенки 22—25%. Кроме того, влажность проэкстрагированного полуфабриката после пропарки оказалась также одинаковой, что лишний раз подчеркивает нецелесообразность столь значительного подсушивания сушенки для экстракции, как это имело место во втором опыте.

Для характеристики качества жира, получаемого на разных стадиях технологического процесса, извлечение жира из полуфабриката производилось сначала серным эфиром, а затем смесью хлороформа и этилового спирта (1:1). Поэтому в табл. 2 качественное состояние жира характеризуется на каждом этапе обработки двумя величинами: первая (а) относится к жиру, растворимому в серном эфире, вторая (б) к жиру, извлеченному хлороформно-спиртовой смесью.

Как видно из табл. 2 качество жира, оставшегося в полуфабрикате после прессования, характеризуется высоким содержанием свободных жирных кислот, низким иодным числом и высоким числом омыления. По сравнению с обычными показателями жира среднего качества, жир полу-

Таблица 2

Стадия обработки	Условное обозначение величин	Первый опыт				Второй опыт			
		кислотное число	иодное число	число омыления	неомыляемые	кислотное число	иодное число	число омыления	неомыляемые
Жир отпрессованной массы	а	36,5	86,6	218,8	2,9	37,6	91,5	229,8	—
	б	36,9	90,2	216,5	2,5	25,9	76,8	174,7	—
Жир сушенки в первом барабане	а	38,6	76,3	249,0	—	46,7	84,4	236,4	—
	б	35,6	70,0	182,0	—	—	—	—	—
Во втором барабане . .	а	48,0	73,1	228,9	—	—	—	—	—
	б	35,7	77,8	191,8	—	—	—	—	—
В третьем барабане . .	а	43,3	64,5	337,2	—	—	—	—	—
	б	39,9	62,4	217,7	—	—	—	—	—

фабриката перед направлением его на сушку был довольно низкого качества.

Процесс сушки уже в начальной стадии (в конце первого барабана) вызвал дальнейшее понижение качества жира, о чем можно судить по уменьшению иодного числа и возрастанию числа омыления. При продвижении полуфабриката по сушильным барабанам иодное число жира продолжает снижаться и доходит на конечной стадии сушки (в конце третьего барабана) до 64,5; наряду с этим кислотное число продолжает увеличиваться. Продукты изменения жира, извлеченного хлороформо-спиртовой смесью (окси-кислоты) по кислотным и иодным числам почти не отличаются от жира, извлеченного серным эфиром. Только в отношении числа омыления жира, извлеченного хлороформо-спиртовой смесью, этот показатель значительно отличался от числа омыления жира эфирного экстракта: он заметно увеличивается в процессе сушки, но все же не достигает величины этого показателя в жире эфирного экстракта из сушенки. В целом процесс высушивания приводит к значительному снижению качества жира в сушенке.

На Астраханском заводе технической продукции экстракция жира из сушенки осуществляется с применением бензина путем последовательных настаиваний. Спускаемая из экстракторов мисцелла подвергалась исследованию для определения качества извлеченного из сушенки жира. Определение химических показателей проводилось непосредственно в мисцелле, после чего в ней определялось содержание жира, на который и пересчитывали полученные показатели. Результаты определений приведены в табл. 3.

В результате исследования мисцелл разного порядка настаивания оказалось, что в первую очередь извлекается из сушенки жир более высокого качества, чем при последующих настаиваниях. Этот жир имеет меньшее количество свободных жирных кислот (показатель кислотного числа) и меньшее количество низкомолекулярных кислот (более низкое число омыления) по сравнению с экстрактами жира, извлеченного последующими настаиваниями с бензином. При третьем настаивании извлекается жир, наиболее измененный по сравнению с первоначально содержащимся в сушенке. Дистилляция мисцеллы в производственных условиях сначала глухим, а к концу перегонки острым паром не вносит, как видно из табл. 3, каких-либо существенных нежелательных изменений в качественное состояние жира; например, снижение числа омыления

Таблица 3

Исследуемый объект	Первый опыт (экстрактор № 5)					Второй опыт (экстрактор № 7)				
	содержание жира в мис- целле (в %)	показатели жира				содержание жира в мис- целле ** (в %)	показатели жира			
		кислотное число	иодное число	число омы- ления	неомыляе- мые (в %)		кислотное число	иодное число	число омы- ления	неомыляе- мые (в %)
Мисцелла										
а) после первого настаивания и упаривания*	65,4	34,4	121,4	215,5	3,7	83,2	35,3	115,2	213,2	3,5
б) после второго настаивания*	—	—	—	—	—	22,4	43,6	113,6	222,2	3,6
в) после третьего настаивания*	17,9	58,2	115,2	227,5	3,5	—	—	—	—	—
Жир (после отгонки бензина в дистилляторе)	—	34,4	121,2	196,6	2,9	—	—	—	—	—

указывает на частичное освобождение жира от свободных низкомолекулярных жирных кислот, улетучивающихся с паром.

Таким образом, при обработке сырья — сушки, экстракции и дистилляции — только сушка оказывает значительное влияние на снижение качества жира рыбного полуфабриката. В процессе экстракции путем последовательного настаивания производится своего рода дифференциация жира по качеству: последним из сушенки удаляется жир наиболее низкого качества.

Изучение метода экстракции в лабораторных условиях

Для выяснения роли факторов (температуры воздуха, длительности сушки), оказывающих влияние на рыбное сырье в процессе его переработки, указанные выше операции были проведены в лабораторных условиях. Сушка сырья проводилась в сушильном аппарате емкостью 1,5—2 кг, снабженном механической мешалкой. Через аппарат во время сушки пропусклся воздух.

Опыт первый

Сырьем для сушки служила соленая вобла следующего химического состава (в %).

Таблица 4

Влага	Жир	Азот	Зола	NaCl	Жир из сырья		
					кислотное число	иодное число	число омыления
52,2	8,5	3,27	19,5	15,6	52,7	103,1	225,6

* Высокое содержание жира в мисцелле объясняется тем, что для удобства транспортировки проб большая часть растворителя из мисцеллы была удалена испарением на месте.

** Определение химических показателей жира после удаления бензина из мисцеллы дало следующие величины: кислотное число 40,2, иодное число 110,2.

Сушка соленой воблы проводилась при температуре 120° в течение трех часов. В сушилку было загружено 1 кг сырья. Получено сушенки 550 г. Полученная сушенка была серовато-коричневого цвета с влажностью 13,1% и содержанием жира 17%. Предполагалось сушить воблу до влагосодержания около 20% со средней скоростью движения воздуха 0,013 м/сек.

Сушенку в количестве 450 г подвергали экстрагированию бензином путем настаивания. Было проведено последовательно четыре настаивания с бензином по 20 минут каждое. Для заполнения бензином экстрактора требовалось около 8 минут, для спуска мисцеллы — 10 минут. Для настаивания было израсходовано бензина (в мл):

Первое настаивание	1400
Второе настаивание	1000
Третье настаивание	950
Четвертое настаивание	950

Всего 4300

На экстракцию жира пошло почти 10-кратное количество бензина, тогда как в производственных условиях расход бензина в два раза меньше.

После экстракции бензина сушенка подвергалась пропарке (перегретым паром из паровичка). В пропаренной сушенке содержалось влаги 51% и жира 0,9%. Таким образом, обезжиривание сушенки было проведено достаточно полно.

Для качественной характеристики жира мисцеллы производились определения кислотного числа, иодного числа и числа омыления непосредственно в мисцелле, после чего определялось содержание жира в мисцелле, на который перечислялись полученные химические показатели. Те же показатели определялись в жире после удаления из мисцеллы бензина. Результаты определений приведены в табл. 5.

Таблица 5

Мисцелла	Жир в растворителе (бензине)			Жир, освобожденный от бензина		
	кислот- ное число	иодное число	число омыле- ния	кислот- ное число	иодное число	число омыле- ния
После первого настаивания	43,6	116,1	220,3	41,3	79,7	218,5
После второго настаивания	52,7	103,1	230,4	35,2	81,9	207,5
После третьего настаива- ния	72,6	46,2	255,2	33,8	89,0	—
После четвертого настаи- вания	53,3	—	—	29,2	52,4	—

Примечание. Бензин, примененный для экстракции, при фракционированной разгонке дал следующие фракции (в %):

от 55° до 70°	4,0
„ 71° „ 80°	8,5
„ 81° „ 90°	17,5
„ 91° „ 100°	25,0
„ 101° „ 105°	11,5
Выше 105°	33,5

Данные табл. 5 показывают, что сначала из сушенки извлекается жир лучшего качества, а затем с каждой последующей экстракцией качество выделенного жира снижается, т. е. увеличивается его кислотное число и число омыления, значительно снижается иодное число. Дистилляция растворителя (бензина) вызвала обратное явление: снижение кислотных чисел и числа омыления жира по мере хода процесса экстракции, и возрастание иодных чисел к моменту окончания дистилляции. Однако эти величины остаются ниже иодных чисел жира, переходящего в бензин в начале процесса.

Смысл указанного явления заключается в том, что при отгонке растворителя с парами воды вместе с растворителем удаляются свободные низкомолекулярные кислоты, на что указывает значительное снижение кислотного числа жира и числа омыления. Удаление кислот приводит к уменьшению общего количества оставшегося жира, что влечет за собой возрастание (относительное) ненасыщенных соединений в жире (увеличение иодного числа). В общем качество жира после дистилляции изменяется заметно лишь в отношении его ненасыщенности.

В ходе дальнейших исследований процесса получения экстракционного жира были проведены следующие операции: сушка, экстрагирование сушенки и дистилляция мисцеллы. Эти операции проводились 1) на соленом и свежем сырье, 2) при 120° и 100° и 3) при доступе воздуха и под вакуумом.

Опыт второй

Для получения жира была взята соленая вобла. Химический состав воблы и некоторые показатели заключенного в ней жира приведены в табл. 6.

Таблица 6

Химический состав соленой воблы (в %)			Жир, выделенный из соленой воблы			
влага	жир	азот	кислотное число	иодное число	число омыления	пероксидное число
50,01	11,35	3,38	41,4	88,3	210,5	1,06

Примечания. 1. Для выделения жира во всех опытах применялся петролейный эфир с температурой кипения до 55°.

2. Выделение жира для исследования из сырья и полуфабрикатов производилось посредством последовательного экстрагирования петролейным эфиром. Для экстрагирования применялся прибор, описанный в статье К. П. Петрова („Рыбное хозяйство“ № 11, 1935).

Как видно из химических показателей жира, сырье, взятое для сушки, было очень низкого качества.

Сушка проводилась в горизонтальном цилиндрическом сушильном аппарате емкостью до 2 кг, снабженном мешалкой и рубашкой с электрообогревом.

Теплопередача осуществлялась через вазелиновое масло, налитое в рубашку. Температура масла была 120°. Скорость вращения мешалки — около 13 об/мин. Продолжительность сушки 2 часа при пропуске воздуха через аппарат.

Для сушки было взято 1,175 кг воблы, получено сушенки 700 г. Химический состав сушенки и характеристика содержащегося в ней жира приведены в табл. 7.

Таблица 7

Химический состав сушенки			Жир, выделенный из сушенки			
влага	жир	азот	кислотное число	иодное число	число омыления	пероксидное число
12,08	16,84	5,86	47,1	99,2	200,0	0,0

Количество сконденсированной влаги из сушенки составляет 405 г. Подведение баланса показывает, что потери при высушивании доходят до 70 г.

Таким образом, процесс высушивания вызвал значительные изменения в жире рыбы: часть свободных кислот жира, главным образом низкомолекулярных, видимо, была удалена с парами воды при высушивании сырья, на что указывает уменьшение числа омыления. В то же время кислотное число жира после сушки возросло, что указывает на гидролиз жира, вызванный процессом сушки.

Отсутствие пероксидов подтверждает непрочность этих соединений; они разложились, очевидно, во время сушки.

Для последующего экстрагирования было взято 500 г сушенки упомянутого выше состава. Растворителем служил бензин, уд. вес 0,725 и температура кипения 60—120°. Общее количество бензина, пошедшего на экстрагирование сушенки, составляло 4550 мл. Обезжиривание производилось четырехкратным настаиванием; на каждое настаивание было употреблено следующее количество бензина (в мл):

Первое настаивание	1500
Второе настаивание	1100
Третье настаивание	950
Четвертое настаивание	1000

Всего . . 4550

Следовательно, на экстрагирование сушенки было израсходовано почти девятикратное количество бензина. Сушенка после экстрагирования и пропарки содержала 36,55% влаги и 0,61% жира.

Характеристика жира, извлеченного из сушенки растворителем, дана в табл. 8, где приведены химические показатели жира в мисцелле (кислотное, иодное число и число омыления) и жира после дистилляции растворителя (бензина).

Таблица 8

Мисцелла	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир в бензине (мисцелла)			Жир, полученный из мисцеллы после дистилляции		
		кислот- ное число	иодное число	число омыле- ния	кислот- ное число	иодное число	число омыле- ния
После первого настаивания	7,72	43,3	93,0	206,7	42,9	91,7	206,0
После второго настаивания	1,72	56,6	90,8	219,5	46,1	90,4	201,5
После третьего настаивания	0,32	85,3	93,0	—	43,6	88,2	183,8
После четвертого настаивания	0,11	144,0	54,5	291,3	31,7	89,8	129,4

Примечания. 1. Концентрация жира определялась по весу в 100 мл мисцеллы.

2. Остатки (следы) растворителя отгонялись из жира паром.

На основании полученных данных (табл. 8) можно сделать вывод, что основная масса жира извлекается из сушенки при первом настаивании. Из общего количества извлеченного жира на мисцеллу первого настаивания приходится 78,2% жира, на мисцеллу второго настаивания — 17,42%, на мисцеллу третьего настаивания — 3,2% и на мисцеллу четвертого настаивания — 1,13%. Как и в предшествующем опыте, составные части жира сушенки извлекались бензином неодинаково, свободные жирные кислоты извлекались значительно медленнее, чем основная масса нейтрального жира, на что указывает резкое возрастание кислотного числа жира мисцеллы каждого последующего настаивания. Если рассчитать общую кислотность всего извлеченного из сушенки жира, то она составит:

$$\frac{(78,22 \cdot 43,3) + (17,42 \cdot 56,6) + (3,24 \cdot 85,3) + (1,12 \cdot 144,6)}{100} = 48,1.$$

Величины иодных чисел показывают, что по мере обезжиривания сушенки в ней задерживается жир все более измененный по качеству. Увеличение числа омыления показывает, что после каждого настаивания в сушенке остается жир, все более обогащенный низкомолекулярными кислотами.

Результаты отгонки растворителя из мисцеллы свидетельствуют о том, что некоторая часть свободных жирных кислот удаляется из жира при повышении температуры, особенно это заметно для жира мисцелл последних настаиваний, что лишний раз подтверждает высказанное выше положение, что низкомолекулярные жирные кислоты и, следовательно, наиболее летучие переходят в мисцеллу только после продолжительного действия растворителя на сушенку.

Иодные числа жира после дистилляции растворителя (бензина) оказываются близкими к иодным числам жира, полученного из мисцеллы от всех четырех настаиваний вместе. Это показывает, что ухудшение жира, извлекаемого из сушенки по мере действия растворителя, происходило главным образом за счет низкомолекулярных жирных кислот. Отчетливо подтверждается это положение характером изменения числа омыления как жира мисцелл, так и жира после отгонки растворителя. В зависимости от времени экстракции количество низкомолекулярных жирных кислот в жире возрастает (см. в табл. 8 увеличение числа омыления жира мисцелл), при дистилляции же бензинового раствора жира последний дает фракции, все более обогащенные высокомолекулярными кислотами (см. табл. 8 падение числа омыления в жире после дистилляции). Следовательно, некоторая часть жирных кислот, в основном низкомолекулярных, удаляется из жира вместе с парами растворителя и воды; задерживаются ли они в растворителе, конденсируясь вместе с ним в холодильнике, или уходят в воздух — вопрос остается пока еще невыясненным.

Расчет общего кислотного числа жира, освобожденного (дистилляцией с заключительной пропаркой) от растворителя, дает величину:

$$\frac{(78,22 \cdot 42,9) + (17,42 \cdot 46,1) + (3,24 \cdot 43,6) + 1,12 \cdot 31,7}{100} = 43,4.$$

Таким образом, дистилляция бензинового раствора жира, извлеченного из сушенки, вызывает снижение кислотного числа жира, приблизительно на пять единиц в основном за счет удаления низкомолекулярных кислот, присутствовавших в жире до дистилляции.

Опыт третий

Этот опыт проводился в тех же условиях температуры и режима процесса, что и предшествующий, но с меньшим количеством раствори-

теля для экстракции сушенки. Задачей было приготовить сушенку с влажностью, близкой к 20%, так как в предыдущем опыте влажность ее оказалась равной 12%. Сырьем служила соленая вобла, как и в предыдущем опыте.

Характеристика химического состава сырья и содержащегося в нем жира приведена в табл. 9.

Таблица 9

Химический состав соленой воблы (в %)				Жир, выделенный из соленой воблы		
влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	иодное число	число омыления
48,57	6,93	3,70	20,33	49,3	98,3	195,4

В качестве растворителя для жира применялся петролейный эфир с температурой кипения 40—75°.

Количество сырья, взятого для сушки, составляло 1190 г, температура стенок сушилки 120°, время высушивания 2 часа 20 минут. После высушивания получено 787 г сушенки красновато-коричневого цвета. Химический состав сушенки и характеристика заключенного в ней жира приведены в табл. 10.

Таблица 10

Химический состав сушенки (в %)				Жир, выделенный из сушенки		
влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	иодное число	число омыления
18,19	14,41	5,84	—	46,5	90,6	180,1

Количество выделенной и сконденсировавшейся влаги из сушенки составило 365 г. Потери при высушивании составляют таким образом $1190 - (787 + 365) = 38$ г. Сравнение показателей жира, содержащегося в исходном сырье, и жира сушенки свидетельствует, что и в данном опыте процесс высушивания оказал значительное влияние на качество жира сырья: небольшое снижение кислотного числа объясняется частичным удалением свободных жирных кислот с парами воды (при сушке). Понижение иодного числа указывает на частичное ухудшение качества жира, а снижение числа омыления подтверждает, что при высушивании с парами воды из сушенки удаляются более летучие свободные кислоты низкого молекулярного веса.

Более короткий промежуток времени сушки в предыдущем опыте, связанный с большим удалением влаги из высушиваемого материала, указывает на то, что скорость высушивания в первом случае была значительно выше (на 70%), чем в данном опыте. Можно предположить, что количество свободных кислот в сушенке в предыдущем опыте было несколько выше и связано с более энергичным высушиванием.

Последующее экстрагирование сушенки осуществлялось также в четыре приема. Расход бензина на экстракцию указывается в табл. 11.

Таблица 11

Настаивания	Количество бензина, взятого для экстракции (в мл)	Получено мисцеллы после сливания экстракта (в мл)
Первое	1200	920
Второе	1000	1000
Третье	850	840
Четвертое	850	840
Всего . .	3900	3600

Таким образом, при обезжиривании сушенки бензин удерживается ею в количестве около 280 г при первом спуске из экстрактора мисцеллы, что составляет около 23,3 % от количества залитого бензина, а общее количество всего оставшегося в экстрагируемой сушенке бензина после экстракции составило 60 % от веса сушенки.

Для экстрагирования сушенки было израсходовано восьмикратное количество бензина.

Определение показателей жира, извлеченного бензином из сушенки, проведено как в мисцелле, так и после отгонки растворителя. Данные приведены в табл. 12.

Таблица 12

Мисцелла	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир в мисцелле			Жир после дистилляции мисцеллы		
		кислотное число	иодное число	число омыления	кислотное число	иодное число	число омыления
После первого настаивания	5,66	46,5	91,2	211,4	40,7	86,3	—
После второго настаивания	1,36	54,7	84,7	216,6	47,3	70,6	—
После третьего настаивания	0,27	61,9	83,5	222,7	47,1	62,7	—
После четвертого настаивания	0,03	73,8	71,5	245,8	—	—	—

Из общего количества экстрагированного жира при первом настаивании извлекается бензином основная масса его в количестве 75,6 %, при втором настаивании извлекается 19,8 %, при третьем — 3,4 % и при четвертом — 1,1 %. Кислотное число полученных мисцелл показывает, что при экстракции бензином свободные кислоты жира извлекаются медленнее, чем нейтральный жир, т. е. к концу периода экстракции извлекаемый жир все более обогащается свободными кислотами.

Среднее кислотное число жира мисцеллы, полученной за весь период экстракции, составляет (по расчету) 48,9, т. е. довольно близко к кислотному числу жира мисцеллы первого настаивания. Изменения иодного числа, а также числа омыления жира по мере экстрагирования сушенки доказывают, что с каждым последующим настаиванием из сушенки извлекается жир все более пониженного качества. Характеристика жира после дистилляции, как и жира мисцеллы, дана в табл. 12.

Данные указывают на то, что количество свободных кислот в жире,

по сравнению с жиром мисцеллы, заметно уменьшилось за счет удаления низкомолекулярных летучих кислот. В то же время значительно снизилось и иодное число жира всех трех экстрактов. Следовательно, при дистилляции бензина качество жира ухудшилось, несмотря на уменьшение свободных кислот в нем. Среднее кислотное число жира после отгонки растворителя составило 41,7.

Результаты двух последних опытов оказались близкими. Таким образом, некоторое пересушивание сушенки (против 20% влаги) и избыток растворителя при остальных одинаковых условиях обработки не вызывают заметного различия в характере изменения качества жира в процессе экстракции.

Опыт четвертый

В предшествующих опытах сушенку получали при 120°; в данном опыте температура сушильного аппарата поддерживалась около 100°. Сырьем для опыта была соленая вобла, химический состав которой указывается в табл. 13.

Таблица 13

Химический состав соленой воблы (в %)				Жир, выделенный из соленой воблы			
влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	иодное число	число омыления	оксикислоты (в %)
53,95	9,93	3,18	—	43,8	96,7	192,3	3,56

Воблы взяты для сушки 1175 г, получено сушенки 685 г. Температура сушильного аппарата в течение опыта 100°. Время высушивания 8 часов 40 минут. Сушенка получена темнокоричневого цвета.

Химический состав и показатели жира сушенки приведены в табл. 14. Количество сконденсировавшейся влаги из паров, отходящих из сушильного аппарата, 460 г. Потери при высушивании 1175 — (685 + 460) = 30 г.

Таблица 14

Химический состав сушенки				Жир, выделенный из сушенки			
влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	иодное число	число омыления	оксикислоты (в %)
19,67	16,38	5,77	—	44,8	74,2	192,6	12,71

Из сравнения показателей жира из соленой воблы и жира, полученного из сушенки, можно заключить о значительном изменении жира (на основании понижения иодного числа) под влиянием сушки. Несомненно, главную роль в этом сыграла продолжительность процесса высушивания.

Полученная сушенка в количестве 500 г подвергалась в дальнейшем экстракции бензином путем последовательного настаивания (см. табл. 15).

Таблица 15

Настаивания	Количество бензина, израсходованного для экстракции (в мл)	Получено мисцеллы после настаивания сушенки (в мл)
Первое	1000	745
Второе	750	707
Третье	700	705
Четвертое	700	705
Всего	3150	2862

Из приведенных данных видно, что при спуске мисцеллы первого настаивания сушенкой задержано 255 мл бензина, что составляет 25,5% от бензина, потраченного на первое настаивание, и 51% от сушенки, заложенной в экстрактор. Общее количество бензина, задержанного сушенкой, 288 мл, или 57,6% от веса сушенки. Израсходовано на экстракцию шестикратное количество бензина (по отношению к сушенке).

Экстрагирование жира из сушенки осуществлялось, как и в предшествующих опытах, последовательным четырехкратным настаиванием с бензином. Концентрация полученных мисцелл и показатели содержащегося в них жира, а также жира, освобожденного от растворителя, определяли дистилляцией. Данные приведены в табл. 15 и 15а.

Таблица 15а

Мисцелла	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир в мисцелле			Жир после дистилляции мисцеллы		
		кислотное число	иодное число	число омыления	кислотное число	иодное число	число омыления
После первого настаивания	7,14	44,7	82,4	215,0	42,2	82,0	201,8
„ второго „	2,30	54,5	85,0	231,7	48,4	85,3	203,4
„ третьего „	0,66	74,9	88,1	273,5	59,8	71,7	215,6
„ четвертого „	0,18	168,1	93,6	410,7	55,0	79,3	192,2

Из всего количества извлеченного из сушенки жира 70,6% было экстрагировано при первом настаивании, при втором настаивании — 21,6%, при третьем — 6,2%, при четвертом — 1,6%.

Среднее кислотное число жира мисцеллы за весь период настаивания составляет (по расчету) 50,6, а среднее кислотное число жира после отгонки растворителя — 44,8. Очень своеобразным оказался характер изменения иодного числа жира мисцеллы разного порядка экстрагирования. Вместо ожидаемого снижения иодного числа жира, как это имело место в предшествующих опытах, было обнаружено заметное возрастание его по мере продолжения экстракции. Причин такого явления не удалось установить, но, очевидно, с ним связаны и неопределенные колебания иодного числа в жире после дистилляции растворителя.

Средние величины иодного числа и числа омыления для жира мисцеллы и жира, освобожденного от растворителя дистилляцией, были:

иодное число 83,5, число омыления 225,4; для жира после дистилляции соответственно 82 и 204,1.

Таким образом, среднее иодное число жира мало отличается от истинного иодного числа мисцеллы первого настаивания и жира, полученного из нее после дистилляции.

Как показывают средние величины числа омыления, процесс дистилляции оказал существенное влияние на изменение характера и количество свободных кислот жира после отгонки растворителя: в готовом жире значительно снизилось количество низкомолекулярных (летучих кислот). На это указывает также уменьшение кислотного числа жира после дистилляции.

Сравнивая качество полученного после сушки и экстракции жира сушенки с жиром сырья соленой воблы, можно отметить, что высушивание массы до 19,67% остаточной влаги при 100° в течение восьми часов оказало более значительное влияние на снижение качества жира, чем подобная же обработка до 18,19% остаточной влаги в течение двух часов, но при температуре 120°.

Опыт пятый

Для опыта была взята мороженая вобла и небольшое количество леща (хранение восемь дней на льду) после доставки с холодильника. Сушка проводилась при температуре 120°. Химический состав сырья (смесь воблы и леща) указывается в табл. 16.

Таблица 16

Химический состав мороженых воблы + леща (в %)				Жир, выделенный из воблы + леща			
влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	иодное число	число омыления	оксикислоты* (в %)
71,00	7,33	3,00	3,22	39,1	116,1	187,8	1,34

Для опыта было взято 1945 г сырья. Высушивание продолжалось 3 часа 35 минут. Количество полученной сушенки 680 г. Количество сконденсированной воды, выделившейся из рыбы при высушивании, составило 1185 г. Потери при высушивании 1945 — (1185 + 680) = 80 г. Результаты анализов полученной сушенки приведены в табл. 17.

Таблица 17

Химический состав сушенки				Жир, выделенный из сушенки			
влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	иодное число	число омыления	оксикислоты* (в %)
16,70	16,52	8,68	11,14	22,7	122,5	191,6	5,81

Примечание. Количество оксикислот приведено суммарное, полученное из петролейно-эфирной вытяжки (1,31%) и из хлороформо-спиртовой (4,50%).

* В таблицах дано суммарное содержание оксикислот (в петролейно-эфирной вытяжке — 0,62% и в хлороформо-спиртовой, полученной после экстракции петролейным эфиром — 0,72%).

Влажность сушенки оказалась ниже ожидаемой (20%).

Процесс высушивания вызвал заметные изменения в жире сушенки по сравнению с жиром сырья. Количество свободных кислот в жире значительно снизилось.

Нужно отметить небольшое возрастание иодного числа жира сушенки, удовлетворительного объяснения чему, как и в предыдущем случае, нам не удалось найти.

Значительное увеличение (больше чем в четыре раза) оксикислот свидетельствует о процессе окисления жира сырья во время высушивания и, следовательно, о снижении его качества.

Для экстрагирования жира из сушенки применяли бензин.

Результаты приведены в табл. 18.

Таблица 18

Настаивания	Количество бензина, израсходованного для настаивания 500 г сушенки (в мл)	Получено мисцеллы после настаивания (в мл)
Первое	1300	935
Второе	900	870
Третье	850	850
Четвертое	850	860
Всего	3900	3415

Следовательно, при спуске мисцеллы первого настаивания из экстрактора сушенкой задержано 28,1% от бензина, потраченного на первое настаивание, или 63% от веса сушенки. Общее количество бензина, задержанного сушенкой, составляет 97% от веса сушенки.

На экстракцию сушенки израсходовано почти восьмикратное количество бензина.

Таким образом, если сушенка соленого сырья задерживает немногим больше половины по отношению веса бензина, то сушенка из свежего сырья задерживает его в количестве, почти равном весу сушенки.

Экстракция сушенки настаиванием проводилась в четыре приема. Концентрация полученных мисцелл и характеристика жира мисцеллы и жира после дистилляции приведены в табл. 18а.

Таблица 18а

Мисцелла	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир в мисцелле				Жир после дистилляции мисцеллы			
		кислотное число	иодное число	число омыления	оксикислоты	кислотное число	иодное число	число омыления	оксикислоты (в %)
После первого настаивания	7,33	23,5	97,7	185,2	11,9	21,0	104,2	210,2	6,6
После второго настаивания	1,38	33,4	111,4	221,2	16,4	28,9	89,1	226,9	11,0
После третьего настаивания	0,22	59,8	89,2	271,1	—	48,4	99,9	—	—
После четвертого настаивания	0,09	85,6	67,7	401,3	—	59,3	109,2	—	—

При экстракции жира из сушенки первым настаиванием было выделено 82,4%, вторым настаиванием — 14,4%, третьим настаиванием — 2,2%, четвертым настаиванием — 1% от общего количества экстрагированного жира.

Среднее кислотное число жира мисцеллы и жира после дистилляции: 26,3 и 23,1. Средние величины иодного числа и числа омыления для жира в мисцелле и жира после удаления растворителя были: иодное число 99,2 и 102; число омыления — 190,6 и 212,6 (для первых двух фракций, т. е. для 96,8% всего извлеченного жира).

Кислотное число жира в мисцелле и жира после удаления растворителя возрастает по мере хода процесса экстракции и дистилляции, но во всех четырех фракциях кислотность жира после отгонки растворителя меньше кислотности жира мисцеллы; разница между ними увеличивается по мере экстрагирования за счет удаления главным образом летучих кислот.

Показатели жира мисцеллы первой экстракции после испарения растворителя свидетельствуют о заметном изменении качества жира: значительное возрастание числа омыления указывает на расщепление некоторых ненасыщенных кислот глицеридов.

Небольшое повышение иодного числа осталось необъяснимым и в этом случае. Этот вопрос нуждается в специальном исследовании.

В жире, оставшемся после удаления растворителя из второго экстракта, расщепление ненасыщенных кислот происходит значительно интенсивнее, что подтверждается и значительным увеличением числа омыления и заметным уменьшением иодного числа.

Из приведенных выше данных можно сделать вывод, что дистилляция мисцеллы не улучшила качества жира. Это видно из того, что общее количество кислот в жире все же увеличилось. В общем дистилляция жира с низким кислотным числом не приводит к улучшению качества жира, получающегося после дистилляции. Качество жира воблы после сушки и дистилляции, по сравнению с жиром сырья (табл. 16), несомненно понизилось, хотя количество свободных кислот уменьшилось в среднем почти в два раза.

Следовательно, на качество жира свежей рыбы отрицательно влияет главным образом процесс высушивания, увеличивая количество оксикислот и понижая иодное число жира по сравнению с жиром исходного сырья. Подобное же влияние на жир отмечено в предшествующем опыте с соленым сырьем (воблой). Разница в том, что, в более кислом жире соленой воблы мало изменяется количество свободных кислот; в жире свежей воблы это количество заметно уменьшается в процессе обработки.

Данные исследования характера изменения жира в процессе сушки, экстракции и дистилляции на нескольких рыбных объектах позволили сделать следующие выводы:

1. Наиболее заметное отрицательное влияние на качество жира соленой или свежей рыбы оказывает высушивание.
2. В процессе экстракции извлекается сначала жир лучшего качества, а к концу процесса — жир ухудшенного качества.
3. Количество свободных жирных кислот в жире при дистилляции обычно уменьшается, однако качество жира снижается по сравнению с жиром сырья.

Исследование производственного метода экстракции на Астраханском заводе технической продукции

Полученные результаты были подвергнуты проверке в производственных условиях на заводе Астраханского рыбного комбината с некоторым изменением технологического процесса. На основе предваритель-

ного хронометрирования работы отдельных агрегатов было проведено три опытных переработки рыбных отходов (свежих и соленых) с некоторым изменением процесса сушки (в двух барабанах вместо четырех), с отделением мисцеллы первого настаивания от мисцеллы второго и третьего настаивания.

Сырьем для опытного испытания служили отходы, неоднородные по составу, в основном головы леща, сазана, судака, сома и небольшое количество отходов свежей сельди и красной рыбы.

Характеристика сырья и полуфабриката, полученного на отдельных этапах технологического процесса, приведена в табл. 19.

Таблица 19

Наименование пробы	Химический состав				Жир, выделенный из пробы		
	влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	иодное число	число омыления
Сырье	70,16	10,80	2,65	4,63	94,2	118,4	211,2
После пресса (жом)	66,29	5,83	3,94	9,14	—	—	—
Сушенка после первого барабана	51,53	6,74	4,70	—	38,8	126,4	213,2
Сушенка после второго барабана	37,04	8,86	5,84	—	33,8	126,8	216,6
Сушенка после пропарки (экстрактор 6)	48,69	1,71	6,20	15,82	—	—	—
Сушенка после пропарки (экстрактор 7)	44,48	1,52	5,86	19,58	—	—	—

Количество сырья, пропущенного через установку, составляло 8432 кг, из которых 6890 кг приходилось на отходы частика; остальное — отходы сельди и красной рыбы.

Продолжительность загрузки сырья в установку была 1 час 51 минута. Процесс высушивания происходил путем обогривания паром при давлении около 2 атм.

Средняя продолжительность отдельных операций технологического процесса приведена в табл. 20.

Таблица 20

Наименование операции	Варка	Прессование	Сушка		Экстракция							Дистилляция	
			первый барабан	второй барабан	первое настаивание	сливние	второе настаивание	сливние	третье настаивание	сливние	пропарка	первого слива	второго и третьего слива
Продолжительность (в мин.)	4	5	20	20	10	16	10	15	10	30	130	170	330

Из сравнения показателей жира сырья и полуфабриката на разных стадиях обработки (табл. 18а) следует, что 1) жир сырья, поступившего в обработку, обладал очень высокой кислотностью, 2) процесс высушивания весьма значительно снизил содержание свободных кислот в жире сушенки. Однако число омыления не только не снизилось, но даже несколько возросло, что указывает на образование некоторого количества

низкомолекулярных кислот, главным образом за счет окисления непредельных глицеридов. Это подтверждается дальнейшим уменьшением кислотного числа и повышением числа омыления жира сушенки во втором сушильном барабане.

Снижение свободных кислот и относительное увеличение иодного числа не компенсирует изменений в жире, произведенных окислительным действием воздуха при высокой температуре, на что указывает возрастание числа омыления. В процессе высушивания произошла также потеря жира за счет удаления части свободных жирных кислот с парами воды.

Экстрагирование полученной сушенки проводилось в двух экстракторах бензином путем трех последовательных настаиваний. Характеристика мисцелл, полученных в каждом экстракторе, приведена в табл. 21.

Таблица 21

Мисцелла	Условное обозначение времени настаивания	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир мисцеллы (экстрактор 6)			Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир мисцеллы (экстрактор 7)		
			кислотное число	иодное число	число омыления		кислотное число	иодное число	число омыления
После первого настаивания . . .	а	—	12,8	145,6	194,6	4,83	16,0	108,3	217,3
		б 6,34	18,4	135,2	223,8	—	—	—	—
После второго настаивания . . .		0,43	28,6	143,1	220,8	2,12	16,9	150,3	212,2
После третьего настаивания . .		0,18	33,1	153,1	236,7	0,33	26,8	151,3	225,4

Примечания. 1. Средняя концентрация мисцеллы каждого настаивания определялась следующим образом. Во время настаивания (10 минут) трижды отбирались пробы мисцеллы через равные промежутки времени, среднюю концентрацию жира в трех соединенных пробах мисцеллы приблизительно принимали за среднюю концентрацию жира в мисцелле каждого настаивания.

2. Первое настаивание бензином в экстракторе 6 продолжалось 90 минут (мисцелла б) вместо 10 минут (мисцелла а), вследствие засорения спускной трубы.

Как видно из табл. 21, в результате экстрагирования сушенки в двух экстракторах обнаружилась очень значительная разница в показателях жира вследствие различия во время первого настаивания.

В экстракторе 6 при первом (очень продолжительном) настаивании в растворитель перешло около 92% (см. мисцелла б) всего экстрагированного жира¹, в экстракторе 7 первым настаиванием было извлечено только 66% жира; при втором-третьем настаивании в экстракторе 6 было извлечено жира 6 и 2%, в экстракторе 7 — 29 и 5% жира.

Считая количество мисцеллы, полученной в обоих экстракторах, приблизительно одинаковым, можно принять, что за первые два настаивания сушенки в экстракторе 6 извлечено жира приблизительно столько же, сколько за все время экстракции (три настаивания) в экстракторе 7.

Сравнивая показатели жира мисцелл от первого настаивания в обоих экстракторах нужно отметить, что за 10 минут первого настаивания в экстракторе 6 получен жир лучшего качества.

Удлинение срока первого настаивания до 90 минут (мисцелла б) изменило характер жира в худшую сторону не только по сравнению

¹ Расчет исходит из приблизительно одинакового количества мисцелл, сливаемых из экстрактора после каждого настаивания.

с жиром, извлеченным за первые 10 минут настаивания, но и с жиром мисцеллы второго настаивания в экстракторе 7. Таким образом, подтверждаются все приведенные ранее указания на ухудшение качества жира, извлекаемого бензином по мере настаивания.

Так же, как и при лабораторных условиях экстрагирования, извлекаемый жир изменяется с каждым последующим настаиванием (постепенное увеличение кислотного числа и числа омыления).

Наблюдалось отмеченное уже при лабораторных исследованиях явление изменения иодного числа: последнее возрастает по мере настаивания.

Дистилляцию полученных мисцелл осуществляли так, что мисцеллы первого настаивания (из обоих экстракторов) собирали в один дистиллятор, где подвергали выпариванию; мисцеллы второго и третьего настаивания собирали в другой дистиллятор.

Дистилляция проводилась сначала глухим, а затем острым паром; продолжительность дистилляции мисцелл первого настаивания около 3 часов, мисцеллы второго и третьего настаивания — 5,5 часа.

В первом дистилляторе температура поднялась за 2,5 часа до 103° (глухой пар) и за 0,5 часа с 103° до 110° (острый пар), во втором экстракторе за 5 часов до 94° (глухой пар) и за 0,5 часа с 94° до 109° (острый пар).

За весь период дистилляции через равные промежутки отбиралось три пробы, которые по отдельности испытывали на содержание жира и на его качественное состояние. Полученные данные сведены в табл. 22.

Таблица 22

№ пробы	Дистиллятор 1				Дистиллятор 2			
	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Кислотное число	Иодное число	Число омыления	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Кислотное число	Иодное число	Число омыления
Первая . .	19,48	21,4	122,0	241,4	2,92	28,5	123,4	237,9
Вторая . .	—	—	—	—	2,96	25,4	127,2	226,0
Третья . .	68,56	13,1	139,0	210,4	57,34	17,4	155,6	223,7

Характеристика жира на разных стадиях дистилляции показывает, что 1) в этом процессе жир освобождается от части свободных кислот, главным образом летучих, 2) несмотря на меньшую продолжительность дистилляции смеси мисцелл первого настаивания жир освобождается от низкомолекулярных кислот в такой же степени, как жир второго и третьего настаивания, 3) дистилляцию мисцелл первого и соединенных второго и третьего настаиваний целесообразно проводить раздельно, чтобы получить 70—75 % жира лучшего качества.

Результаты исследования, полученного после удаления растворителей жира до и после очистки центрифугированием, приводятся в табл. 23.

Последующая очистка жира (из мисцелл первого настаивания) центрифугированием, как видно, не оказала существенного влияния на изменение качества жира, кроме удаления из него механических загрязнений (воды и частиц ткани). Более заметны изменения для жира вто-

Таблица 23

Наименование жира	Жир неочищенный			Жир после центрифугирования		
	кислотное число	иодное число	число омыления	кислотное число	иодное число	число омыления
Жир, полученный из мисцелл первого настаивания	10,1	128,1	191,6	11,3	122,5	181,5
Жир, полученный из мисцелл второго и третьего настаиваний	15,1	124,0	190,7	12,3	102,7	162,3

рого и третьего настаиваний, но возможно, что это явление случайного характера.

Другое опытное испытание на производственной установке Астраханского рыбокомбината было проведено с соленым сыром. Сырьем служили соленые отходы при разделке сельди и целая сельдь в количестве 10 500 кг. Химический состав этого сырья приведен в табл. 24.

Таблица 24

Наименование пробы	Химический состав сырья (в %)				Жир, выделенный из пробы		
	влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	иодное число	число омыления
Сырье	56,48	10,76	3,18	14,48	29,8	135,6	260,0
После первого прессования	41,35	9,10	5,40	15,56	—	—	—
Бульон от первого прессования	74,94	20,45	0,18	0,55	16,9	179,0	175,1
После второго прессования (жом)	50,32	8,29	5,57	8,33	—	—	—
Бульон от второго прессования	95,73	1,16	0,26	0,04	19,5	171,6	168,1
Сушенка после первого барабана	37,77	9,78	6,12	—	24,5	105,6	256,0
Сушенка после второго барабана	28,61	11,30	6,67	—	24,3	108,0	271,7
Сушенка после пропарки (экстрактор 5)	55,40	1,78	5,25	10,41	—	—	—
Сушенка после пропарки (экстрактор 6)	56,61	1,63	5,24	10,49	—	—	—

Примечание. Плотный остаток (без жира) в пробах № 3 и 5 составлял 4,61 и 3,11%. Продолжительность загрузки сырья 2 часа 14 минут.

Соленое сырье отмачивали после прессования в течение 70—85 минут, занимая в целом около 2,5 часа.

Процесс обработки самого сырья был изменен в том отношении, что после варки, прессования и оточки полуфабрикат вновь (через варильник) направлялся в пресс для вторичного прессования и затем поступал в сушильный аппарат. Технологический учет продукции на

отдельных этапах обработки дал результаты, которые приводятся в табл. 25.

Таблица 25

Наименование продукта	Количество продуктов (в кг)	Процент от веса сырья
Сырье (соленая сельдь)	10 500	100
Полуфабрикат после первого прессования . . .	4 089	38,9
Бульон после первого прессования	7 494	71,4
Полуфабрикат после отмочки	5 259	50,1
Полуфабрикат после второго прессования . . .	3 745	35,7
Бульон после второго прессования	1 859	17,7
После сушки	3 023	28,8

Произведя подсчеты на основании данных табл. 24 и 25, можно установить, что при вторичном прессовании (после отмочки) полуфабрикат теряет в основном влагу, так как потери жира, азотистых веществ и соли составили всего 0,7%, следовательно, из общей потери $50,1 - 35,7 = 14,4\%$ влага составила 13,7%. Таким образом, прессованием после отмочки удалось удалить значительное количество влаги и тем значительно сократить как продолжительность сушки, так и расход пара.

По табл. 24 можно судить также об изменениях жира, начиная с сырья, поступающего на обработку до выпуска сушенки. Первым прессованием из проваренного полуфабриката был выделен жир, заметно отличающийся по качеству от жира сырья: он имел низкое кислотное число и число омыления, повышенное иодное число, что позволяет отнести отпрессованный из проваренного полуфабриката жир к более высокому сорту, чем жир сырья. Вторичное прессование (после отмочки) дало жир в меньшем количестве; этот жир имел показатели, довольно близкие жиру первого прессования.

Определение показателей жира из общих бульонов после месячного хранения в закатанных консервных банках при комнатной температуре дало результаты, которые приводятся в табл. 26.

Таблица 26

Жир бульона	Показатели жира		
	кислотное число	иодное число	число омыления
После первого прессования	17,4	186,0	178,6
После второго прессования	27,9	160,5	156,0

Из сравнения приведенных показателей с показателями жира, отделенного от бульона после отстаивания в процессе производства, значительные изменения показал жир бульона второго прессования: особенно значительно увеличилось кислотное число, снизились иодное число и число омыления. Отпрессованный жир весьма отличался не только от жира сушенки и жира экстрагированного из нее, но и от жира сырья, поступившего на переработку.

При высушивании отпрессованного полуфабриката (жома) уменьшилось количество свободных кислот жира. В процессе сушки произошло значительное снижение иодного числа наряду с значительным увеличением числа омыления. Это указывает на то, что произошло частичное разрушение некоторого числа двойных связей в глицеридах жира под действием окислительного процесса с образованием низкомолекулярных кислот, которые затем улетучились из жира с парами воды.

Дальнейшая обработка сушенки растворителем (бензином) проводилась в экстракторах 5 и 6 путем заливки бензином и настаиванием в течение 10 минут.

Данные по работе экстракторов приведены в табл. 27.

Таблица 27

Наименование операции	Продолжительность операции (в мин.)	
	экстрактор 5	экстрактор 6
Загрузка сушенкой	95	55
Первая заливка бензина	30	25
Настаивание	10	10
Спуск мисцеллы	30	32
Вторая заливка бензина	50	30
Настаивание	8	7
Спуск мисцеллы	20	53
Третья заливка бензина	30	59
Настаивание	8	8
Спуск мисцеллы	15	22

Характеристика жира полученных мисцелл в обоих экстракторах приводится в табл. 28.

Таблица 28

Мисцелла	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир мисцеллы из экстрактора 5			Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир мисцеллы из экстрактора 6		
		кислотное число	иодное число	число омыления		кислотное число	иодное число	число омыления
После первого настаивания	19,71	20,5	142,7	205,9	5,07	31,9	138,9	235,6
После второго настаивания	8,44	23,5	149,5	202,1	1,01	35,9	137,4	242,4
После третьего настаивания	2,15	38,7	145,9	241,1	0,41	40,4	141,4	216,6

Как видно из табл. 28, концентрация жира в мисцелле при настаивании в экстракторе 5 оказалась гораздо выше, чем в экстракторе 6. Значительное повышение концентраций жира в экстракторе 5 по сравнению с обычными концентрациями при настаивании было связано, видимо, с погрешностями при отборе проб из экстрактора 5.

В обоих экстракторах по мере извлечения жира концентрация жира в мисцелле резко уменьшилась. Так, при первом настаивании было извлечено в экстракторе 5 — 65%, а в экстракторе 6 — 78,1%; при втором настаивании — 27,9% и 15,5%; при третьем настаивании 7,1 и 6,4% по отношению ко всему количеству извлеченного жира.

Как и при экстрагировании свежего сырья, количество свободных кислот по мере экстракции возрастает.

При экстракции бензином отмечается почти такой же характер изменения кислотного числа извлекаемого жира с каждым новым настаиванием, как и в предыдущих случаях, оно неизменно повышается, но иодное число почти не испытывает изменений, число омыления повышается.

По сравнению с характером жира, содержащегося в сушенке (табл. 24), жир, извлеченный из сушенки растворителем, имеет значительно пониженное число омыления и возросшее иодное число. Отсюда можно допустить, что значительная часть из образовавшихся свободных кислот, а также большая часть окисленных глицеридов жира могла задержаться при экстрагировании в сушенке и тем нарушалось соотношение между насыщенной и ненасыщенной частями жира в сторону увеличения последней (возросшие иодные числа в жире мисцеллы).

При высушивании несоленых отходов (табл. 19 и 21) жир мисцелл имел более высокое число омыления, чем жир сушенки перед экстракцией; иодное число его, как обычно для жира мисцеллы, также было выше, чем в сушенке. В этом случае, повидимому, имело место задерживание в сушенке свободных кислот, но оно было не столь значительным, как в случае обработки соленых отходов.

Мисцеллы первого настаивания соединяли вместе и отгоняли из дистиллятора 1. Мисцеллы второго и третьего настаивания отгоняли из дистиллятора 2 обычным способом (нагреванием сначала тихим, затем острым паром). Температурный режим во время дистилляции: в дистилляторе 1 при начале отгонки температура мисцеллы была 93°, в конце отгонки — 102° (продолжительность 2 часа 45 минут), последующая продувка острым паром при 102° продолжалась 35 минут.

В дистилляторе 2 перегонка началась при 95°, закончена при 101° (продолжительность 6 часов), продувка (прессовка) острым паром при 102° продолжалась в течение 40 минут. Пробы жира отбирали аналогично предыдущему опыту. Результаты исследования жира в процессе дистилляции приведены в табл. 29.

Таблица 29

№ пробы	Дистиллятор 1					Дистиллятор 2				
	концентрация жира в мис- целле (в %)	кислотное число	иодное число	число омыления	удельный вес мисцеллы 15° 4	концентрация жира в мис- целле (в %)	кислотное число	иодное число	число омыления	удельный вес мисцеллы 15° 4
Первая	67,97	26,0	127,8	212,3	0,9334	9,95	39,6	128,6	252,3	0,7636
Вторая	63,47*	26,3	130,8	221,0	0,9504	11,14	39,4	129,6	254,0	0,7726
Третья	75,38	26,5	131,3	210,9	0,9404	26,66	37,4	125,2	238,5	0,8555

* Наблюдаемое понижение концентрации жира в растворителе объясняется периодическим добавлением в дистиллятор мисцеллы во время процесса испарения.

Как видно из табл. 29, кислотное и иодное число жира мисцеллы от первого настаивания почти не изменилось в процессе дистилляции; число омыления несколько увеличилось.

По сравнению с жиром сырья, жир, полученный в начале экстракции, лучше по своим химическим показателям. Жир, полученный последующей экстракцией, уже значительно уступает по кислотному числу жиру сырья и жиру, извлекаемому из сушенки в начале экстракционного процесса. Кроме того, дистилляция оказывает более заметное влияние на последующие экстракты жира (второго и третьего настаивания), понижая кислотное число и число омыления его.

Дальнейшая очистка жира проводилась центрифугированием.

В табл. 30 приведены показатели жира, полученного раздельной дистилляцией, до и после центрифугирования.

Таблица 30

Наименование жира	Жир до центрифугирования			Жир после центрифугирования		
	кислотное число	иодное число	число омыления	кислотное число	иодное число	число омыления
Жир, полученный из мисцеллы первого настаивания	23,6	144,0	197,5	25,8	145,5	199,2
Жир, полученный из мисцеллы второго и третьего настаивания	27,7	145,6	202,3	28,1	138,6	206,1

Данные табл. 30 показывают, что центрифугированием достигается только очистка жира от механических загрязнений. Надо считать, что центрифугирование практически не изменило химической природы жира.

Полученные данные позволяют заключить, что переработкой сырья на заводской установке удалось добиться удаления из жира значительной части свободных кислот, находившихся в жире сырья.

Изучение влияния высушивания на качество жира

В дальнейшем исследовании надлежало выяснить влияние режима высушивания полуфабриката на качество получаемого жира. Высушивание сырья проводилось на лабораторной сушилке под вакуумом.

Опыт шестой

Ориентировочный опыт в условиях вакуума был проведен на свежей вобле. Химический состав сырья приведен в табл. 31.

Таблица 31

Сырье	Содержание влаги (в %)	Жир, выделенный из воблы		
		кислотное число	оксикислоты экстрагированные петролевым эфиром (в %)	оксикислоты, экстрагированные хлороформно-спиртовой смесью (в %)
Вобла свежая	73,70	41,3	—	1,04

Сырье хранилось в течение 52 дней во льду. Для получения сушенки в достаточном для исследования количестве сушка проводилась два раза; каждый раз брали 1 кг рыбы. Продолжительность высушивания, температура, режим и другие показатели приведены в табл. 32.

Таблица 32

Первое высушивание						Второе высушивание					
продолжительность (в мин.)	температура сушки (в °C)	остаточное давление (в мм)	количество сушенки (в г)	количество испарившейся воды (в г)	потери (в г)	продолжительность (в мин.)	температура сушки (в °C)	остаточное давление (в мм)	количество сушенки (в г)	количество испарившейся воды (в г)	потери (в г)
130	90	110	315	668	17	120	90	95	334	632	34

Характеристика полученной сушенки после смешивания ее от двух сушек приведена в табл. 33.

Таблица 33

Наименование полу- фабриката	Влажность средняя (в %)	Жир, выделенный из сушенки			
		кислотное число	подное число	оксикислоты, экстрагированные петролевым эфиром (в %)	оксикислоты, экстра- гированные хлоро- формно-спиртовой смесью (в %)
Сушенка	15,62	30,5	139,9	0,32	8,05

Как видно из табл. 33 высушивание под вакуумом не дало лучшего результата в отношении качества жира сушенки, по сравнению с высушиванием того же сырья при доступе воздуха (табл. 16 и 17); кислотное число снизилось и, наоборот, возросло количество оксикислот: 8,38% по сравнению с 5,81% в жире сушенки при высушивании с доступом воздуха. Возможно, в этом случае сыграло роль предварительное хранение сырья в течение 52 суток во льду.

Для экстрагирования было взято 455 г сушенки; экстрагирование проводилось бензином с предельной точкой кипения 120° путем четырехкратного последовательного настаивания (по 20 минут) в следующих количествах (в мл):

первое настаивание	900
второе настаивание	550
третье настаивание	550
четвертое настаивание	550

Всего . . . 2550

Таким образом, на экстракцию сушенки израсходовано 5,5-кратное количество бензина. Экстракция заканчивалась после четырехкратного настаивания сушенки с бензином. Полученная мисцелла подвергалась дистилляции. Результаты приведены в табл. 34.

Таблица 34

Мисцелла	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир в мисцелле			Жир после дистилляции	
		кислотное число	иодное число	окислительная способность по перекиси азота (в %)	кислотное число	иодное число
После первого настаивания	7,32	30,1	106,6	3,87	26,3	91,0
После второго настаивания	2,78	42,9	119,1	1,93	37,7	86,8
После третьего настаивания	0,56	66,8	116,5	—	60,7	96,7
После четвертого настаивания	0,20	103,7	138,6	—	77,4	81,3

На основании полученных концентраций мисцелл можно установить, что первым настаиванием было извлечено 67,4 %, вторым настаиванием — 25,6 %, третьим — 5,2% и четвертым — 1,8 % от всего количества извлеченного жира.

Среднее кислотное число жира мисцеллы и жира после дистилляции составляло: 36,6 и 31,9, иодное число соответственно 110,9 и 90,0. Следовательно, изменение свободных жирных кислот жира при экстракции и дистилляции происходит в том же направлении, как и в жире при высушивании с доступом воздуха (табл. 18а). Что касается изменения иодного числа жира на тех же этапах процесса, то после сушки с доступом воздуха иодное число жира после дистилляции растворителя повышается сравнительно с иодным числом жира после экстракции (табл. 18а); при вакуумной сушке оно изменяется на этих этапах в обратном направлении.

Общая тенденция возрастания кислотного числа жира имеет место и в этом опыте. Иодное же число, которое повышается в жире мисцелл по мере настаивания в жире, полученном из тех же мисцелл после отгонки бензина, не показывает такого изменения. Отсутствие данных по числу омыления не позволило сделать выводов об изменениях, протекающих в жире при обработке под вакуумом.

Для уточнения влияния вакуума на жир получаемой сушенки намечено было провести два опыта. В одном опыте первая часть процесса высушивания проводилась под вакуумом, а вторая — при доступе воздуха, в другом — первая часть процесса осуществлялась при доступе воздуха, а вторая — под вакуумом.

Кроме того, было проведено также высушивание только под вакуумом. Высушиванию подвергался соленый леж.

Опыт седьмой

Для получения достаточного для анализа количества жира сушка выполнялась в два приема. Химическая характеристика сырья и содержащегося в нем жира дана в табл. 35.

Для первой сушки было взято 1175 г, для второй — 1200 г. Получено сушенки после первой сушки 785 г, после второй — 765 г. Выделено воды при первой сушке 356 г, при второй — 415 г. Потери воды при первой

Таблица 35

Сырье		Содержание (в %)				Жир сырья			
		влага	жир	азот	минеральные вещества	хлористый натрий	кислотное число	иодное число	число омыления
Соленый	лещ.	48,84	4,33	4,02	21,87	14,90	24,7	130,8	199,5
Соленый	лещ.	47,67	7,53	4,04	—	—	30,8	133,3	213,9
Среднее		—	—	—	—	—	28,5	132,4	208,6

сушке 35 г, при второй — 20 г, продолжительность первой сушки 4 часа 5 минут, второй сушки — 3 часа 55 минут, влажность сушенки после первой сушки 19,62%, после второй — 14,61%.

Обе сушки протекали не вполне удачно; при первой сушке вытянуло часть выделившейся воды обратно в сушилку, высушивание нужно было продолжить, при второй сушке выгруженная сушенка оказалась недосушенной, поэтому она была загружена обратно в сушилку для досушивания. Продолжительность каждой сушки около четырех часов.

Средняя проба для химического анализа была приготовлена из двух образцов сушенки. Результаты приведены в табл. 36.

Таблица 36

Химический состав сушенки (в %)				Жир, выделенный из сушенки		
влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	иодное число	число омыления
17,32	9,88	6,63	31,92	27,4	85,1	226,5

Сушка проводилась при температуре 80° и остаточном давлении около 30—50 мм.

Сравнивая качественное состояние жира в сушенке и сырье, можно отметить, что количество свободных кислот осталось почти без изменения, но очень сильно понизилось иодное число и возросло число омыления. Очевидно, недочеты при проведении высушивания вызвали столь заметное изменение жира, видимо, вследствие процесса окисления.

Для экстракции было взято 800 г сушенки, которая обезжиривалась по принятому нами методу настаивания с бензином (табл. 37).

Таблица 37

Настаивания	Количество бензина, израсходованного на экстракцию (в мл)	Получено мисцеллы (в мл)
Первое	1600	1225
Второе	1200	1110
Третье	1100	1110
Четвертое	950	1045
Всего	4850	4490

Общее количество растворителя, задержанного сушенкой, составило 45% от веса сушенки. На экстрагирование было израсходовано шестикратное количество бензина.

Содержание жира в мисцелле и его химическая характеристика приведены в табл. 38.

Таблица 38

Мисцелла	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир в мисцелле				Жир после дистилляции			
		кислотное число	водное число	число омыления	окислители, экстрагированные петролейным эфиром (в %)	кислотное число	водное число	число омыления	окислители, экстрагированные петролейным эфиром (в %)
После первого настаивания	4,77	30,5	79,9	221,9	9,16	29,4	76,9	219,7	10,5
После второго настаивания	0,99	37,7	84,4	221,4	8,91	30,6	79,4	219,7	12,5
После третьего настаивания	0,18	57,9	113,4	—	—	38,0	84,6	—	—
После четвертого настаивания	0,07	81,6	—	—	—	78,0	66,0	—	—

Пропарка сушенки после экстракции увлажнила сушенку до 48,11% при 1,39% содержания жира.

Из общего количества жира, извлеченного из сушенки, за первое настаивание было извлечено 79,4%, за второе — 16,5%, за третье — 3% и за четвертое — 1,1%. Характерной особенностью состояния жира в мисцелле и после дистилляции следует отметить то, что процесс дистилляции оказал на состояние жира гораздо меньшее влияние, чем во всех предыдущих случаях дистилляции; кислотное число понизилось заметно, но число омыления изменилось очень незначительно. Обычный характер нарастания кислотности с каждым последующим настаиванием сохранился в полной мере и здесь. Нарушение режима высушивания и связанное с этим значительное удлинение самого процесса вызвало падение водного числа жира (см. табл. 34 и 35) и значительное возрастание числа омыления. Незначительное понижение числа омыления в процессе дальнейшей обработки (экстракция и дистилляция) позволяют предполагать, что увеличение числа омыления за время сушки произошло не за счет образования свободных низкомолекулярных кислот, которые в большом количестве улетучились под вакуумом, а за счет радикалов кислот с укороченной углеродной цепью, оставшихся от некоторых молекул высокомолекулярных ненасыщенных кислот, входящих в состав глицеридов. Такое укорачивание кислотных радикалов происходило по месту двойных связей за счет воздействия кислорода воздуха. По сравнению с окислительным процессом гидролитический распад глицеридов мог иметь место в гораздо меньшей степени. На фоне окислительного процесса, вызванного очевидно нарушением режима сушки, оказалось невозможным установить влияние вакуума при высушивании.

Опыт восьмой

Оба последующих опыта исследований проводились на одном и том же соленом сырье — вогле, химическая характеристика которого приведена в табл. 39.

Таблица 39

Сырье	Химический состав (в %)				Жир воблы			
	влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	иодное число	число омыления	оксикислоты, экстрагированные петролевым эфиром (в %)
Вобла соленая	48,65	10,38	3,45	20,14	30,6	98,4	215,8	4,59

Высушивание проводилось сначала под вакуумом (1 час), а затем при доступе воздуха; общая продолжительность высушивания 1 час 45 минут.

Сушка под вакуумом происходила при 90° и остаточном давлении 50 мм, вторая часть сушки продолжалась при 110° и давлении, близком к атмосферному.

Количество сырья, загруженного в сушильный аппарат 1200 г
 Получено сушенки после высушивания 780 „
 Количество испарившейся при сушке воды 375 „
 Потери 45 „

Химический состав полученной сушенки и показатели содержащегося в ней жира даны в табл. 40.

Таблица 40

Наименование полуфабриката	Химический состав (в %)			Жир, выделенный из сушенки			
	влага	жир	азот	кислотное число	иодное число	число омыления	оксикислоты, экстрагированные петролевым эфиром (в %)
Сушенка	17,79	18,39	5,26	29,8	82,8	218,1	7,13

Влияние высушивания при указанных выше условиях практически не оказало влияния на изменение количества свободных кислот в жире и на число омыления, но весьма заметно сказалось на снижении иодного числа, т. е. на уменьшение количества двойных связей в глицеридах.

Увеличение количества оксикислот указывает на то, что уменьшение двойных связей произошло за счет окислительного процесса.

Для экстрагирования было взято 600 г сушенки. Продолжительность настаивания с бензином 10 минут (табл. 41).

Общее количество растворителя, оставшегося в сушенке после настаивания, составило 26,6% от экстрагируемой сушенки. Влажность сушенки после пропарки 41,98%, содержание жира 1,47%. Количество израсходованного растворителя было 5,5-кратным по отношению к весу сушенки.

Таблица 41

Настаивания	Количество бензина, израсходованного на экстракцию (в мл)	Получено мисцеллы (в мл)
Первое	1150	860
Второе	750	835
Третье	750	825
Четвертое	650	620
Всего	3300	3140

Характеристика жира в мисцелле и жира после дистилляции приведена в табл. 42.

Таблица 42

Мисцелла	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир в мисцелле			Жир после дистилляции		
		кислотное число	иодное число	число омыления	кислотное число	иодное число	число омыления
После первого настаивания	9,14	32,2	75,1	219,1	29,7	79,9	203,9
После второго настаивания	2,28	34,9	78,8	215,2	30,5	76,7	205,7
После третьего настаивания	0,33	44,8	79,0	224,0	30,0	62,7	219,9
После четвертого настаивания	0,19	93,5	91,6	556,6	31,0	62,8	—

Степень экстракции жира из сушенки выразилась таким образом. За первое настаивание извлечено 76,6%, за второе — 19,1%, за третье — 2,7% и за четвертое — 1,60%. На основании показателей кислотного числа жира в мисцелле и жира после дистилляции можно отметить, что характерная особенность возрастания свободных кислот в экстракте по мере извлечения сохранилась и в данном случае, однако после дистилляции содержание свободных кислот в жире оказалось практически одинаковым во всех образцах освобожденного от растворителя жира.

Особенностью изменения качества жира оказалось то, что если в мисцеллах иодное число жира почти не менялось по мере экстракции, за исключением последнего четвертого настаивания, то в жире при дистилляции изменение иодного числа было очень заметно. На основании данных таблицы, отнесенных к отдельным фракциям мисцеллы, довольно трудно представить общую картину изменений жира при дистилляции, но она становится ясной, если сравнить средние показатели жира всей мисцеллы со средними показателями жира после дистилляции (табл. 43).

Таблица 43

Жир в мисцелле			Жир после дистилляции		
кислотное число	иодное число	число омыления	кислотное число	иодное число	число омыления
34,0	76,2	223,1	29,8	78,6	204,7

Из этих и предыдущих данных нетрудно видеть характер изменений, происходящих в жире рыбного сырья в процессе его обработки.

Во время высушивания состав жира изменяется за счет окисления части ненасыщенных кислот его, причем ненасыщенные кислоты отчасти остаются в виде оксикислот, отчасти окисляются дальше с отщеплением низкомолекулярных кислот, которые в значительной части удаляются с парами воды.

При экстракции из сушенки жир, видимо, несколько окислялся (понижение йодного числа, повышение кислотного числа и числа омыления). Дистилляция при высокой температуре приводит к частичному удалению из жира свободных низкомолекулярных кислот (снижение кислотного числа и числа омыления).

Опыт девятый (высушивание под частичным вакуумом)

Заключительный процесс сушки с частичным применением вакуума проводился в такой последовательности. Высушивание при доступе воздуха 40 минут при 110—113° и затем при 83—95° в течение 50 минут при остаточном давлении 30 мм. Общая продолжительность высушивания 1 час 30 минут (табл. 44).

Таблица 44

Сырье	Химический состав (в %)				Жир воблы			
	влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	йодное число	число омыления	оксикислоты, экстрагированные петролейным эфиром (в %)
Вобла соленая	50,68	9,51	3,01	19,03	30,5	109,5	210,4	3,64

Данные анализа сырья несколько отличаются от состава того же вида сырья, приведенного в табл. 39.

Количество сырья, загруженного в сушильный аппарат	1200 г
Получено сушенки	765 г
Количество воды, испарившейся при сушке	415 г
Потери	25 г

При высушивании химический состав сырья изменился следующим образом (табл. 45).

Таблица 45

Название полуфабриката	Химический состав в %				Жир, выделенный из сушенки				
	влага	жир	азот	минеральные вещества	кислотное число	йодное число	число омыления	оксикислоты, экстрагированные петролейным эфиром (в %)	
Сушенка	21,48	15,83	4,84	30,92	30,3	83,9	221,1	9,19	

Сравнение показателей жира сырья и сушенки приводит к заключению, что гидролиз жира, видимо, происходил в процессе высушивания в меньшей степени, чем окислительный процесс, который заметно изме-

нил качество жира (значительное снижение иодного числа и возрастание количества оксикислот). Кроме того, небольшое увеличение числа омыления указывает на образование во время сушки низкомолекулярных кислот, часть которых удалилась с парами воды.

Для последующего извлечения жира из сушенки было взято 600 г сушенки (табл. 46).

Таблица 46

Настаивания	Количество бензина израсходованного на экстракцию (в мл)	Получено мисцеллы (в мл)
Первое	1150	880
Второе	850	790
Третье	700	760
Четвертое	650	700
Всего	3350	3130

Количество израсходованного растворителя было 5,6-кратным по отношению к весу сушенки. Количество растворителя, задержавшегося в сушенке, 36,6%. Влажность сушенки после пропарки 33,02%, жирность 1,52%.

Определение химических показателей жира, извлеченного на разных стадиях экстракции, и жира после дистилляции дало следующие результаты (табл. 47).

Таблица 47

Мисцелла	Концентрация жира в мисцелле (в %)	Жир в мисцелле			Жир после дистилляции		
		кислотное число	иодное число	число омыления	кислотное число	иодное число	число омыления
После первого настаивания	7,23	32,4	55,8	243,6	26,7	50,5	206,2
После второго настаивания	2,08	34,3	51,8	265,3	33,1	58,5	239,9
После третьего настаивания	0,41	41,3	55,1	338,5	33,6	59,8	255,4
После четвертого настаивания	0,13	52,9	53,6	526,2	—	62,4	—

За первое настаивание извлечено жира 73,3%, за второе — 21,2%, за третье — 4,2% и за четвертое — 1,3%.

Изменения кислотного числа жира мисцелл и жира после дистилляции не отличаются по своему характеру от изменения во всех предыдущих случаях экстракции и дистилляции, в частности, при сравнении с предшествующим опытом высушивания под вакуумом.

В отношении характера изменения ненасыщенности жира по мере экстракции его из сушенки (иодное число мисцелл разных фракций) можно отметить, что в данном опыте ненасыщенность жира почти не меняется в течение экстракции, в предшествующем опыте она медленно увеличивается к концу экстракции.

При дистилляции экстрагированных фракций соответственно изме-

няется ненасыщенность жира. В последнем опыте она несколько уменьшается в первой фракции после отгонки растворителя и немного возрастает в каждой из остальных трех фракций; в опыте восьмом ненасыщенность жира, наоборот, несколько увеличивается в первой фракции, в остальных трех уменьшается, особенно в последней. И все же в опыте восьмом ненасыщенность жира после дистилляции оказывается значительно выше и изменилась меньше по сравнению с жиром сырья, чем в опыте девятом. Учитывая к тому же более высокое число омыления в последнем опыте, можно считать, что изменение жира главным образом вследствие окисления шло более интенсивно в опыте девятом, по сравнению с опытом восьмым. Этот вывод подтверждается также большим количеством окислителей, образовавшихся в жире (опыт девятый) при высушивании соленой воблы.

Средние показатели для жира мисцеллы и жира после дистилляции, полученные в последнем опыте, приведены в табл. 48.

Таблица 48

Жир мисцеллы			Жир после дистилляции		
кислотное число	иодное число	число омыления	кислотное число	иодное число	число омыления
33,4	54,9	255,5	28,4	52,8	215,5

Сравнение средних показателей жира на указанных выше стадиях обработки (в обоих опытах) подтверждает значительное изменение состава жира под действием высушивания в разных условиях в опыте девятом по сравнению с опытом восьмым. На это указывает также значительное понижение иодного числа жира сушенки и значительное возрастание в нем числа омыления при проведении опыта девятого.

Так как в обоих опытах было взято одно и то же сырье (соленая вобла с определенными показателями жира), то из приведенных выше результатов сушки с двумя вариантами применения вакуума можно заключить, что начальное высушивание под разрежением меньше снижает качество жира, чем высушивание под разрежением, когда оно проводится во второй половине процесса сушки.

На основании исследований, проведенных как в лабораторных условиях, так и на Астраханском заводе технической продукции, можно считать точно установленным, что из всех операций производственного процесса отрицательное влияние на качество жира рыбного сырья оказывает процесс высушивания.

В процессе экстрагирования жира из сушенки бензином путем многократного настаивания в первую очередь извлекается до 75—76% экстрагируемого жира лучшего качества (с наименьшей кислотностью и менее окисленный).

При дистилляции мисцеллы достигается кажущееся повышение качества жира, за счет удаления части свободных (летучих) жирных кислот (понижение кислотного числа и числа омыления жира). Однако общий химический состав жира не становится лучше, так как обычно понижается ненасыщенность жира (непредельность жирных кислот).

Наиболее подходящей температурой высушивания следует считать 120°. При понижении температуры высушивания до 100°, во-первых, увеличивается продолжительность сушки почти в четыре раза; во-вторых, значительно снижается качество жира рыбного полуфабриката вследствие увеличения продолжительности окислительного действия воздуха на сушенку в сушильном аппарате.

Полувакуумное высушивание гораздо меньше изменяет качество жира рыбного полуфабриката в том случае, если разрежение в сушильном аппарате происходит в первой половине сушильного процесса. В общем при частичном проведении высушивания под вакуумом жир высушиваемого сырья изменяет свои качества в меньшей степени, чем при высушивании под обычным давлением.

Опытные исследования процесса переработки рыбных отходов, проведенные на Астраханском заводе на основе данных лабораторных испытаний, подтвердили выводы лабораторных исследований в отношении влияния процессов высушивания, экстракции и дистилляции на качество получаемого жира. Разница в качестве жира, извлеченного при первом настаивании сушенки из свежего сырья с бензином, и жира последующих настаиваний этого сырья меньше, чем между соответствующими настаиваниями, проведенными тем же методом на соленом сырье.

Более всего мисцеллы задерживается в сушенке, полученной из свежего сырья.

Есть основание считать, что жир, отпрессованный из проваренного сырья, содержит молекулы глицеридов, наименее затронутые гидролитическим и окислительным процессом и в качественном отношении может быть выше жира исходного рыбного сырья.

При обработке соленого рыбного сырья целесообразнее направлять полуфабрикат после отмочки не в сушильный аппарат (как это принято на производстве), а подвергать его вторичному прессованию для возможного удаления влаги и затем высушивать.

Введение дополнительного прессования после отмочки сэкономит расход пара на сушку и сократит время высушивания.

Выводы

1. Основное изменение жира происходит во время высушивания рыбного сырья и заключается главным образом в уменьшении ненасыщенности жирных кислот глицеридов жира под действием кислорода воздуха.

2. Качество жира сырья изменяется меньше при повышении температуры сушки и сокращении периода нагревания, по сравнению с высушиванием сырья при пониженной температуре, но с удлинением срока высушивания.

3. Применение частичного вакуума при высушивании обеспечивает меньшую изменяемость жира в течение этого процесса.

4. При экстрагировании жира из сушенки в первой из трех последовательно получаемых фракций мисцеллы содержится около 75% всего экстрагируемого жира. Этот жир по своему качеству лучше жира, содержащегося в остальных двух фракциях.

5. Составные части жира, полученного экстракцией бензином, значительно изменяются в зависимости от продолжительности экстрагирования.

6. При дистилляции мисцеллы происходит удаление из жира свободных низкомолекулярных кислот, но в общем он оказывается более низкого качества по сравнению с жиром рыбного сырья.

7. Процесс производственного экстрагирования сушенки нужно рационализировать в том смысле, чтобы мисцеллу от первого настаивания обрабатывать отдельно от мисцеллы двух остальных настаиваний.

8. Заслуживает серьезного внимания выяснение характера изменения ненасыщенности жира при сушке, экстракции и дистилляции. Этот вопрос требует специального исследования.

9. Жир, полученный из рыбного сырья после проваривания и прессования, оказывается лучше по своему качеству, чем жир, первоначально находившийся в рыбном сырье.

РАФИНАЦИЯ НЕСТАНДАРТНЫХ РЫБЬИХ ЖИРОВ

Мл. научный сотрудник К. А. Мрочков и Л. Е. Комарова

Лаборатория жиров ВНИРО

Выпускаемый заводами технической продукции экстракционный рыбий жир часто имеет высокое кислотное число (свыше 30 мг КОН). Улучшить его качество можно двумя путями, а именно: 1) изменением существующего технологического процесса получения жира и 2) дополнительной обработкой полученного жира (не изменяя режима основного технологического процесса), т. е. его рафинацией.

Цель данной работы — установить метод рафинации рыбьего жира, т. е. найти оптимальные условия нейтрализации свободных жирных кислот нестандартного жира с доведением его до I, II и III сорта.

Работа выполнена под руководством заведующего лабораторией проф. Колчева В. В. в 1940 г.

В практике маслوبيнно-жировой промышленности для снижения свободной кислотности масла чаще всего употребляют водные растворы едкого натра, реже применяют растворы углекислого натрия или смесь их.

При этом происходит образование жирнокислых солей, щелочных и щелочно-земельных металлов (мыл), нерастворимых в нейтральном масле. Вместе с тем с меньшей скоростью идет еще реакция омыления.

Омыление нейтрального жира — явление очень нежелательное, и при проведении процесса рафинации необходимо стремиться, чтобы полностью нейтрализовались лишь свободные жирные кислоты при минимальном омылении нейтрального жира.

Образующиеся мыла обладают адсорбционной способностью и, осаждаясь, увлекают растворенные в жире вещества (липоиды, красящие вещества) и частично нейтральный жир; образующийся отстой называют соапстоком.

Жир после обработки щелочью содержит некоторое количество мыла. Применение в процессе нейтрализации электролитов, в частности поваренной соли, способствует лучшему отделению жира от мыла. Более полно мыла удаляются из жира путем дополнительной обработки последнего (промывка водой, тузлуком, центрифугирование и т. д.).

Количество щелочи, необходимое для нейтрализации (K), можно определить по формуле:

$$K = \frac{S \cdot A \cdot M \cdot a}{B \cdot C \cdot 10}$$

где: S — кислотное число жира в мг КОН;

A — молекулярный вес щелочи, взятой для нейтрализации;

M — вес жира, взятого для нейтрализации;

a — коэффициент избытка щелочи;
 B — молекулярный вес едкого калия 56,1;
 C — процент содержания чистой щелочи в технической.

Теоретический выход жира после нейтрализации может быть подсчитан по формуле Равича (15):

$$N = 100 \frac{v - S}{v},$$

где: v — число омыления жира до нейтрализации;

S — кислотное число жира до нейтрализации.

Литературы по рафинации рыбьих жиров исключительно мало. Экстракционные рыбы жиры очень специфичны прежде всего тем, что имеют большую вязкость и высокие кислотные числа. Это должно сильно осложнить процесс нейтрализации (17).

Единственная работа по улучшению качества экстракционного рыбьего жира путем нейтрализации была проведена в 1937 г. сотрудниками Астраханского отделения ВНИРО (9).

Выбор нейтрализующего вещества

Взяв за основу метод щелочной нейтрализации, мы ограничились применением следующих веществ: NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH .

Каустическая сода была взята, как самое распространенное и испытанное при рафинации на различных жирах вещество.

Углекислый натрий интересен тем, что не омыляет нейтральный жир.

Нашатырный спирт не оказывает никакого химического влияния на масло.

Проверка нейтрализующих способностей этих веществ была проведена на трех образцах жира:

- 1) жир из сала дельфина, полученный холодным способом и окисленный при температуре $40 - 50^\circ$ с кислотным числом 10
- 2) жир рыбий (экстракционный) с кислотным числом 33
- 3) жир рыбий (экстракционный) с кислотным числом 50

Условия нейтрализации во всех опытах были одинаковы; расчет количества задаваемой щелочи по формуле проведен на полную нейтрализацию свободных кислот жира с учетом 5% загрязненности щелочи. Раствор нейтрализующего вещества 2%-ной концентрации подавался каплями в течение 15 минут при температуре 70° , перемешивание — 1 час.

В опытах с жиром дельфина (см. табл. 1) электролит не применялся. В остальных опытах в качестве электролита в раствор щелочи добавлялась поваренная соль, взятая в количестве 10% к рассчитанному количеству нейтрализующего вещества. В опыте 10 раствор NaCl подавался после нейтрализующего вещества.

В опытах с 1 по 6 жир после оттаивания обрабатывали 10%-ным раствором NaCl в количестве 10% к весу жира. Соапсток обрабатывали раствором NaCl , при соотношении 1:4.

В опытах 7—9 жир и соапсток не подвергались обработке.

Результаты работы сведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что: 1) максимальный выход жира с минимальным кислотным числом получен при использовании NaOH ; 2) минимальный выход жира получен при обработке его NH_4OH , при этом наблюдается образование стойких эмульсий, так как аммиачные мыла разлагаются при нагревании; 3) обработка Na_2CO_3 дает жир наиболее

Таблица 1

№ опыта	Наименование жира	Количество взятого жира (в г)	Нейтр. вещество	Выделено жира		Общий выход жира (в г)	Кислотное число жира	
				при отстаивании и промывании (в г)	из мыльного стока (в г)		до нейтрализации	после нейтрализации
1	Жир из сала дельфина	100	NaOH	21,4	70,0	91,4	10	5,0
2		100	Na ₂ CO ₃	76,0	9,3	85,3	10	5,6
3		100	NH ₄ OH	67,2	18,0	85,2	10	10,1
4	Жир рыбий (экстракционный) . .	100	NaOH	Не учтено	Не учтено	Не учтено	33	12,0
5		100	Na ₂ CO ₃	73,1	16,2*	89,3	33	14,6
6	То же	100	NH ₄ OH	48,3	12,3	60,6	33	11,0
7	"	50	NaOH	—	—	72,6	50	15,4
8	"	50	Na ₂ CO ₃	—	—	70,0	50	3,7
9	"	50	NH ₄ OH	—	—	нет	50	—
10	"	50	NH ₄ OH	—	—	нет	50	—

* Выделено при нагревании до температуры 70° без обработки раствором NaCl.

хорошего качества по внешнему виду (более светлый и прозрачный) при не высоком выходе жира; 4) потери нейтрального жира с мыльным при нейтрализации Na₂CO₃ меньше, чем при употреблении NaOH.

Аммиак (нашатырный спирт), как не давший положительных результатов, в дальнейших опытах не применялся. Вопрос о преимуществе NaOH или Na₂CO₃ на основании данных опытов нельзя было решить, так как не были установлены оптимальные условия нейтрализации для каждого из них, поэтому в дальнейшем пришлось вести работу с обоими веществами.

Предварительная очистка жира перед нейтрализацией — форрафинация (13, 16)

Для установления необходимости предварительной очистки жира перед нейтрализацией, экстракционный рыбий жир (с кислотным числом 52) обрабатывали кислотами H₂SO₄ и HCl, а также смесью NH₄Cl и HCl, т. е. веществами, хорошо очищающими от примесей и загрязнения растительные жиры. Работа проводилась при 20°, раствор подавался каплями при перемешивании.

Результаты форрафинации жира сведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, никакого осадка при обработке жира как смесью NH₄Cl и HCl, а также одной HCl не выпадает; жир не изменяется по внешнему виду.

При обработке серной кислотой происходит сульфирование и в осадок выпадают темные продукты изменения жира, а не загрязнения и примеси. Кислотное число при этом значительно возрастает, что осложняет дальнейший технологический процесс. Экстракционные рыбьи жиры содержали очень незначительное количество посторонних примесей (например, азота 0,14%) и форрафинации не требовали.

Таблица 2

№ опыта	Вещество, примененное для очистки жира	Концентрация (в %)	Количество	Выход жира (в %)	Осадок (в %)	Кислотное число жира после обработки
1	NH_4Cl и HCl	3 0,25	25 мл 25 мл	100	—	54,2
2	H_2SO_4	5	1% (к весу жира)	93	7,0	53,4
3	H_2SO_4	50	"	85	15,0	97,6
4	H_2SO_4	95	"	17,6	82,4	70,4
5	HCl	3	"	100	—	51,8
6	HCl	3	25% (к весу жира)	100	—	53,5

Испытание метода нейтрализации жира раствором натриевой щелочи

Для установления наиболее оптимальных условий нейтрализации свободных жирных кислот экстракционного рыбьего жира проводились работы в следующих направлениях: 1) определение наилучшей концентрации щелочи, 2) определение требуемого избытка ее, 3) установление температуры нейтрализации, 4) выбор отсаливающего вещества.

Контроль качества получаемого жира осуществлялся по выходу нейтрализованного жира и по величине его кислотного числа.

Вся работа проведена в три этапа: первая серия опытов носила предварительный характер, вторая серия — основная по установке режима и третья серия — проверка найденных оптимальных условий нейтрализации на специальной лабораторной установке.

Первая серия лабораторных опытов (предварительная) была проведена в следующих условиях: жир в количестве 100 г помещали в цилиндрические делительные воронки, подача раствора щелочи производилась через капельные воронки. Обогрев жира осуществлялся с помощью водяной бани. Жир при нагревании перемешивался.

Расчет количества необходимой щелочи производился на полную нейтрализацию свободных кислот жира по формуле, с учетом 5% загряжения NaOH . Из нестандартного жира с кислотным числом около 50 стремились получить жир высшего сорта по кислотному числу. Отделение жира от соапстока производилось отстаиванием.

В качестве электролита применялась поваренная соль в количестве 10% от раствора щелочи.

Результаты этой серии опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Концентр. NaOH (в %)	Избыток NaOH (в % к рассчитанному количеству)	Время отстаивания (в час)	Выход жира (в %)	Кислотное число жира после нейтрализации
13	2	30	25	69,3	2,3
14	5	30	25	44	1,2
16	25	30	27	—	—
10	5	нет	24	Эмульсия	—
11	5	нет	24	17,9	2,6
12	5	нет	20	43,8	6,7

Во всех опытах, кроме 10 и 11, щелочь подавалась в течение 30 минут при температуре 80—85°; в опыте 10 температура щелочи 30°; в опыте 11 температура щелочи в пределах 30—60°.

На основании данных, полученных в опытах 13, 14 и 16, видно, что лучшие результаты по выходу жира получены при нейтрализации NaOH 2%-ной концентрации (теоретический выход 75%). Наибольшее же снижение кислотного числа в случае нейтрализации щелочью 5%-ной концентрации вероятно за счет небольшого эмульгирования жира.

Результаты опытов 10, 11 и 12 показывают, что максимальный выход жира получен при температуре нейтрализации 80—85°.

При более низких температурах происходит эмульгирование жира, причем тем больше, чем ниже температура. Кислотное число за счет высокой температуры несколько повышается.

Сравнивая результаты опытов 12 и 14, видно, что избыток щелочи в 30% дает снижение кислотного числа с 6,7 до 1,2 при одинаковом выходе жира.

Кроме того, нами исследовались условия подачи электролита (поваренная соль) при процессе нейтрализации. Количество NaCl составляло 10% по отношению к сухой навеске едкого натрия. Щелочь была взята с избытком в 30%. Продолжительность подачи раствора щелочи в этих опытах была 30 минут; температура при нейтрализации — 80°.

Результаты этой серии опытов сведены в табл. 4.

Таблица 4

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Способ подачи электролита	Продолжительность перемешивания при нейтрализации (в мин.)	Продолжительность отстаивания (в час.)	Выход жира (в %)	Кислотное число	
						до	после
						нейтрализации	
21	2	Вместе с раствором щелочи	Без перемешивания	25	69,3	50	32,3
22	2	После подачи щелочи	То же	43	29,3	50	14,6
23	2	То же	"	46	54,5	50	17,8
24	2	"	С перемешиванием 20 мин. после подачи NaOH	22	17,0	50	0,9
25	2	"	С перемешиванием 10 мин. после подачи NaOH	43	45,4	50	14,3
7	2	Вместе с раствором щелочи	С перемешиванием 30 мин.	51	91,6	50	15,4
87	1,5	То же	Без перемешивания	Центрифугиров.	79,8	52	33,2

Из табл. 4 видно, какое большое влияние на результат нейтрализации оказывает электролит NaCl, способ применения его и условия подачи. Так, при нейтрализации без перемешивания жира в момент подачи раствора (опыт 21) эмульсия образуется хотя и очень незначительная (отстаивание лишь 25 часов при выходе жира 69,3%), но зато щелочь плохо взаимодействует с жиром и кислотное число жира снижается лишь на одну треть своей первоначальной величины. В опыте 87 при добавлении щелочи в количестве, необходимом на нейтрализацию свободных кислот до 25 мг KOH получили жир с кислотным числом 32,2. Наоборот, при длительном перемешивании (опыт 24) жир сильно эмульгируется, выход его небольшой, хотя кислотное число снижается почти до теоретически расчетной величины. Следовательно, перемешивание жира в процессе нейтрализации обязательно, но во избежание образо-

вания эмульсии — не интенсивное. Что касается порядка подачи, то лучше всего подавать NaCl вместе с NaOH , причем соль следует брать в количестве 10% от водного раствора щелочи.

Как видно из первой серии опытов (табл. 3 и 4), способ нейтрализации рыбьего жира с помощью NaOH в тех условиях, как он проводился, не дал положительных результатов, так как ни в одном из опытов не было полной нейтрализации свободных жирных кислот при выходе жира 75% (теоретически, по формуле Равича). Кроме того, очень часто образовывались эмульсии и процесс отделения жира от соапстока путем простого отстаивания носил очень затяжной характер (от 20 до 50 часов). Выделенный жир содержал часто в довольно большом количестве примесь мыла. Из жира, имеющего высокое кислотное число, получить жир нейтральный (должного качества и количества) практически очень трудно.

Установление оптимальной концентрации едкого натрия

Опыты проводились в несколько иных условиях по сравнению с первыми опытами, а именно — процесс нейтрализации осуществлялся в сосудах с открытой поверхностью, отчего подача раствора щелочи была более равномерно распределена на всю поверхность жира. Прогрев жира в процессе нейтрализации был более равномерным, перемешивание же жира — менее интенсивным.

Расчет количества задаваемой щелочи был сделан для данной серии лишь на половинное снижение кислотного числа жира, мы стремились из нестандартного жира (кислотное число 52) получить жир III сорта.

В результате изменений, внесенных в режим процесса, мы достигли того, что жир не стал давать эмульсию с мылом, а почти сразу после подачи щелочи образовались три слоя: жир, соапсток и подмыльный щелок. После длительного отстаивания жир сливали и центрифугировали, после чего определяли его выход и кислотное число.

При подборе наиболее подходящей концентрации щелочи для нейтрализации жира были испытаны растворы NaOH в 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5 и 25%-ной концентрации. Избыток щелочи во всех опытах был равен 30%. Электролит NaCl был взят в количестве 10% от щелочи. Результаты этой серии опытов сведены в таблицах 5 и 6.

В процессе работы оказалось, что определение двух показателей — выхода жира и кислотного числа — не всегда бывает достаточно для установления оптимальной концентрации применяемой щелочи, ибо довольно часто жир с высоким выходом и малым кислотным числом после нейтрализации был весьма неудовлетворителен по внешнему виду (мутный и густой). Поэтому мы решили проводить в каждом опыте весовой учет как взятых компонентов, так и полученных (жир, соапсток, подмыльный щелок).

Сопоставляя табл. 5 и 6 видим следующее.

1. Нейтрализация свободных жирных кислот раствором NaOH 0,5%-ной концентрации дает сравнительно большой выход жира и хорошее снижение кислотного числа, но выход соапстока минимальный. Соапсток плохо отделяется от жира.

2. Нейтрализация жира раствором NaOH — 1%-ной концентрации дает несколько лучшие результаты, но все же соапсток отделяется трудно и жир получается вязкий, быстро застывающий. Высокий выход жира сопровождается низким выходом соапстока.

3. Наиболее удовлетворительные и устойчивые результаты получают при нейтрализации жира раствором NaOH 1,5%-ной концентрации. Выход соапстока в этом случае более постоянный и наиболее

Таблица 5

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Режим нейтрализации		Время отстояния (в час.)	Температура отстояния (в °C)	Время центрифугирования (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число жира (в мг КОН) после нейтрализации
		температура (в °C)	продолжительность подачи раствор (в мин.)					
68	0,5	85—80	30	17,5	20—21	30	77,9	24,8
75	0,5	85—80	30	17,5	20—21	70	83,5	25,4
						Среднее	80,7	25,1
58	1	85—80	30	17,5	18—20	70	81,2	26,4
69	1	85—80	30	17,5	20—21	30	77,1	26,4
79	1	85—80	30	16,0	20—21	40	80,3	27,3
114	1	87—80	30	16,0	16—17	60	78,2	26,1
						Среднее	79,2	26,6
80	1,5	85—80	30	18,0	18—19	30	71,1	24,7
84	1,5	85—80	30	16,0	18—19	30	74,8	22,5
95	1,5	85—80	30	16,5	18—19	50	78,2	22,3
115	1,5	87—80	30	16,0	19—17	60	78,0	27,1
127	1,5	87—80	30	17,0	18—19	75	76,1	29,5
135	1,5	80—75	30	17,0	18—19	20	78,8	24,7
						Среднее	76,2	25,1
46	2	70—80	30	18,0	18—20	95	64,8	23,8
59	2	85—80	20	16,5	18—20	50	76,3	36,5
70	2	80—75	30	20,5	18—20	30	82,5	37,1
74	2	85—80	30	16,5	20—22	30	84,1	24,8
76	2	85—80	30	19,0	18—20	30	75,8	31,1
128	2	85—80	30	19,0	18—19	45	86,4	26,2
113	2	85—80	30	17,0	17—20	45	76,8	24,2
134	2	85—80	25	17,0	18—19	20	74,9	22,6
						Среднее	77,7	28,3
60	3	85—80	30	18,0	18—20	50	81,7	34,4
66	3	85—80	30	20,0	18—20	30	75,0	34,2
73	3	85—80	30	19,0	21	30	72,4	33,7
						Среднее	76,3	34,1
61	5	85—80	25	20,0	18—20	50	78,2	35,6
67	5	85	30	20,0	18—20	30	75,2	36,7
						Среднее	76,7	36,1
62	25	85—80	25	20,0	18—20	60	64,1	37,0

максимальный из всех опытов нейтрализации малыми концентрациями NaOH. Кислотное число жира после нейтрализации колебалось в пределах 22—29; выход жира от 71 до 79% (теоретический выход жира 86,9%).

4. Щелочь 2%-ной концентрации дает неустойчивые результаты как по кислотному числу (22,5—37), так и по выходу жира (64,8—86,4%).

Таблица 6

№ опыта	Концентрация NaOH	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери
		жир	раствор NaOH	сухой соли NaCl	всего	жир	мыло (соап-сток)	под-мыльный щелок	всего	
68	0,5	50	221,54	22	293,54	38,97	14,8	204,75	258,51	35,03
75	0,5	50	221,54	22	293,54	41,73	11,1	224,64	277,46	16,08
Средний выход соапстока							12,95			
							25,88			
58	1	50	133,58	13,2	196,78	40,59	14,0	139,8	194,36	2,42
69	1	50	133,58	13,2	196,78	38,54	16,9	110,68	166,12	30,66
79	1	50	136,89	13,54	200,43	40,13	14,6	143,64	198,33	2,1
114	1	50	128,71	12,73	191,44	39,11	18,9	122,33	180,34	11,1
Средний выход соапстока							16,1			
							30,38			
80	1,5	50	88,2	8,69	146,88	35,56	19,9	76,64	132,14	14,75
84	1,5	50	92,67	9,13	151,8	37,41	19,0	90,85	147,3	4,5
95	1,5	50	87,27	8,6	145,87	39,09	18,5	86,21	143,78	2,09
115	1,5	50	88,2	8,69	146,89	38,94	16,6	87,75	143,24	3,65
127	1,5	50	82,52	8,13	140,65	38,03	16,6	84,68	133,32	1,33
135	1,5	100	165,05	16,26	281,31	78,81	24,5	136,8	240,07	41,24
Средний выход соапстока							17,14			
							34,28			
46	2	50	64,36	6,29	120,65	32,4	20,25	46,4	99,05	21,6
59	2	50	64,36	6,29	120,65	38,13	14,90	63,8	116,83	3,82
70	2	50	64,36	6,29	120,65	41,24	13,50	58,0	112,74	7,91
74	2	50	64,36	6,29	120,65	42,06	13,40	56,84	112,3	8,35
76	2	50	66,02	6,45	122,47	37,88	15,63	63,8	117,37	5,1
128	2	50	60,36	5,92	116,28	43,2	13,50	58,0	114,7	1,58
113	2	50	62,36	6,11	118,47	38,39	18,58	57,75	114,72	3,75
134	2	100	118,07	11,58	229,65	74,89	31,27	93,6	199,76	29,89
Средний выход соапстока							15,68			
							31,36			
60	3	50	44,05	4,26	98,31	40,86	18,11	34,65	93,62	4,69
66	3	50	44,05	4,26	98,31	37,5	18,40	34,65	90,55	7,76
73	3	50	44,05	4,26	98,31	36,2	20,21	35,81	92,22	6,09
Средний выход соапстока							18,9			
							37,8			
61	5	50	26,45	2,5	78,95	39,11	18,60	19,55	77,26	1,60
67	5	50	26,45	2,5	78,95	37,58	18,54	17,25	73,37	5,58
Средний выход соапстока							18,57			
							37,14			
62	25	50	5,17	0,4	55,57	32,05	20,45	—	52,5	3,07
							40,9			

Примечание. Средний выход соапстока в числителе дан в граммах, в знаменателе в процентах.

Средний выход соапстока несколько меньше, чем при работе с 1,5%-ной концентрацией NaOH, но зато он более уплотнен.

5. При употреблении более высоких концентраций NaOH 3; 5; 25% результаты получаются устойчивыми, но величина кислотных чисел после нейтрализации находится в пределах 34—37.

Во всех случаях жир получался более вязкий и темный по сравнению с исходным.

Основываясь на полученных результатах данной серии опытов, для дальнейшей работы был применен раствор NaOH — 1,5—2%-ной концентрации (15—20 г на 1 л).

Главное преимущество применения слабых щелочей заключается в том, что при этом сокращаются потери нейтрального жира с soap-стоком. Выход жира с повышением концентрации применяемой щелочи снижается.

Недостаток процесса нейтрализации слабыми щелочами заключается в необходимости применять более крупные по размеру нейтрализаторы и приемники для soap-стока.

Уточнение оптимальной концентрации раствора едкого натрия на жире с меньшим кислотным числом

Для уточнения величины оптимальной концентрации щелочи была поставлена серия опытов по снижению кислотного числа жира с 24 до 12. В этой серии опытов были применены разные концентрации NaOH. Все остальные условия нейтрализации были одинаковые с предыдущей серией опытов.

Результаты опытов сведены в таблицы 7 и 8.

Таблица 7

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Режим нейтрализации		Время отстаивания (в час.)	Температура отстаивания (в °C)	Время центрифугирования (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число жира после нейтрализации
		температура (°C)	продолжительность подачи раствора (в мин.)					
117	1	85—80	30	17	18	50	74,8	12,7
120	1	80—85	30	17	17—18	60	82,0	13,8
118	1,5	85—80	30	17	16—17	50	76,8	11,3
121	1,5	80—75	30	17	17—18	60	81,1	13,9
119	2	87—85	25	17	18—17	50	77,5	12,6
122	2	87—85	25	17	17—18	60	80,8	13,5
125	5	85—87	25	17	17—18	45	73,0	17,8
124	10	88—80	15	17	17—18	30	78,6	17,3

Таблица 8

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери (в г)
		жир	раствор NaOH	NaCl	всего	жир	soap-сток	подмыльный щелок	всего	
117	1	50	53,8	5,32	109,12	37,38	19,6	47,77	104,75	4,37
120	1	50	53,8	5,36	109,16	40,99	13,1	48,93	103,02	6,14
118	1,5	50	35,79	3,52	89,31	38,39	19,8	26,91	85,1	4,21
121	1,5	50	36,11	3,55	89,66	40,56	15,46	28,08	81,1	5,56
119	2	50	25,16	2,57	78,73	38,73	20,89	18,1	77,72	1,01
122	2	50	26,39	2,59	78,98	40,38	15,68	16,52	72,58	6,4
125	5	50	12,16	1,16	63,32	36,48	16,6	9,35	62,43	0,89
124	10	50	6,31	0,57	56,88	33,29	15,11	—	54,4	2,48

При сопоставлении результатов таблиц 7 и 8 видно, что нейтрализация лучше протекает при концентрации едкого натрия, находящейся в интервале 1,5—2%. В этих случаях снова получено максимальное снижение кислотного числа при максимальном выходе soap-стока.

Выход жира после нейтрализации теоретически должен быть равен:

$$\frac{(195 - 12) \cdot 100}{195} = 93,8\%.$$

По экспериментальным данным выход жира сильно занижен (около 80%). Следовательно, при нейтрализации жира с меньшим кислотным числом выход жира меньше, нежели при обработке жира с высоким кислотным числом (где выход 80% при теоретически рассчитанном 86,9%).

В результате нейтрализации из жира III сорта, по показателям кислотного числа, можно получить жир I сорта, но по цвету такой жир не подходит под стандарт для жира I сорта. Жир имеет красновато-коричневую окраску, тогда как по стандарту должен быть желтым с коричневым оттенком. Поэтому для получения жира I сорта, помимо процесса нейтрализации, необходимо еще обесцвечивание его.

Установление необходимого избытка едкого натрия

Для выяснения влияния на процесс нейтрализации различного избытка щелочи мы применяли ту же методику, что и при установлении ее оптимальной концентрации.

Опыты были поставлены параллельно с тремя концентрациями щелочи 1; 1,5 и 2% с различным избытком NaOH и при одинаковых остальных условиях нейтрализации. Жир до нейтрализации имел кислотное число 52. Результаты этих опытов приведены в таблицах 9 и 10.

Таблица 9

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Избыток NaOH (в %)	Режим нейтрализации		Время отстаивания (в час.)	Температура отстаивания (в °C)	Время центрифугирования (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число жира после нейтрализации
			температура (в °C)	продолжительность подачи раствора (в мин.)					
101	1	нет	85	25	16	33—35	30	84,8	28,6
96	1	10	85—80	30	16	15—17	30	81,2	25,7
97	1	20	85—80	30	16	15—17	30	78,6	22,4
98	1	30	85—80	30	16	15—17	40	61,3	19,3
99	1	40	85—80	30	16	15—17	40	21,2	16,2
107	1,5	нет	80—85	30	16	33—35	30	87,7	29,7
93	1,5	10	85—80	30	16	14—15	50	76,9	25,5
90	1,5	20	85—90	30	16	14—15	45	86,1	21,5
91	1,5	40	85—80	30	16	14—15	45	5,6	11,3
129	2	нет	85—80	30	16	18—19	30	75,4	33,4
130	2	10	85—80	30	16	18—19	30	71,1	30,2
131	2	20	90—80	30	16	17—18	30	65,0	25,9
132	2	30	90—80	30	16	17—18	30	75,9	17,8

На основании данных таблиц 9 и 10 можно сделать следующие выводы.

1. При нейтрализации жира щелочью малых концентраций (1; 1,5%) образуются в большей или меньшей степени эмульсии жира с соап-стоком.

2. Применение щелочи 2%-ной концентрации снижает кислотные числа жира в зависимости от величины избытка щелочи.

Таблица 10

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери (в г)
		жир	раствор NaOH	NaCl	всего	жир	соап-сток	подмыльный щелок	всего	
101	1	50	88,8	8,78	147,58	42,4	12,15	81,65	136,2	11,38
96	1	50	110,75	10,95	171,7	40,58	10,5	102,66	153,74	17,96
97	1	50	120,82	11,94	182,76	39,28	12,56	125,9	117,74	5,02
98	1	50	130,86	12,93	193,79	30,67	23,99	138,8	193,46	0,33
99	1	50	140,96	13,93	204,89	21,17	33,3	134,55	189,02	15,87
107	1,5	50	67,22	6,62	123,84	43,85	5,21	64,9	113,96	9,88
93	1,5	50	73,93	7,28	131,21	38,46	20,39	70,56	129,41	1,8
90	1,5	50	80,66	7,94	138,6	43,06	13,03	81,2	137,29	1,31
91	1,5	50	94,1	9,26	153,36	2,82	66,15	76,74	145,71	7,65
129	2	50	46,44	4,55	100,99	37,70	18,99	41,12	97,82	3,17
130	2	50	51,08	5,01	106,09	35,57	23,88	44,65	104,1	1,99
131	2	50	55,73	5,46	111,19	32,48	21,92	51,98	106,38	4,81
132	2	50	60,37	5,92	116,29	37,95	18,74	57,75	114,44	1,85

3. При избытке щелочи 30% жир плохо отделяется от соапстока; соапсток менее уплотнен и выход его небольшой. Жир получается густой консистенции и мутный (опыт № 113, 116, 132).

4. Необходимый избыток щелочи лежит в интервалах 15—20% от теоретически рассчитанного.

Нейтрализация жира, растворенного в ацетоне (12, 20)

Эти опыты были поставлены с целью выяснения необходимого избытка щелочи при проведении процесса нейтрализации жира в мисцелле. Всего было проведено два опыта. Условия процесса были сохранены прежними, за исключением температуры нейтрализации. Последняя ввиду низкой точки кипения ацетона была снижена до 60—75°. Кроме того, для конденсации паров растворителя был присоединен обратный холодильник. Ацетон для растворения жира был взят в количестве 75 см³. Кислотное число жира до нейтрализации 52. Остывание жира после нейтрализации 16 час. при температуре 17—18°.

Результаты наблюдений приведены в табл. 11.

Таблица 11

№ опыта	Концентрация NaOH (в %)	Избыток NaOH (в %)	Режим нейтрализации		Продолжительность центрифугирования (в мин.)	Выход жира		Выход соапстока, в г	Кислотное число после нейтрализации
			температура (в °C)	продолжительность подачи раствора (в мин.)		в г	в %		
138	2	30	60—70	30	45	36,69	73,4	18,3	16,4
139	2	37	60—70	25	30	не учтено		19,7	14,5
Среднее *	2	30	80	30	30	40,5	81,0	14,2	31,1

Исходя из средних данных выхода жира из соапстока при нейтрализации без ацетона, можно теоретически рассчитать ожидаемое снижение кислотного числа и количества образующегося соапстока при условии полного использования избытка щелочи на нейтрализацию свободных жирных кислот.

* Средние результаты процесса нейтрализации жира без ацетона взяты на основании опытов 59, 70, 74, 76, 128 (см. таблицы 5 и 6).

Опыт № 138. При снижении кислотного числа жира с 52 до 25 кислотность уменьшается на 27, а при полном использовании избытка щелочи 30% кислотное число снизилось бы еще дополнительно:

$$\frac{30 \cdot (52 - 25)}{100} = 8,1.$$

Общее снижение кислотного числа:

$$27 + 8,1 = 35,1.$$

Ожидаемое кислотное число жира после нейтрализации

$$52 - 35,1 = 16,9.$$

Из опыта № 138 кислотное число равно 16,4.

Количество соапстока по расчету:

$$\frac{35,1 \cdot 14,3}{27} = 18,5 \text{ г.}$$

(из опыта № 138 = 18,3 г).

Опыт № 139. Дополнительное снижение кислотного числа при 30% избытка щелочи — 10.

Общее снижение кислотного числа:

$$27 + 10 = 37.$$

Ожидаемое кислотное число после нейтрализации:

$$52 - 37 = 15.$$

(из опыта = 14,45).

Количество соапстока по расчету 19,44 г.

(из опыта = 19,7 г).

Как видно, теоретические расчеты совпадают с экспериментальными данными. На основании этого можно сделать вывод, что при нейтрализации жира в ацетоне не требуется избытка щелочи, так как вся взятая для опыта щелочь пошла на нейтрализацию свободных жирных кислот, пропорционально увеличивая выход соапстока.

Нейтрализация жира в мисцелле — вопрос не новый. В литературе указываются положительные стороны этого процесса (не нужен избыток щелочи, легко выделяется соапсток, особенно при высоком содержании свободных жирных кислот, снижаются потери нейтрального жира). Применительно же к рыбьим экстракционным жирам это удобно еще и тем, что вместо введения дополнительного процесса можно после экстракции включить нейтрализацию и уже после этого провести дистилляцию. Применение в качестве растворителя ацетона было бы очень удобно в практике заводов технической продукции, так как при большой способности ацетона растворяться в воде можно применять его для экстракции жира непосредственно из сырья. Жир при такой обработке получается повышенного качества, так как не подвергается действию высоких температур в процессе сушки.

Выяснение необходимой концентрации электролита (поваренной соли) и способа высаливания соапстока

С целью ускорить процесс осаждения хлопьев мыла, распределенных в жире, к нему прибавляются более тяжелые по удельному весу вещества, которые, осаждаясь на дно, увлекают за собой мыло.

В качестве таких веществ можно применять поваренную соль, хлопчатый кальций, сульфат натрия. Более употребителен NaCl, который вводится в раствор со щелочью, в виде сухой соли или в виде насы-

щенного раствора. В дополнение к ранее приведенным опытам с различными способами добавления NaCl (см. табл. 4) были поставлены опыты по уточнению необходимой концентрации соли.

Жир во всех опытах был взят по 50 г с кислотным числом 52. Результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12

№ опыта	Количество раствора щелочи (в г)	Количество соли (в г)	Количество соли (в % к щелочи)	Выход жира (в %)	Примечание
82	86,9	—	—	—	Получена эмульсия
86	91,3	—	—	—	" "
81	86,9	8,69	10	—	" "
85	91,3	9,13	10	16,9	Частичная эмульсия
104	87,75	17,85	20	—	" "
105	87,75	21,94	25	—	" "
101	87,75	8,78	10	84,8	" "

Опыты 82 и 86 проводились без применения NaCl, последующие два опыта ставились с применением 10% NaCl от веса щелочного раствора, но высаливание производилось сухой солью после прибавления NaOH. Все эти четыре опыта проводились при температуре нейтрализации 80°, концентрация NaOH 1,5%, избыток щелочи 30%. Последние три опыта (104, 105, 101) проведены с разными дозировками соли (10, 20, 25%), причем соль применялась вместе с раствором щелочи (растворялась в NaOH). Концентрация NaOH — 1%. Раствор NaOH и NaCl, а также жир подогревались до температуры 75—80°. Отстаивался жир после нейтрализации в течение 16—17 часов, после чего центрифугировался в течение 30 минут.

Из табл. 12 видно, что дозировки соли имеют влияние на стойкость образования эмульсии.

1. Без добавления NaCl жир совершенно не отделяется от соапстока, образуются очень стойкие эмульсии.

2. Применение NaCl в количестве 10% от веса щелочи в сухом виде также создает эмульсии.

3. Повышенная концентрация NaCl (20—25%), примененная в растворе со щелочью, также дает эмульсии, застывающие в твердую желеобразную массу при температуре 16—17°.

4. Наилучший результат получен при употреблении 10% NaCl в растворе с NaOH.

Влияние температуры отстаивания на степень отделения жира от соапстока

Получающийся в результате нейтрализации соапсток находится в первый момент во взвешенном состоянии и трудно отделяется от жира. Продолжительность отстаивания зависит от величины суспендированных частиц, удельного веса жира и вязкости последнего. При нагревании в связи с уменьшением вязкости жира отстаивание будет ускоряться, но при значительном повышении температуры соапсток не образует твердой массы, вследствие чего затрудняется слив жира. При оптимальной температуре соапсток застывает в виде уплотненного слоя.

Петров и Рабинович (12) указывают, что наиболее благоприятная температура для отстаивания находится в пределах 20—30°. Нами было

проведено наблюдение над процессом отстаивания жира после нейтрализации при различных температурах. Условия самого процесса нейтрализации во всех опытах были одинаковые.

Из табл. 13 видно, что при различных температурах отстаивания выделяется в осадок различное количество мыластока. При пониженной температуре (10—15°) мыласток ввиду большой вязкости жира не осаждается и остается во взвешенном состоянии в жире. При температуре 15—17° мыласток не дает твердого осадка и его приходится отделять центрифугированием. При температуре выше 20° мыласток не застывает и трудно отделяется от жира при сливании. Наиболее оптимальная температура при отстаивании рыбьего жира после нейтрализации находится в пределах 18—20°, при этом выход мыластока максимальный, он хорошо уплотняется, меньше адсорбирует жир, нейтрализованный жир получается лучшего качества (более прозрачный и менее вязкий).

Таблица 13

№ опыта	Концентрация щелочи при нейтрализации (в %)	Температура при отстаивании (°C)	Количество выделившегося мыластока (в г)			Кислотное число жира после нейтрализации	Примечание
			отстаиванием	центрифугированием	всего		
98	1	10—15	—	23,99	23,99	19,3	Жир очень плохо отделяется. Уплотненного слоя мыластока нет
126	1	17—18	—	11,64	11,64	19,7	
58	1	18—20	13,97	—	13,97	26,4	Слой мыластока очень плотный
69	1	20	16,9	—	16,9	26,4	
101	1	33—35	—	12,15	12,15	28,6	Твердого слоя нет
95	1,5	14—15	2,47	16,01	18,48	22,3	
80	1,5	20	19,94	—	19,94	24,7	Слой мыластока тонкий
113	2	17	6,2	12,38	18,58	24,2	
59	2	18—20	14,9	—	14,9	36,5	Слой мыластока тонкий
76	2	20	15,69	—	15,69	31,0	
74	2	21—22	—	13,4	13,4	24,8	Слой мыластока плотный
60	3	18—20	18,11	—	18,11	34,4	
66	3	18—20	18,4	—	18,4	34,2	Плотного слоя нет
73	3	21	20,21	—	20,21	33,7	

Испытание метода нейтрализации жира раствором соды Na_2CO_3

Опыты по установлению оптимальных условий нейтрализации жира раствором Na_2CO_3 мы проводили параллельно с серией лабораторных опытов с NaOH при совершенно аналогичных условиях. Избыток Na_2CO_3 — 30%. Электролит — поваренная соль — 10% от раствора Na_2CO_3 .

Результаты по выяснению оптимальной концентрации приведены в таблицах 14 и 15.

Анализируя результаты данной серии опытов, видно, что оптимальная концентрация Na_2CO_3 находится в пределах 5—7%. Жир почти во всех случаях был получен менее вязкий, прозрачный и светлый, но кислотное число имел более высокое по сравнению с жиром, полученным при нейтрализации NaOH . Недостатком работы с раствором Na_2CO_3

Таблица 14

№ опыта	Концентрация Na_2CO_3 (в %)	Режим нейтрализации		Время отстаивания (в час.)	Температура отстаивания (в °C)	Время центрифугирования (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число до и после нейтрализации	
		температура (в °C)	продолжительность подачи раствора (в мин.)						
37	2	85	30	17	20	90	84	50,6	34,6
143	2	90—85	30	17	18—19	45	74,5	54	31,4
						Среднее	79,2	—	33,0
45	5	85—80	30	20	20	40	76,6	52	30,5
144	5	88—80	30	17	18—19	45	57,8	54	28,3
						Среднее	67,7	—	29,4
146	6,5	85—75	15	17	17—18	90	58,9	54	28,0
148	7	85—75	10	17	17—18	90	67,9	54	31,7
55	10	85	30	17	20	45	90,8	52	31,6
52	25	85	15	17	20	25	90,8	52	32,9

Примечание. При проведении опытов № 143—148 центрифуга была не совсем исправна.

Таблица 15

№ опыта	Концентрация Na_2CO_3 (в %)	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери (в г)
		жир	Na_2CO_3	NaCl	всего	жир	соапсток	под-мыльн. щелок	всего	
37	2	50	82,48	8,0	140,48	42,0	8,3	82,39	132,69	7,79
143	2	50	98,11	9,6	157,71	37,23	15,08	101,20	153,51	4,19
				Средн. выход соапстока			11,69 23,38			
45	5	50	33,9	3,3	87,2	38,8	12,73	30,03	81,56	5,64
144	5	50	32,0	3,07	85,07	28,9	26,14	30,03	85,07	—
				Средн. выход соапстока			19,43 38,86			
146	6,5	50	27,72	2,56	80,28	29,47	45,06	20,7	72,7	7,53
148	7	50	26,07	2,43	78,5	33,97	19,49	25,0	78,46	0,1
							38,98			
55	10	50	17,29	1,56	68,85	45,42	10,66	—	56,08	12,77
							21,32			
52	25	50	6,92	0,54	57,46	45,39	6,17	—	51,56	5,9
							12,34			

Примечание. В числителе приведен средний выход соапстока в граммах, в знаменателе — в процентах

является бурное выделение углекислоты в момент прибавления раствора, в результате чего образуется пена, которая поднимает соапсток на поверхность жира, откуда и приходится его снимать.

Определение необходимого избытка соды

Опыты проводились аналогично предыдущим, но раствор Na_2CO_3 был взят в разных количествах: или с 30% избытком, или совершенно без избытка. Результаты опытов приведены в таблицах 16 и 17.

Таблица 16

№ опыта	Концентрация Na_2CO_3 (в %)	Избыток Na_2CO_3 (в %)	Режим нейтрализации		Время отстаивания (в час.)	Температура отстаивания ($^{\circ}\text{C}$)	Время центрифугирования (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число	
			температура нейтр. ($^{\circ}\text{C}$)	продолжительность подачи раствора (в мин.)					до	после
									нейтрализации	
49	2	нет	80	35	20	18—19	60	76,9	52	34,3
143	2	30	90	30	17	18—19	45	74,5	54	31,4
147	6,5	нет	90	10	17	20	90	70,2	54	34,7
146	6,5	30	90	15	17	20	90	58,9	54	28,0
56	10	нет	90	30	20	20	30	94,1	52	36,9
55	10	30	90	30	17	20	45	90,8	52	31,6

Примечание. Заниженные выхода жира в опытах № 146 и 147 объясняются неисправностью центрифуги.

Таблица 17

№ опыта	Концентрация Na_2CO_3 (в %)	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери (в г)
		жир	Na_2CO_3	NaCl	всего	жир	соап-сток	под-мыльн. щелок	всего	
49	2	50	63,47	6,2	119,67	38,43	16,39	55,32	110,14	9,53
143	2	50	98,1	9,6	157,7	37,23	15,08	101,2	153,51	4,19
147	6,5	50	21,3	2	73,3	35,08	17,44	19,0	71,52	1,78
146	6,5	50	27,69	2,56	80,25	29,47	22,53	20,7	72,7	7,55
56	10	50	13,3	1,2	64,5	47,05	10,45	—	57,7	7,0
55	10	50	17,28	1,56	68,84	45,42	10,66	—	56,08	12,76

Из приведенных данных видно, что при нейтрализации жира раствором соды необходимо давать избыток ее не меньше 30%, только в этом случае кислотное число жира после нейтрализации получается близким к теоретически рассчитанному, при максимальном выходе соапстока.

Влияние температуры на процесс нейтрализации жира содой

Температура, при которой ведут процесс нейтрализации, играет существенную роль. Так, при пониженной температуре щелочь не полностью участвует в нейтрализации, отчего кислотное число не снижается в должной степени. Кроме того, низкие температуры нейтрализации способствуют эмульгированию жира. Повышенная температура при нейтрализации ($90-100^{\circ}$) влияет на качество жира, жир получается более темный и вязкий. Так, если растительные масла начинают проявлять это свойство, т. е. уплотняться (полимеризоваться) при сравнительно высокой температуре $250-300^{\circ}$, то рыбы жиры способны к этому при более низкой температуре. Следовательно, как пониженная, так и повышенная температура при нейтрализации непригодны, необходимо остановиться на какой-то средней, т. е., примерно, проводить процесс нейтрализации при температуре $70-80^{\circ}$.

Результаты опытов по выяснению оптимальной температуры при нейтрализации раствором Na_2CO_3 приведены в таблица 18 и 19.

Таблица 18

№ опыта	Концен-трация Na_2CO_3 (в %)	Режим нейтрализации		Время отстаивания (в час.)	Температура отстояния ($^{\circ}\text{C}$)	Время центрифугиров. (в мин.)	Выход жира (в %)	Кислотное число	
		температура (в $^{\circ}\text{C}$)	продолжительность подачи раствора (в мин.)					до	после
								нейтрализации	
43	5	35—40	30	16	20	55	82,0	52	38,0
44	5	60	30	16	20	40	73,4	52	32,2
45	5	90	30	16	20	30	77,6	52	30,5
41	6,37	60—65	30	18	20	133	67,3	52	38,3
38	6,37	75	20	18	20	40	80,9	50	31,1
145	6,37	90	30	17	18—19	30	75,2	54	28,8

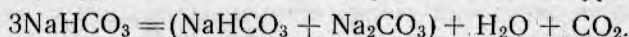
Таблица 19

№ опыта	Концентрация Na_2CO_3 (в %)	Загрузка (в г)				Выгрузка (в г)				Потери (в г)
		жир	Na_2CO_3	NaCl	всего	жир	соап-сток	под-мыльн. щелок	всего	
43	5	50	33,9	3,3	87,2	41	8,7	34,65	84,35	2,85
44	5	50	33,9	3,3	87,2	36,68	17,34	30,03	84,05	3,15
45	5	50	33,9	3,3	87,2	38,8	12,73	30,03	81,56	5,64
41	6,37	50	27,1	2,7	79,8	33,65	13,0	13,8	60,45	19,35
38	6,37	50	25,35	2,4	77,75	40,46	7,31	21,85	69,62	8,13
145	6,37	50	29,54	2,77	82,31	37,58	15,42	21,85	74,85	7,46

Во всех опытах избыток Na_2CO_3 применялся в количестве 30%. Поваренная соль — в количестве 10% от количества раствора Na_2CO_3 .

Как видно из опытов, углекислый натрий гораздо более чувствителен к температурным изменениям, нежели NaOH . При температуре 60—65° степень использования его не превышает 50%, реакция идет с образованием бикарбоната.

При температуре 75—80° NaHCO_3 разлагается по уравнению:



Степень использования Na_2CO_3 при этом незначительно повышается. При дальнейшем повышении температуры разложение бикарбоната усиливается, увеличивается и выделение CO_2 , в результате чего жир вспенивается и соапсток вместо осаждения вниз поднимается вверх. Получающаяся пена может быть разрушена добавлением каустика по схеме:



Нейтрализация свободных жирных кислот смесью щелочи и соды

Было проведено всего три различных опыта, а именно:

Опыт 1. Сначала нейтрализация проводилась раствором NaOH в количестве $\frac{3}{4}$ объема, необходимого по расчету, и затем прибавлялись остальные $\frac{1}{4}$ объема, необходимого по расчету раствора Na_2CO_3 . К обоим растворам добавляли NaCl в количестве 10% от взятого раствора. Избытка щелочи при нейтрализации не было.

Опыт 2. Первым прибавляли Na_2CO_3 в половинном количестве от теоретически необходимого и затем добавляли NaOH также в половинном количестве. Для всей нейтрализации принимался 30%-ный избыток щелочи, т. е. по 15% на NaOH и Na_2CO_3 . Электролит NaCl — 10% от количества щелочи.

Опыт 3. Количество NaOH и Na_2CO_3 было взято в той же пропорции, что и во втором опыте, но Na_2CO_3 был растворен в NaOH . NaCl 10%.

Во всех опытах концентрации NaOH — 1,5% и Na_2CO_3 — 6,5%.

В результате получены следующие данные.

Таблица 20

№ опыта	NaOH (1,5%)		Na ₂ CO ₃ (6,5%)		Выход жира (в %)	Кислотное число		Примечание
	колич. (в мл.)	соотно- шения	коли- чество (в мл)	соотно- шения		до	после	
						нейтрализации		
149	50,39	3/4	6,49	1/4	78,3	54	29,3	Жир густой и мутный Жир прозрач- ный и не густой Жир слегка мутный
150	43,67	1/2	12,98	1/2	80,0	54	31,1	
151	43,67	1/2	12,98	1/2	85,0	54	22,8	

Из табл. 20 видно, что больших положительных результатов нейтрализация комбинированным методом не дает, вместе с тем употребление сразу растворов двух различных щелочей очень неудобно практически. Следовательно, целесообразнее проводить нейтрализацию при помощи одной щелочи.

Обработка жира острым паром

В литературе часто указывается на способ снижения кислотности жира действием перегретого пара, т. е. дистилляции (5). Известно, что свободные жирные кислоты летучи с водяным паром, а нейтральные жиры совершенно не летучи. С этой целью было поставлено несколько опытов обработки жира как одним острым паром, так и вместе со щелочью. При пропускании пара через жир наблюдалось образование эмульсии, которая разрушалась лишь при нагревании до температуры 50—60° и центрифугировании 1—2 часа.

Кислотное число жира по сравнению с исходным несколько возросло за счет подогрева. При пропускании пара в момент нейтрализации (перемешивание паром) заметного снижения кислотных чисел по сравнению с жиром, нейтрализованным без пара, также не было. При длительном пропускании пара (после подачи щелочи) образуется трудно разрушаемая эмульсия.

Проведение нейтрализации нестандартных жиров на опытной лабораторной установке

В заключение были проведены экспериментальные работы по нейтрализации свободных кислот рыбьего жира в специальном нейтрализаторе с мешалкой, приводимой в движение электромотором (рис. 1).

Нейтрализатор представлял собой цилиндрический медный сосуд, вылуженный внутри, с электрообогревом, емкостью около 5 кг, с двумя кранами — нижний (в конической части) для спуска подмыльного шелока и соапстока, верхний — для жира. Перемешивание производилось грабелной мешалкой со скоростью от 20 до 30 об/мин. Замер температуры жира осуществлялся термометром через полый вал мешалки. Подача нейтрализующего раствора производилась из делительной воронки в спиральный медный змеевничок, откуда раствор в распыленном виде попадал на поверхность жира.

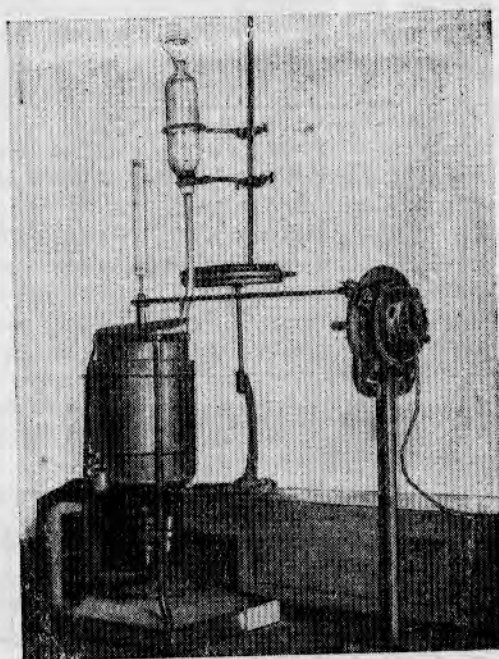


Рис. 1. Опытная лабораторная установка для нейтрализации жиров

Всего было проведено шесть опытов, из которых три опыта — на понижение кислотного числа жира с 25 до 10 и три опыта — по нейтрализации жира с кислотным числом 54 до кислотного числа 25. Концентрация раствора щелочи определялась титрованием, после чего рассчитывалось необходимое количество ее для нейтрализации. Поваренную соль применяли в количестве 10% к водному раствору щелочи и растворяли в последнем. После нейтрализации производилось отстаивание в течение 16—17 часов и затем разгрузка и центрифугирование. В процессе нейтрализации проводился материальный учет и химический анализ жира (3, 4, 8, 14).

В результате проведения этой серии опытов были получены ниже следующие данные, приведенные в таблицах 21, 22 и 23.

Таблица 21

№ опыта	Нейтрализующее вещество	Концентрация (в г/л)	Избыток (в %)	Режим нейтрализации			Время отстаивания (в час.)	Температура отстаивания (в °C)	Выход жира (в %)	Кислотное число	
				температура (в °C)	время подачи раствора (в мин.)	число оборот. мешалки (в мин.)				до нейтрализации	после нейтрализации
1	NaOH	18,38	30	70—75	30	30	17	17—13	41	23,5	не определ.
2	NaOH	18,38	20	85—75	45	20	17	17—15	70,2	25,0	8,0
4	Na ₂ CO ₃	63,6	30	80—70	25	20	17	18—16	72,4	25,0	8,0
3	NaOH	18,38	30	85—75	35	30	17	17—18	эмульсия	54,0	не определ.
5	NaOH	18,38	20	75—80	30	20	17	17—15	23,4	54,0	14,0
6	Na ₂ CO ₃	63,6	30	85—65	20	20	17	17—18	81,3	54,0	35,6

Таблица 22

№ опыта	Загрузка (в кг)				Выгрузка (в кг)				Потери (в кг)
	жир	нейтрализующее вещество	NaCl	всего	жир	соап-сток	под-мьельный щелок	всего	
1	2,58	1,789	0,175	4,544	1,06	2,386	0,913	4,359	0,185
2	1,67	1,187	0,116	2,973	1,172	0,669	0,936	2,777	0,196
4	1,36	0,419	0,033	1,818	0,984	0,414	0,239	1,697	0,121
3	1,525	2,324	0,228	4,077	0,52	1,199	2,223	3,942	0,135
5	1,035	1,422	0,19	2,596	0,42	0,789	1,451	2,482	0,114
6	0,535	0,318	0,029	0,882	0,417	0,120	0,276	0,813	0,069

Таблица 23

№ опыта		Влага (в %)	Зола (в %)	Азот (в %)	Кисл. число (в мг KOH)	Число омыления	Иодное число	Окислоты	Неомыляемые	Уд. вес
5	Экстракционный жир Астраханского завода технической продукции	1,06	0,52	0,14	50,6	205,5	148,6	9,19	0,40	0,953
6	Тот же жир после нейтрализации NaOH	5,5	—	—	14,0	176,5	120,1	—	—	0,990
6	Тот же жир после нейтрализации Na ₂ CO ₃	2,7	—	—	35,6	178,0	126,8	—	—	0,970
2	Экстракционный жир Астраханского завода технической продукции	2,0	—	—	23,5	195,7	134,5	8,42	0,30	0,949
2	Тот же жир после нейтрализации NaOH	2,7	—	—	8,0	171,1	105,3	—	—	0,962
4	Тот же жир после нейтрализации Na ₂ CO ₃	2,7	—	—	8,0	177,3	110,8	—	—	0,962

Опыты, проведенные на специальной лабораторной установке, дали несколько иные результаты. Особенно неудачны оказались опыты с жиром, имеющим высокое кислотное число. Так, в опыте 3 (с NaOH) получена большая эмульсия, а в опыте 5 — частичная. При нейтрализации жирных кислот Na₂CO₃ (опыт 6) кислотное число мало снизилось. Лучшие результаты получены при нейтрализации жира с кислотным числом 25 (опыты 2 и 4). Опыт 1 был неудачно проведен: после подачи щелочи вся масса была сильно перемешана и, кроме того, отстаивание происходило при сравнительно низкой температуре 13—17°.

Эти опыты показали, какую большую роль в процессе нейтрализации играет перемешивание жира. Так, например, при более интенсивном перемешивании — 30 об/мин (опыт 4 и 3) образовывалась эмульсия жира с соапстоком, частично разделяющаяся лишь при центрифугировании. Наоборот, при неполном перемешивании (опыт 6) жир получился хорошим по внешнему виду, но кислотное число было на 10 единиц выше, чем оно должно было получиться после нейтрализации. Лучшие результаты получены при работе мешалки с 20 об/мин.

Жир во всех опытах получался более темный и вязкий, чем исходный, склонный образовывать на поверхности пленку.

Рассматривая остальные химические показатели (табл. 23), прежде

всего видно возрастание удельного веса и снижение иодных чисел нейтрализованного жира.

В процессе щелочной нейтрализации экстракционных рыбьих жиров происходит параллельно процесс полимеризации. Зиновьев (7) указывает на исчезновение запаха клупанадоновой кислоты при нагревании рыбьих жиров и ворваней, что объясняется происходящей при нагревании жира полимеризацией и насыщением двойных связей.

Некоторые авторы, касаясь вопроса влияния способа и степени очистки на свойство полимеризованного масла (изменение кислотного числа, иодного числа, уд. веса, вязкости, окраски), приходят к выводу, что после щелочной нейтрализации в процессе полимеризации кислотные числа жира понижаются, причем степень этого понижения тем больше, чем больше было кислотное число до полимеризации. Влияние же рафинации на удельный вес незначительно, наоборот, процесс полимеризации более сильно увеличивает удельный вес, также возрастает и удельная вязкость. При одновременном наличии свободных кислот и щелочных мыл жир отличается очень высокой удельной вязкостью. Окраска жира при щелочной рафинации становится более интенсивной.

Число омыления в наших опытах также уменьшается как за счет снижения свободных жирных кислот, так и за счет уплотнения жира. Жир в процессе нейтрализации незначительно увлажняется.

Промывка жира

В большинстве случаев в литературе (18) для рафинации масел приводят методы, предусматривающие обязательную промывку жира после щелочной рафинации, и лишь в единичных случаях она заменяется фильтрацией или центрифугированием после длительного отстаивания.

При проведении работы мы стремились обойтись без промывок, заменив операцию отделения мыла от жира центрифугированием.

Промывка жира производилась нами лишь в случаях плохого отделения соапстока от жира, например, частично при первой серии опытов, когда жир выделялся простым отстаиванием. Для сравнения была проведена промывка жира, полученного после центрифугирования (при второй серии опытов).

Результаты приведены в табл. 24.

Таблица 24

№ опыта	Режим промывки	Выход жира после промывки в % к весу жира до промывки	Выход соапстока после промывки в % от веса жира до промывки	Кислотное число		
				до промывки	после 1-й промывки раств. NaCl	после 2-й промывки водой
11	1-я промывка 10% NaCl в колич. 10% к жиру; 2-я промывка горячей водой при соотношении 1:1	28,0	89,3	2,6	3,6	4,4
12				6,7	7,5	6,9
13	1-я промывка 10% NaCl при соотношении 1:1; 2-я промывка горячей водой при соотношении 1:1	58,3	41,6	0,7	—	1,6
14		66,8	82,7	1,2	—	2,8
96	Промывка 10% NaCl в количестве 10% к весу жира	76,0	17,7	25,4	26,1	—
97		77,0	27,4	22,4	22,0	—
98		66,7	36,0	19,3	18,7	—
99		59,9	36,0	16,2	17,5	—

В первых четырех опытах при расчете на полную нейтрализацию свободных жирных кислот и при выделении соапстока отстаиванием в жире остается очень много мыла (минимум 50%). Такой жир очень трудно отмыть, причем операция — длительная, связанная с большими потерями жира и возможно образование эмульсии. Большой выход соапстока в опытах 11 и 14 объясняется наличием эмульсии воды в соапстоке. Кислотные числа жира при промывках заметно растут за счет гидролиза мыла (2, 11).

В опытах 96 и 99 жир после отстаивания был центрифугирован, в результате чего после промывки тузлуком выделилось соапстока гораздо меньше и кислотные числа изменились незначительно. Нужно сказать, что в этих опытах температура при отстаивании была 15—17°. Разные выходы соапстока объясняются разным избытком прибавляемой щелочи при нейтрализации.

Считая, что растворители жиров не должны растворять мыла, нами была проверена величина кислотного числа в жире после нейтрализации (без применения растворителя) и параллельно в профильтрованной мисцелле (в растворе жира в толуоле или в серном эфире). Предварительно определялась концентрация мисцеллы. Результаты определений приведены в табл. 25.

Таблица 25

	Кислотное число	Нерастворимый осадок (в %)
Жир без растворителя	29,69	—
Мисцелла жира в толуоле	28,89	0,391
Мисцелла жира в серном эфире	29,55	0,552

Как видно, величина кислотных чисел почти постоянна, следовательно, в жире после отстаивания и центрифугирования находится минимальное количество мыла, — осадок, нерастворимый в растворителе, равен в среднем 0,471%.

Жир, рафинированный в полупроизводственных условиях после процессов нейтрализации и отстаивания (центрифугирование не проводилось), был подвергнут, с целью лучшего отделения жира от соапстока, дополнительной обработке. Промывка жира в каждом опыте проводилась параллельно: водой, 10%-ным раствором NaCl и 5%-ным раствором H₂SO₄. В каждом случае бралось 50 г жира и 25 см³ раствора для промывки. Жир и раствор подогревали до температуры 50—60°. Раствор подавался каплями при легком перемешивании жира в процессе промывки. После промывки для отделения выпавшего соапстока жир центрифугировали в течение 30 минут.

Результаты промывок жира приведены в табл. 26.

Почти во всех случаях после промывки кислотные числа растут, последовательно увеличиваясь при промывке водой, NaCl и H₂SO₄. Промывка жира горячей водой для экстракционных рыбьих жиров мало доступна, ибо в этом случае весьма часто наблюдается образование частичных или полных эмульсий, снижающих выхода жира. Применение H₂SO₄ 5%-ной концентрации дает жир хорошего качества по внешнему виду (прозрачный, жидкий), соапсток отделяется наиболее полно при минимальной адсорбции жира, но при этом очень сильно повышается кислотное число жира, необходима дополнительная тщательная очистка жира от H₂SO₄.

Наиболее удобен при промывке 10%-ный раствор NaCl.

Таблица 26

№ опыта	Промывной раствор	Выход жира после промывки в % к жиру до промывки	Выход соапстока в % от жира до промывки	Кислотное число	
				до промывки	после промывки
2	Вода . . .	70,4	Не учтено	8,0	7,5
2	NaCl	83,9	13,7	8,0	8,5
2	H ₂ SO ₄ . . .	86,8	Не учтено	8,0	10,6
4	Вода	69,6	11,2	8,0	10,6
4	NaCl	79,2	18,0	8,0	11,8
4	H ₂ SO ₄ . . .	79,7	36,9	8,0	15,9
5	Вода	Э м у л ь с н я			
5	NaCl	48,2	46,0	14,0	15,4
5	H ₂ SO ₄ . . .	51,3	34,2	14,0	25,9
6	Вода	87,0	29,2	35,6	36,3
6	NaCl	90,8	10,4	35,6	35,8
6	H ₂ SO ₄ . . .	94,2	7,1	35,6	33,3

Обработка соапстока

Получающиеся в результате нейтрализации свободных жирных кислот мыла, осаждаясь, увлекают за собой различные примеси и значительное количество нейтрального жира. С целью определения процентного содержания нейтрального жира, адсорбированного соапстоком, последний в отдельных опытах подвергался экстрагированию (1, 6).

В результате получены следующие данные.

Таблица 27

№ опыта	Нейтрализующие вещества	Концентрация нейтр. вещества (в %)	Содержание жира в соапстоке (в %)	Примечание
135	NaOH	1,5	38,6	Жир после отстаивания был центрифугирован на центрифуге Шарплес
134	NaOH	2,0	42,7	То же
4	Na ₂ CO ₃	6,5	87,9	Жир не был центрифугирован
6	Na ₂ CO ₃	6,5	53,8	Жир после отстаивания центрифугировали на лабораторной центрифуге

Из приведенных данных видно, что содержание жира в соапстоке в среднем около 50%, причем в соапстоке, выделенном лишь одним отстаиванием, содержится максимальное количество жира, последнее постепенно снижается, при центрифугировании особенно на центрифуге Шарплес.

Выделить жир из соапстока частично можно лишь путем обработки его раствором NaCl (при соотношении 1:4) с последующим центрифугированием. Одно лишь центрифугирование, а также обработка водой

не дают положительных результатов. Обработка соапстока — операция довольно продолжительная и не легкая, связанная с потерями как соапстока, так и жира.

Выводы

1. Экстракционные рыбы жиры часто имеют высокое кислотное число (свыше 30 мг КОН). Жир содержит значительное количество продуктов окисления (оксикислоты до 8—9%). Кроме того, эти жиры содержат влагу 1—2% и окрашены в красно-коричневый цвет.

2. Для нестандартных рыбьих жиров щелочную нейтрализацию целесообразно применять только для получения жира III сорта, т. е. снижать кислотное число до 25—30 единиц при среднем выходе жира около 80% (теоретически выход жира 86,9%). Дальнейшее снижение кислотного числа до получения жира II и I сортов вызывает образование стойких эмульсий, при желании получить из жира III сорта жир II и I сортов необходимо провести дополнительную нейтрализацию его и обесцвечивание.

3. Установлена следующая схема рафинации высококислотных рыбьих жиров:

а) готовят раствор едкой щелочи концентрации 15—20 г/л;
б) в водном растворе NaOH растворяют поваренную соль, взятую в количестве 10%;

в) полученный рабочий раствор нагревают до температуры 80—85°;

г) жир, загруженный в нейтрализатор, подогревают глухим паром до температуры 80°;

д) рабочий раствор, взятый с избытком 15—20% к теоретически рассчитанному, подают через распылитель в нейтрализатор при перемешивании мешалкой со скоростью 15—20 об/мин.;

е) процесс нейтрализации ведут при температуре 75—80°;

ж) нейтрализованный жир при температуре 50—60° подают на суперцентрифугу типа Шарплес, где окончательно происходит отделение жира от соапстока;

з) соапсток, содержащий до 50% нейтрального жира (что составляет около 7% потерь от общего количества нейтрализуемого жира), собирают в тару для отправки на мыловаренный завод.

4. В практике получения экстракционных рыбьих жиров процесс нейтрализации жира лучше проводить в мисцелле с последующей дистилляцией растворителя. В этом случае не требуется избытка щелочи, электролита и снижаются потери нейтрального жира.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Н. Н., Обезжиривание соапстоков. Вопросы рафинации жиров, Сб. ВНИЖ, Пищепромиздат, 1938.

2. Геублюм Р. и Клячко, О рафинации подсолнечного масла щелочью слабой концентрации, журн. «Маслободно-жировое дело» № 11, 1931.

3. Грюн А., Анализ жиров и восков. Госхимтехиздат, 1932.

4. Зиновьев А. А., Химия жиров. Пищепромиздат, 1939.

5. Зиновьев А. А., К вопросу о рафинации жиров, журн. «Маслободно-жировое дело» № 11, 1936.

6. Зиновьев А. и Дьяконова Е., К вопросу о выделении жира из соапстока, журн. «Маслободно-жировое дело» № 10, 1936.

7. Зиновьев А., Халатова О. и Павлова Е., К вопросу о гидрировании рыбьих жиров и ворованей, журн. «Маслободно-жировое дело» № 2, 1933.

8. Колцев В. В., Химические исследования рыбы и рыбных продуктов. Снабтехиздат, 1933.

9. Мышленников В. М., Афетов В. А. и Нагибина Е. Ф., Улучшение качества экстракционного жира Астраханского утильзавода путем нейтрализации, 1937.

10. Петров Г. и Пичугина А., О рафинации высококислотных сортов касторового масла, журн. «Маслобойно-жировое дело» № 3, 1932.

11. Петряев И., Причины повышения кислотности масла при промывке после нейтрализации, журн. «Маслобойно-жировое дело» № 1, 1937.

12. Петров Г. С. и Рабинович А. Ю., Рафинация жиров и масел, Пищепромиздат, 1934.

13. Производство рафинированных жиров. Жиры, их получение и переработка. Справочное руководство ВНИЖ, т. 2. Пищепромиздат, 1938.

14. Равич Б. Г., Химия и химический контроль в жировой промышленности, Пищепромиздат, 1936.

15. Равич М. Б., Технология жиров, Пищепромиздат, 1938.

16. Рудаков В. Г., Рафинация масел. «Печатное дело», Чита, 1928.

17. Рябов А., Рафинация рыбьих жиров, журн. «Маслобойно-жировое дело» № 11, 1936.

18. Сandomирский М. и Михайловская О., О промывке жиров при рафинации, журн. «Маслобойно-жировое дело» № 8, 1935.

19. Товбин И. М., Рафинация жиров, Пищепромиздат, 1940.

20. Шенфельд Г., Новые методы рафинации жира, Снабтехиздат, 1938.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГРАКСЫ И СОДЕРЖАНИЕ В НЕЕ ВИТАМИНА А

Кандидат технических наук Р. Р. Переплетчик

Лаборатория витаминов ВНИРО

Как известно, медицинский тресковый жир получают из тресковой печени посредством нагревания ее «острым» паром в котлах на траулере (5). Вытопка жира продолжается два-три часа и состоит из двух фаз: первая фаза — вытопка в течение 1,5 часа, после чего жир сливают; вторая фаза — вытопка в течение 1—1,5 часа. Вытапливание жира ведут при температуре массы 60—70°. Выход жира-сырца при таком технологическом процессе равен примерно 40%. Жир этот называют сырцом, так как для придания ему качеств медицинского жира он должен быть дополнительно обработан (центрифугирование, вымораживание и фильтрование твердых триглицеридов, прессование «стеарина»).

После удаления жира, собравшегося в котле сверху, остается масса, состоящая из плотной части — остатков печени и водо-жировой эмульсии. Плотная часть, или остатки печени, после вытапливания жира носит название граксы, которой получается примерно 55—60% к весу печени. Граксу обычно выбрасывают за борт.

Между тем по химическому составу и пищевым свойствам гракса, безусловно, является ценным полуфабрикатом. Достаточно сказать, что, помимо других компонентов, она содержит до 35% жира.

Если принять вес печени равным 5% веса рыбы, то значит за один рейс траулера добывается 15 т печени. За рейс на траулере приготовляется 2500—3000 банок консервов из печени, на что расходуется 1,5 т печени. Из остальных 13,5 т печени вытапливается жир, выход которого равен 40%, или 5,4 т. После вытопки жира остается 8,1 т граксы, в которой содержится до 35% жира. Отсюда понятно, какое большое количество ценного полуфабриката в виде граксы теряет весь траловый флот за год работы.

В 1946 г. были проведены анализы довольно большого количества проб «обезличенной» граксы, присланной разными траулерами. Пробы эти отбирались на траулерах работниками жиротопного цеха. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Содержание жира в граксе, по данным анализа, колеблется в пределах от 20,3 до 37,9%. Объясняется это тем, что жир после вытопки из печени сливается из котла в разное время и с неодинаковой тщательностью; кроме того, на вытопку поступает печень (сырье) различной жирности.

Белка в граксе содержится от 6,25 до 13,8%, влаги — от 56,4 до 72,2%, витамина А — от 925 до 1460 интернациональных единиц на 1 г жира.

Таблица 1

Результаты химического анализа граксы

Месяц отбора пробы	Вид содержимого банки	Влага	Жир	Белок	Кислотность жира	Содержание витамина А	
		(в процентах)				В жире	в граксе
						в интерн. ед. на 1 г	в интерн. ед. на 1 г
Март	Масса светлокорицевого цвета с небольшим количеством жира на поверхности	62,23	28,30	7,57	—	—	—
"	То же	62,14	27,0	7,51	—	—	—
"	Масса светлокорицевого цвета, на поверхности значительное количество жира	57,0	37,0	6,62	—	—	—
"	Масса светлокорицевого цвета, жира на поверхности мало	63,33	25,8	7,12	0,7	1070	270
"	Масса светлокорицевого цвета	63,35	26,3	8,33	0,6	970	250
Май	Масса цвета какао; сверху большое количество жира	53,34	32,0	7,00	0,8	960	360
"	Масса светлокорицевого цвета	56,42	37,9	6,31	0,7	940	330
"	Масса цвета какао, жира мало	67,4	22,4	8,75	0,6	1100	240
"	Масса цвета какао	61,0	23,25	8,31	0,9	940	270
"	Масса цвета какао	58,3	35,9	7,00	0,8	920	330
"	Не сильно измельченная масса, попадают куски	61,1	31,2	8,68	0,7	760	240
"	Масса цвета какао	68,3	22,5	10,18	0,55	1240	280
"	Не сильно измельченная масса, попадают куски	72,2	20,3	6,62	0,5	1230	250
Август	Измельченная масса, цвета какао	56,60	29,40	13,80	0,7	930	270
"	Масса с крупными кусками печени	57,23	31,30	11,25	0,72	1460	460

Содержание витамина А в граксе зависит от количества оставшегося в ней жира. Витамин А в пересчете на 1 г жира оказывается больше в той граксе, где жира содержится меньше. Это явление, отмеченное и другими исследователями (Букин, Розанова), объясняется тем, что витамин А связан, кроме жира, также с белковой частью печени. Поэтому витамин А, оставшийся в жире, и витамин А, связанный с белковой частью печени, дает более высокую активность на 1 г жира граксы.

Существуют указания многих исследователей, на то, что вытопка жира из ткани рыбы, в частности, из печени, не дает средней пробы жира, находящегося в ней.

Некоторые авторы указывают, что жиры, выделенные из печени экстракцией, обычно содержат больше активных единиц витамина А, чем жир, выделенный из той же печени паровой вытопкой.

Процентное содержание влаги и белка в граксе больше, чем в печени.

Нами проведено два количественных учета сырья, готового продукта и отходов при вытопке жира из тресковой печени на траулере. Результаты этой работы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты анализов проб, взятых на разных стадиях технологического процесса вытопки жира на траулере¹

Объект исследования	№ банки	Жир	Влага	Белок	Кислотность	Содержание витамина А	
		(в процентах)				в жире	в печени
						в интерн. един. на 1 г	в интерн. един. на 1 г
Первый опыт							
Загружаемая печень	1	56,3	36,3	7,0	0,6	1270	710
То же	2	55,8	35,8	7,4	0,7	1410	800
То же	3	58,2	32,3	7,9	0,7	1320	760
Слитый из котла жир	4	56,2	1,1	0,45	0,2	1440	—
То же	5	58,4	0,06	0,65	0,3	1400	—
То же	6	58,3	0,1	0,9	0,2	1380	—
Гракса	7	29,3	53,4	9,3	0,9	1280	380
То же	8	30,2	59,3	8,8	1,0	1670	500
То же	9	28,9	62,0	3,9	0,6	1510	430
Водно-жировая эмульсия	10	2,0	95,1	2,8	—	Следы	—
То же	11	1,8	95,2	3,4	—	Едва заметны следы	—
То же	12	3,4	93,9	1,4	—	Следы	—
Второй опыт							
Загружаемая печень	1	55,0	31,2	7,0	0,6	1730 ⁰	960
Слитый из котла жир	4	99,91	0,29	0,43	0,25	1410	—
То же	5	96,09	0,06	0,37	0,24	1330	—
То же	6	96,82	0,99	1,06	0,23	1410	—
Гракса	7	44,0	48,1	6,56	0,8	1760	770
То же	8	35,0	—	9,31	0,6	640	330
То же	9	36,48	55,45	8,25	2,46	112	410
Водно-жировая эмульсия	10	1,6	93,5	2,56	—	Следы	—
То же	11	1,5	93,9	2,5	—	Следы	—

Вытопка жира производилась с помощью острого пара. Температура массы в течение всего процесса была 60—70°. Количество загружаемого сырья и выход продукции учитывались посредством взвешивания в ведрах. В обоих опытах в котлы было загружено по 272 кг печени. После вытопки слито из каждого котла по 108 кг жира, или 46% к весу печени; граксы оставалось по 156 кг, или 57,9% к весу печени. В табл. 2 даны анализы проб, отобранных на разных этапах технологического процесса вытопки жира. Баланс витамина А можно представить следующим образом. Общее количество витамина А в печени, из которой вытапливался жир, равно 206,7 миллиона интернациональных единиц, общее количество витамина А в слитом жире составляет в обоих опытах около 73% к общему количеству витамина А в печени, или 152,3 миллиона интернациональных единиц. Общее количество витамина А в граксе составляет около 28% от общего количества его в печени. В обоих наших опытах получилось, что количество витамина А в жире и граксе больше, чем его было в исходном сырье — печени. Это надо отнести к ошибкам в опытах, которые могли быть и при отборе

¹ Наблюдение и учет проводил наблюдатель ВНИРО т. Готовко.

проб и при определении витамина А. Витамин А определялся реакцией с треххлористой сурьмой в неомыляемой фракции согласно инструкции Государственной контрольной витаминной станции. Эта методика определения дает ошибку $\pm 10\%$.

Использование граксы, по нашему мнению, должно идти в двух направлениях: 1) использование жировой части, 2) приготовление пищевого продукта.

Надо отметить, что технологический процесс получения жира из тресковой печени далеко несовершенен, так как в результате его происходят большие потери жира в размере 15—20%. В связи с этим нашей задачей в настоящее время является изменение и рационализация технологии получения жира из тресковой печени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букин В. Н., Витамины. Пищепромиздат, 1941.
 2. Графская З. С., Авитаминальная активность медицинского рыбьего жира, «Вопросы питания», т. X, в. 1, 1940.
 3. Графская З. С. и Степанова М. М., Жиры трески и дельфина как источник витамина А, «Вопросы питания» т. IX, В. 5, 1941.
 4. Розанова В. А., Изучение потерь витаминов А и D при производстве медицинского рыбьего жира, «Витамины в теории и практике», Пищепромиздат, 1941.
 5. Соболев Н. К. и Свитаев М. И., Анализ работы тралового флота по выработке жиропродукции за 1935 г., «За рыбную индустрию Севера» № 11, 1936.
-

ПЕЧЕНЬ НЕКОТОРЫХ ПРОМЫСЛОВЫХ РЫБ ВОДОЕМОВ СССР КАК ОСНОВНОЙ ИСТОЧНИК ВИТАМИНА А

Проф. В. В. Колчев

Лаборатория жиров ВНИРО

Первые попытки синтеза витамина А были предприняты в 1936—1937 гг. Они неоднократно повторялись в последующие годы, но до настоящего времени не предложено промышленного синтеза этого витамина. Поэтому до сих пор для получения витамина А пользуются естественными сравнительно ограниченными источниками. Наиболее важными из них являются рыбы, в печени которых витамин А накапливается иногда в большом количестве.

Исследования содержания витамина А в рыбах производились в 1937 г. В. А. Розановой¹, которая доказала наличие значительного количества этого витамина в нескольких видах рыб Каспийского, Азовского и Баренцова морей.

В 1944 г. ВНИРО приступил к исследованию рыб трех основных водоемов западных районов нашего Союза с целью определения запасов витаминного сырья. Исследование проводилось сотрудниками Астраханского отделения ВНИРО (Волго-Каспийский бассейн), Доно-Кубанской станции (Азово-Черноморский бассейн) и Полярного института (Баренцово море) под руководством Центрального института (В. В. Колчев). На местах работу возглавляли: Е. И. Лбова (Астраханское отделение), А. М. Драгунов (Доно-Кубанская станция), О. Н. Юданова (Полярный институт).

В 1944—1945 гг. была исследована печень больше 35 видов рыб, в основном частиковых, осетровых и тресковых. В 1946 г. количество исследуемых объектов несколько расширилось, и в работе приняли участие также сотрудники Эстонского и Латвийского отделений ВНИРО, изучавшие содержание витамина А в рыбах Балтийского моря.

Настоящая работа представляет сводку результатов исследований, выполненных ВНИРО и его отделениями за 1944—1946 гг. Работа по изучению витаминного сырья продолжалась и в последующие годы, причем в объекты исследования, кроме печени, которая продолжает оставаться основным источником витамина А, были включены кишечник и другие внутренние органы рыб. Значительно расширено число исследуемых видов рыб и морских млекопитающих. Было обращено внимание на выяснение влияния в колебаниях содержания витамина А таких биологических факторов, как нерестовый период и период нагула. Обработка данных этих исследований позволит яснее представить себе объем сырьевых ресурсов, которые может дать рыбная промышленность СССР для получения витамина А.

¹ В. А. Розанова, Витамины в теории и практике, сборн. 2, 1941.

Для получения сравнимых результатов необходимо было выбрать единообразный метод исследования сырья и единую методику определения. К сожалению, в том и другом отношении пришлось встретиться с затруднениями. На Каспийском и Азовском морях печень отбирали, как правило, от свежей или мороженой рыбы и тотчас направляли на исследование; в редких случаях исследовалась соленая и стерилизованная печень. На Баренцовом море печень отбирали также от свежей или мороженой рыбы, но затем ее подвергали стерилизации, так как по техническим причинам не было возможности своевременно печень анализировать, иногда ее приходилось хранить в течение года. Однако контрольными определениями было установлено, что изменение содержания витамина А за время хранения не выходит за пределы 2—4%.

Более серьезные затруднения возникли при выборе методики определения. Существующие точные методы объективного определения содержания витамина А требуют соответствующей аппаратуры и достаточно опытных исполнителей. Такой аппаратуры на месте не было, поэтому пришлось остановиться на наиболее простом визуальном методе Государственной контрольной витаминной станции Министерства здравоохранения, основанном на применении цветной реакции с треххлористой сурьмой. Этот метод обладает рядом недостатков: во-первых, результаты наблюдения зависят от индивидуальных особенностей исследователя; во-вторых, интенсивность и характер окраски при реакции с треххлористой сурьмой быстро достигают максимума и затем также быстро падают; наконец, неполная специфичность реакции с треххлористой сурьмой для витамина А. Известно, например, что с треххлористой сурьмой реагирует, подобно витамину А, также субвитамин А, содержащийся в печеночном жире акулы, и по строению отличающийся от витамина А на одну группу $\text{CH}-\text{CH}$; субвитамин А не обладает витаминной активностью. Несмотря на указанные недостатки этого метода, мы остановились на нем, как на единственно доступном нашим лабораториям по простоте выполнения и с точки зрения наличного лабораторного оборудования. Для практических целей этот метод дает пригодные результаты. Содержание витамина А выражалось в мг на 100 г исследуемого вещества (мг %).

Приступая к исследованию, можно было ожидать, что содержание витамина в печени рыб будет изменяться в зависимости от биологических факторов. На первом этапе исследований (1944—1945) мы остановились на учете следующих факторов: возраст или размер рыбы, пол, время и место лова (для сравнения одноименных рыб). При определении витамина А проводилась технико-химическая характеристика каждого исследуемого вида рыбы (определяли вес печени, содержание в ней влаги, жира и белковых веществ, кислотное число жира, а также вес внутренностей рыбы).

Результаты исследований представлены в трех таблицах соответственно трем основным водоемам, где проводилась работа.

Рыбы Волго-Каспийского бассейна (табл. 1) были обследованы более полно, чем рыбы Азово-Черноморского бассейна и Баренцова моря.

В характеристике рыб Азово-Черноморского бассейна (табл. 2) Доно-Кубанская станция ограничивалась определением весового состава печени, пола, размеров рыбы и сезона лова. Биологические факторы учитывались те же, что и при исследовании рыб Волго-Каспийского бассейна. В отличие от Волго-Каспийского бассейна, где средняя проба печени составлялась из одного-трех десятков рыб (кроме крупных осетровых), в рыбах Азово-Черноморского бассейна содержание витамина А почти во всех случаях определялось индивидуально в каждой рыбе.

Название рыбы	Месяц вылова	Размер рыбы	Пол	Весна 1945 г.				Осень 1944 г.						
				содержание витамина А (в мг %)				содержание витамина А (в мг %)						
				в печени	в жире	среднее содержание		в печени	в жире	среднее содержание				
						для пола	для вида			для пола	для вида			
				в печени	в жире	в печени	в жире	Месяц вылова	в печени	в жире	в печени	в жире	в печени	в жире
Вобла	Апрель	Крупная	} Самцы	2,5	125	2,5	150	Ноябрь	3,8	36	3,4	33	—	—
		Средняя		2,5	164	3,3	187		2,9	30	2,4	44	2,9	39
		Крупная		2,5	181	—	—		—	—	—	—	—	—
		Средняя		3,8	191	—	—		—	—	—	—	—	—
Сельдь волжская	Май	Крупная	} Самцы	22,1	400	22,1	—	Ноябрь	3,3	72	2,4	44	2,9	39
		Средняя		22,1	—	—	1,5		16	—	—	—	—	
		Крупная		9,6	436	9,1	—		—	—	—	—	—	
		Средняя		—	—	—	—		—	—	—	—	—	
Белуга	Июнь	Крупная	} Самцы	28,1	208	28,1	—	Октябрь	22,5	96	20,7	96	—	—
		Средняя		—	—	—	18,8		95	—	—	—	—	
		Крупная		30,7	161	30,1	—		131,3	879	108,2	679	64,5	388
		Средняя		11,5	90	11,5	—		85,5	478	—	—	—	
Осетр	Май—июнь	Крупная	} Самцы	15,2	—	15,2	—	Октябрь	2,5	57,5	3,0	—	—	93,8
		Средняя		15,2	185	—	4,1		—	—	—	—	—	
		Крупная		—	—	—	10,0		130,0	—	—	—	—	
		Средняя		10,8	90	8,3	70		—	—	—	—	—	
Севрюга	Май	Крупная	} Самцы	4,1	30	—	—	Сентябрь	34,6	—	21,2	—	—	—
		Средняя		7,9	220	6,5	152		7,4	88	21,2	100	—	—
		Крупная		5,4	100	—	—		—	—	—	—	—	—
		Средняя		—	—	—	—		—	—	—	—	—	—
Белорыбца	3 июля	Крупная	} Самцы	—	—	—	—	6 ноября	9,3	—	—	149	—	—
		Средняя		—	—	—	—		—	—	—	—	—	—
		Крупная		51,3	1530	51,3	—		—	—	—	—	—	—
		Средняя		—	—	—	51,3		25	—	—	—	—	—

Примечание. Для удобства сравнения содержания витамина А в печени пересчитано на 100 г находящегося в ней жира.

Содержание витамина А в печени рыб Баренцова моря наименее исследовано. Для составления средней пробы отбирали тресковые породы рыб в достаточном количестве экземпляров. Остальные виды рыб исследовались в количестве одного-трех экземпляров за год, поэтому результаты следует принимать как ориентировочные, а выводы из табл. 3 приходится делать с известной осторожностью. Печень этих видов рыб должна подвергнуться дополнительному исследованию на содержание витамина А.

На основании результатов анализа (табл. 1—3) можно сделать следующие выводы:

1. В каждом из трех бассейнов можно отметить группу рыб, печень которых обладает сравнительно высоким содержанием витамина А, а именно: а) осетровые — в Волго-Каспийском бассейне; б) частиковые — в Азово-Черноморском бассейне; в) камбала, синяя зубатка, полярная акула и палтус — в Баренцовом море.

2. Рыбы каждого бассейна имеют значительные различия в содержании витамина.

а) Каспийское море (весна): 1,9 мг% — лещ, 29,4 мг% — белуга; (осень): 2,9 мг% — вобла, 64,5 мг% — белуга. Содержание витамина с учетом пола рыбы (весна): 1,8 мг% — лещ-самец, 51,3 мг% — белорыбца-самка; (осень): 2,4 мг% — вобла-самка, 108,2 мг% — белуга-самка.

Сравнительно высоким содержанием витамина А в печени обладают: весной — осетр, сельдь, жерех, белуга (14,0—29,4 мг%); осенью — жерех, севрюга, белуга (12,0—64,5 мг%).

б) Азовское море (весна): от 0,6 мг% (бычок) до 27,0 мг% (сом) со следующими индивидуальными отклонениями (в мг%): 1,1 (судак и лещ) и 125,4% (камбала).

Наиболее высоким содержанием витамина А в печени обладают: сазан, камбала, сом (18,5 — 125,4 мг%).

в) Баренцово море (весна): от нескольких миллиграмм процентов (зубатка полосатая) до сотни и более (палтус).

Наименьшее содержание витамина А отмечено у самки полосатой зубатки (около 1 мг%), а у самки синей зубатки оно возрастает более чем в сто раз. Сравнительно высоким содержанием витамина А в печени обладают камбала-ерш, синяя зубатка, полярная акула, палтус.

3. Индивидуальные колебания содержания витамина А у каждого вида рыб часто бывают весьма значительными (Азовское море) и намного превосходят степень влияния таких факторов, как пол, возраст, (в мг%)

1,1—22,0 (судак)	7,6—63,1 (сом)
3,5—41,4 (сазан)	4,2—125,4 (камбала)

Содержание витамина А в печени рыб весной колеблется больше, чем осенью.

Влияние пола на содержание витамина А в печени рыб сказывается различным образом:

а) у рыб Каспийского моря весной зависимости между полом и содержанием витамина А установить не удалось. Осенью более высокое содержание витамина А чаще встречается в печени самок, чем в печени самцов;

б) у большинства исследованных рыб Азовского моря и особенно Баренцова моря, печень самцов обладала более высоким содержанием витамина, чем печень самок.

4. Как правило, во всех трех бассейнах содержание витамина А в печени рыб повышается с увеличением их размера или возраста.

Только у рыб Каспийского моря весной не удалось установить такой зависимости; в отношении тресковых отмечено, что наименьшее количество витамина А находится в печени рыб среднего размера.

5. Влияние времени года на содержание витамина А наблюдается почти у всех исследованных рыб Каспийского, Азовского и Баренцова морей.

В весенне-летнее время в печени рыб одних и тех же видов обнаружено больше витамина, чем в осенне-зимнее. Исключение представляют осетровые, в печени которых витамина А содержится значительно больше осенью, чем весной.

6. Если учесть, что основная часть витамина печени сосредоточена, главным образом, в ее жире, то концентрация витамина А при пересчете на жир выразится так:

а) К а с п и й с к и й б а с с е й н. Наименьшей степенью концентрации витамина А обладает жир осетровых, воблы, леща и сазана, а более высокой концентрацией — жир сельди, шуки, судака и жереха; весной в жире печени наблюдалась более высокая концентрация витамина А, чем в жире печени тех же видов рыб осенью.

б) Б а р е н ц о в о м о р е. Концентрация витамина А в жире печени у большинства рыб возрастает в два-три раза, у зубаток — в четыре-пять раз, у камбалы-ерша (жирностью 16-22%) и палтуса (жирностью 13-18%) — в шесть раз и у морской камбалы (жирностью 6-7%) — в 15 раз по сравнению с содержанием витамина, рассчитанным на целую печень.

7. Содержание витамина А в печени одноименных рыб Каспийского и Азовского бассейнов весьма различается. Так, по содержанию витамина А в печени частичковые Азовского моря значительно (в 3-4 раза) превосходят частичковых Каспийского моря; осетровые Азовского моря, наоборот, значительно (в 2-4 раза) уступают в этом отношении осетровым Каспийского моря. Весьма велико содержание витамина А в печени акулы-нокотницы Черного моря и полярной акулы Баренцова моря. Вызывает большой интерес резкое различие в содержании витамина А в печени обоих этих акул, если оно не объясняется случайностью исследований, т. е. недостаточным количеством взятых для анализа объектов. Высоким содержанием витамина А отличаются синяя зубатка и камбала-ерш Баренцова моря. Печень палтуса, оказалась не особенно богатой витамином А; впрочем, улов палтуса очень не велик, и поэтому его печень не может иметь промышленного значения как сырье для получения витамина А. Наоборот, акула в этом отношении может быть ценным промышленным сырьем, так как обладает относительно крупной печенью (до 28% веса у черноморской акулы и до 12% у полярной); поэтому следует организовать промысел акулы в Баренцовом море, например, в местах ее скопления, у полуострова Канина.

8. Для удобства сравнения данные табл. 1-2 пересчитаны на 100 кг веса рыбы (табл. 3). Приведенные в табл. 3 величины позволяют практически определить ценность печени каждой рыбы по содержанию в ней витамина А.

Дальнейшие исследования по изысканию и изучению витаминного сырья должны вестись в следующих направлениях:

а) значительное расширение круга исследуемых объектов;

б) углубленное изучение сырья и определение в нем содержания витамина А в зависимости от наиболее важных биологических факторов — времени года, состояния зрелости половых продуктов, обилия и характера пищи и т. д. Для этого потребуется координирование работы технологов с работами биологов;

Таблица 3

Среднее количество витамина А
(в мг на 1 ц рыбы)

Название рыбы	Волго-Каспийский бассейн		Азово-Черноморский бассейн	
	весна	осень	весна	осень
Судак	30	90	120	125
Сазан	100	80	230	80
Сом	100	90	360	250
Вобла	35	30	—	—
Шука	70	100	—	—
Лещ	25	20	70	70
Жерех	190	90	—	—
Белуга	350	775	105	—
Осетр	280	125	80	—
Севрюга	120	125	90	—
Белорыбца	310	155	—	—
Камбала	—	—	650	—
Скат	—	—	90	—
Бычок	—	—	25	—
Акула-нокотница	—	—	—	8635

в) освоение и применение объективных, более совершенных, методов фотоколориметрических и спектрофотометрических измерений для определения витамина А с использованием современной аппаратуры.



УТОЧНЕНИЕ РЕЖИМА ГИДРОЛИЗА ПЕЧЕНИ И ВНУТРЕННОСТЕЙ РЫБ И МОРСКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

Канд. техн. наук Ю. С. Давыдова
и мл. научный сотрудник М. Н. Румянцева

Лаборатория витаминов ВНИРО

Введение

В 1946—1947 гг. опытным витаминным цехом при Мосрыбокомбинате совместно с биологическим отделением Академии наук СССР была разработана схема технологического процесса получения витаминного жира из печени рыб и морских млекопитающих методом мягкого щелочного гидролиза.

На основе разработанной схемы была составлена технологическая инструкция по производству витамина А в жире.

Ввиду того что инструкция была составлена, главным образом, на основе результатов работ с соленой печенью кита и акулы, она не могла быть использована при работе витаминных цехов со свежим сырьем и с печенью разных пород рыб. При работе по данной инструкции часто не получалось хороших результатов.

Поэтому мы поставили перед собой задачу — оказать помощь вновь организованным цехам в освоении технологии производства витамина А и в повышении выхода витамина в жире (не менее 75%).

Для этого необходимо было прежде всего уточнить режим гидролиза печени различных пород рыб и печени консервированной различными способами.

Кроме того, целесообразно было попытаться найти возможность использования других источников витамина А, как-то внутренностей рыб для получения витаминного жира и разработать режим гидролиза внутренностей рыб. Целью настоящей работы являлось выяснение вышеуказанных вопросов.

Экспериментальная часть

В своей работе мы проводили гидролиз по технологической схеме, разработанной витаминным цехом Мосрыбокомбината и описанной в технологической инструкции по производству витамина А в жире.

Вся печень (за исключением соленой жирной и стерилизованной печени) перед гидролизом должна направляться на мойку, а соленая мало-жирная и среднежирная печень на отмочку.

После этого печень подвергают измельчению. Соленая жирная печень поступает непосредственно на измельчение.

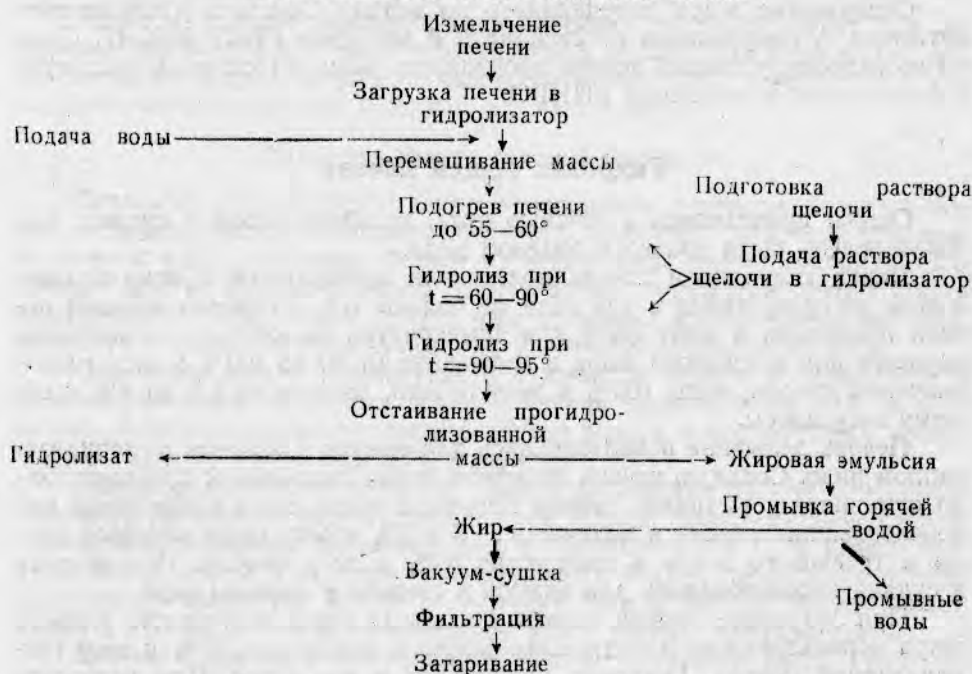
Измельченную печень загружают в гидролизатор, добавляют воды, после чего смесь хорошо перемешивают и подогревают до 55—60°.

К гидролизуемой массе добавляют половинное количество 25—30 % -

ного раствора щелочи, потребной для гидролиза печени. Затем температуру постепенно поднимают до 90—95°, добавляют вторую порцию того же раствора щелочи и ведут гидролиз при указанной температуре до полного растворения кусочков печени.

Измельченная маложирная печень перед загрузкой в гидролизатор должна быть хорошо перемешана с жиром, который добавляется для экстракции жира и витамина, содержащихся в печени.

Технологическая схема гидролиза печени



Масса, полученная после гидролиза, отстаивается. Отстой (гидролизат) выбрасывают, а жировую эмульсию, для выделения жира, разрушают путем промывания горячей водой. Эта операция повторяется несколько раз. Выделенный жир промывают горячей водой до отрицательной реакции на щелочь, а затем направляют на сушку в вакуумсушилку и дальше на фильтрацию, охлаждение и расфасовку.

Проводя гидролиз разного сырья мы в процессе работы видоизменяли режим гидролиза в зависимости от получающихся результатов.

Поскольку режим гидролиза определяется, главным образом, количеством добавляемой щелочи, температурным режимом и количеством добавляемой воды, то при уточнении режима гидролиза печени различных пород рыб и печени, консервированной различными способами, мы прежде всего изменяли указанные факторы. Кроме того, при гидролизе тощей печени мы изменяли количество добавляемого жира. И наконец мы изменяли ступенчатость процесса: проводили гидролиз в одну и две фазы, т. е. добавляли щелочь к гидролизуемой массе в один и два приема.

Все сырье, за исключением внутренностей, можно по жирности разделить на три группы:

1. Сырье тощее (печень кита, судака, сома, дельфина).
2. Сырье средней жирности (печень белуги, севрюги).
3. Сырье жирное (печень зубатки, акулы, ската, трески).

При исследовании использовалась печень указанных видов рыб

в соленом, стерилизованном и свежем виде. Особое внимание в работе было уделено нами свежему сырью, включающему печень некоторых из указанных выше пород рыб, а также внутренности частиковых рыб, поскольку с данным сырьем никто до нас не работал, а вновь строящиеся витаминные цехи должны работать на свежем сырье, особенно в путинное время.

Все проводимые нами опыты сопровождались контрольными анализами на содержание жира в сырье и на витамин А на разных стадиях технологического процесса.

Содержание жира определялось по методу Сокслета. Определение витамина А проводилось по стандартной методике ГОСТ 3880-47. Опыты по гидролизу свежей печени проводились нами в Полярном институте в Астраханском отделении ВНИРО.

Гидролиз тощей печени

Опыты проводились с печенью кита, дельфина, сома и судака. Китовая печень была только в соленом виде.

Перед гидролизом печень подвергали промыванию и отмачиванию в воде до содержания в ней соли не больше 6%. Гидролиз китовой печени проводили в одну фазу при температуре 95—98° с добавлением акульего или трескового жира в количестве от 30 до 100% к весу гидролизующей печени, воды 100% к весу печени, щелочи от 1,5 до 4% к общему весу массы.

Печень дельфина использовалась для опытов в соленом и стерилизованном виде. Соленую печень дельфина перед гидролизом предварительно отмачивали. Гидролиз печени дельфина проводился в две фазы при использовании щелочи в количестве 1,5 и 2% к весу гидролизующей массы и трескового жира в количестве 50% к весу печени. Печень сома и судака использовалась для опытов в свежем и соленом виде.

При гидролизе свежей печени указанных пород рыб вместо рыбьего жира использовалось растительное масло в количестве 50% к весу гидролизующей печени. Гидролиз проводился в две фазы. При гидролизе свежей печени сома использовалось щелочи 1 и 1,5% к весу гидролизующей массы, при гидролизе свежей печени судака — 1,5 и 2% щелочи.

Соленая печень сома и судака перед гидролизом подвергалась отмачиванию. При гидролизе соленой печени указанных пород рыб использовался тресковый жир в количестве 50% к весу гидролизующей печени и щелочи в количестве 1, 1,5 и 2% к весу гидролизующей массы.

Как показали опыты, оптимальной дозировкой щелочи при гидролизе соленой китовой печени, соленость которой не превышает 6%, нужно считать 3% к весу гидролизующей массы, воды 100% к весу печени, жира 50% к весу печени. При этом выход жира равен в среднем 86%, выход витамина 68%.

При гидролизе соленой печени дельфина лучшие результаты были получены при использовании щелочи в количестве 2% к весу гидролизующей массы. Выход жира при этом равен в среднем 78%, выход витамина 99%; полученный в процессе гидролиза жир имеет А-витаминную активность в среднем 1600 инт. ед. на 1 г жира. Эту же дозировку щелочи следует признать оптимальной при гидролизе стерилизованной печени дельфина.

При гидролизе соленой печени сома лучшие результаты были получены также при использовании щелочи в количестве 2% к весу гидролизующей массы. Выход жира при этом получался в среднем 86%, выход витамина 100%.

Гидролиз свежей печени сома проходил очень легко. Жир после гид-

ролиза отделялся свободно из жировой эмульсии, причем уже после двух промывок становился прозрачным. Для гидролиза свежей печени сома достаточно щелочи в количестве 1,5% к весу гидролизуемой массы. Выход жира при этом равен в среднем 95%, выход витамина 81%.

Гидролиз свежей печени судака проходит очень легко. При дозировке щелочи в количестве 1% к весу гидролизуемой массы ткань печени полностью растворялась. Указанная дозировка щелочи является оптимальной при гидролизе свежей печени судака. При этой дозировке щелочи выход жира равен в среднем 86%, а выход витамина около 100%.

Гидролиз соленой печени судака наиболее полно протекает при дозировке щелочи 1,5% к весу гидролизуемой массы. При этом выход жира достигает в среднем 85%, а выход витамина 82%, А-витаминная активность жира в среднем 1600 инт. ед. на 1 г жира.

Гидролиз печени средней жирности

Опыты по данной группе сырья проводились с печенью белуги и севрюги. Печень белуги использовалась для гидролиза, главным образом, в соленом виде, с печенью белуги в свежем виде проведены лишь единичные опыты. Соленая печень белуги перед гидролизом подвергалась отмачиванию. Для печени белуги был применен комбинированный гидролиз, т. е. гидролиз проводился при добавлении трескового жира.

Количество жира, используемого в качестве одного из компонентов комбинированного гидролиза соленой печени белуги, было 30% к весу печени. В случае гидролиза свежей печени белуги использовалось растительное масло в количестве 50% к весу печени.

При гидролизе соленой печени белуги количество щелочи варьировало от 1,5 до 3,5% к весу гидролизуемой массы; при гидролизе свежей печени белуги щелочи использовалось в количестве 1 и 1,5% к весу гидролизуемой массы. Гидролиз соленой печени белуги проводился в одну фазу при температуре 93—98°; гидролиз свежей печени белуги проводился в две фазы, согласно описанной выше технологической схемы.

Печень севрюги использовалась только в свежем виде. Гидролиз проводили в две фазы. При этом одни опыты были проведены без добавки жира, другие с добавкой жира в количестве 50% к весу печени. Для гидролиза печени севрюги использовалась щелочь в количествах 1, 1,5 и 2% к весу гидролизуемой массы.

Результаты опытов показали, что оптимальной дозировкой щелочи при гидролизе соленой печени белуги нужно считать 2% к весу гидролизуемой массы. При этом выход жира в среднем равен 68%, выход витамина — 69%. Жир получается с активностью 4000—5000 инт. ед. на 1 г жира.

При гидролизе свежей печени белуги вполне достаточной дозировкой щелочи является 1,5% к весу гидролизуемой массы. Выход жира при этом составляет 76% от количества жира гидролизуемой массы, выход витамина — 65%. Гидролиз свежей печени севрюги проходит хорошо. Оптимальной дозировкой щелочи является 1,5% к весу гидролизуемой массы. Для обеспечения более полного выхода жира и витамина следует проводить комбинированный гидролиз свежей печени севрюги, используя при этом жир в количестве 50% к весу гидролизуемой печени.

При указанных условиях выход жира в среднем равен 91%, выход витамина — 95%.

Гидролиз жирной печени

Опыты по данной группе сырья проводились с печенью акулы, трески, ската и зубатки. Печень акулы использовалась для гидролиза в соленом и свежем виде.

Выход жира и витамина А при

№ п/п	Наименование опыта	Продолжи- тельность гидролиза (в час.)	Химический	
			жир (в %)	соль (в %)
1	2	3	4	5
	Гидролиз соленой китовой печени			
1.	2,5% щелочи + 100% жира	2	4,5	4,7
2.	2,5% " + 50% "	2	4,9	7,2
3.	3,0% " + 50% "	2	3,5	6,0
4.	3,5% " + 50% "	2	4,3	6,6
5.	4,0% " + 50% "	1,5	2,0	2,9
6.	3,0% " + 30% "	1,5	4,8	5,3
7.	3,5% " + 30% "	1,5	4,8	5,3
8.	4,0% " + 30% "	1,5	2,6	1,0
	Гидролиз соленой печени дельфина			
9.	1,5% щелочи + 50% жира	2,5	6,0	7,5
10.	2,0% " + 50% "	2,0	6,0	7,5
	Гидролиз стерилизованной печени дельфина			
11.	1,5% щелочи + 50% жира	3,0	4,6	—
12.	2,0% " + 50% "	2,5	6,7	—
	Гидролиз соленой печени сома			
13.	1,5% щелочи + 50% жира	2,0	2,9	6,8
14.	2,0% " + 50% "	1,5	2,7	7,1
	Гидролиз свежей печени сома			
15.	1% щелочи + 50% растительного масла	2,5	1,8	—
16.	1,5% " + 50% "	2,5	1,0	—
	Гидролиз свежей печени судака			
17.	1% щелочи + 50% растительного масла	2	9,3	—
18.	1,5% " + 50% "	2	9,5	—
19.	2,0% " + 50% "	2,5	11,2	—
	Гидролиз соленой печени судака			
20.	1,0% щелочи + 50% жира	1,5	6,2	4,9
21.	1,5% " + 50% "	2,0	8,2	5,2
22.	2,0% " + 50% "	2,0	6,2	5,5

Соленая печень акулы перед гидролизом не подвергалась отмачиванию. Гидролиз данной печени проводили в одну и две фазы.

При однофазном гидролизе к гидролизуемой печени добавляли воды в количестве 50% к весу гидролизуемой печени; при двухфазном гидролизе — 30% к гидролизуемой печени. Гидролиз соленой печени акулы проводился со щелочью в количестве 1 и 1,5% к весу гидролизуемой массы. Гидролиз свежей печени акулы проводился в одну фазу со щелочью в количестве от 1 до 2,5% к весу гидролизуемой массы.

анализ печени		Содержание ви- тамина в выде- ленном жире (в инт. ед. на 1 г жира)	Выход (в %)		Примечание
витамин А (в инт. ед)			жира	витами- на А	
на 1 г печени	на 1 г жира				
6	7	8	9	10	11
2590	49 820	1940	79,3	47	Среднее из 2 опытов
3250	74 310	3400	85,9	48	
3050	67 640	3740	86,6	68	
3480	77 020	4750	87,0	58	
1960	66 010	2310	97,8	54	
4310	93 450	8370	74,9	50	" " 2 "
4310	93 450	8040	74,6	47	
5030	212 130	9450	81,4	37	
515	8 455	1515	78,0	91	Среднее из 4 опытов
515	8 455	1640	78,0	99	
480	10 245	—	78,0	—	Среднее из 4 опытов
410	6 165	—	81,0	—	
480	16 050	1270	84,0	89	Среднее из 4 опытов
390	14 050	1350	86,0	100	
280	22 780	350	93,0	70,0	Среднее из 3 опытов
300	30 940	450	95,5	81,0	
200	2 100	510	86,5	100	Среднее из 2 опытов
280	3 030	630	84,7	100	
470	4 250	560	95,0	69,0	
745	12 110	1620	83,0	77,0	Среднее из 2 опытов
750	13 960	1630	84,7	81,5	
750	12 060	1700	82,5	83,5	

Тресковая печень поступала на гидролиз только в свежем виде. Гидролиз тресковой печени проводился в одну фазу при использовании щелочи в количестве 1 и 1,5%.

Печень ската использовалась для гидролиза в соленом и стерилизованном виде. Гидролиз соленой печени ската проводился в две фазы при использовании щелочи в количестве от 1 до 3%. Гидролиз стерилизованной печени ската проводился в две фазы при использовании щелочи в количествах от 0,75 до 2% к весу гидролизуемой массы.

Таблица 2

Выход жира и витамина при гидролизе печени средней жирности

№ п/п.	Наименование опытов	Продол- житель- ность гидро- лиза (в час.)	Химический анализ печени				Содержание витамина А в выделе- ном жире в инт. ед. на 1 г жира	Выход (в %)		Примечание	
			жир (в %)	соль (в %)	витамин А в инт. ед.			жира	витамина А		
					на 1 г печени	на 1 г жира					
<i>Гидролиз соленой печени белуги</i>											
1	1,5% щелочи + 30% жира	2	27	4	1790	6630	66	52	Среднее из 2 опытов		
2	2% " + 30% "	2	24,5	4,3	2390	9690	68	69			
3	2,5% " + 30% "	2	24,4	3,6	2200	9020	58	63			
4	3,0% " + 30% "	2	27	4	2320	8570	52	59			
5	3,5% " + 30% "	2	27,1	4,7	2500	9240	38	40			
<i>Гидролиз свежей печени белуги</i>											
6	1,0% щелочи + 50% раст. масла .	2	17,4	—	960	5530	71	61	Среднее из 3 опытов		
7	1,5% " + 50% "	2	17,4	—	960	5530	76	65			
<i>Гидролиз свежей печени севрюги</i>											
8	1,0% щелочи без добавки жира .	2	15,8	—	660	4730	38	47			
9	1,0% " + 50% раст. масла .	2	18,9	—	350	1870	80	88			
10	1,5% " + 50% "	2	17,5	—	230	1470	91	95			

Для получения жира, богатого витамином А, методом мягкого щелочного гидролиза нами использовалась печень зубатки в соленом и свежем виде. В большинстве опытов соленая печень поступала на гидролиз в неотмоченном виде, в некоторых же опытах печень перед гидролизом подвергалась отмачиванию. Гидролиз печени зубатки проводился в одну фазу. Только в некоторых опытах проводился двухфазный гидролиз. При гидролизе печени зубатки использовалась щелочь в количествах 1,5, 2, 2,5 и 3% к весу гидролизуемой массы.

Результаты опытов показали, что оптимальной дозировкой щелочи как при однофазном, так и при двухфазном гидролизе соленой печени акулы является 1,5% к весу гидролизуемой массы. При указанной дозировке щелочи при однофазном гидролизе выход жира равен в среднем 71%, выход витамина — 86%; при той же дозировке щелочи при двухфазном гидролизе выход жира в среднем равен 84%, а выход витамина — 68%. На основании полученных результатов трудно сделать какой-либо вывод о преимуществе двухфазного гидролиза перед однофазным или наоборот. Однако, сопоставив результаты опытов по однофазному и двухфазному гидролизу печени различных пород рыб, используемых в нашей работе, можно признать, что двухфазный гидролиз и для соленой печени акулы более приемлем по сравнению с однофазным гидролизом. Основываясь на данных по выходу жира, наиболее приемлемой дозировкой щелочи при гидролизе свежей печени акулы является 2% к весу гидролизуемой массы.

С точки зрения достижения более полного гидролиза и, следовательно, увеличения выхода жира и витамина при гидролизе свежей тресковой печени, оптимальной дозировкой щелочи нужно признать 1% к весу гидролизуемой массы.

В случае гидролиза соленой печени ската трудно установить оптимальные условия.

Используя низкие дозировки щелочи при гидролизе данной печени (1 и 1,5% к весу гидролизуемой массы), мы не достигали полного растворения ткани печени даже тогда, когда гидролиз длился в течение четырех часов. В то же время при использовании щелочи в количестве 2% и выше мы наблюдаем по окончании гидролиза (по охлаждению) образование желто-серой массы, представляющей собой не что иное, как мыло. В связи с этим свободного отделения жира при отстаивании прогидролизованной массы не наблюдалось. Выход жира в данных опытах низкий (44—60%), выход же витамина 84—95%. Это указывает на то, что жир ската легко подвергается омылению, за счет чего количество его уменьшается, а содержание витамина А, как одного из составных частей неомыляемых, на единицу веса увеличивается.

Режим гидролиза соленой печени ската требует дальнейшего уточнения. Стерилизованная печень ската подвергается гидролизу легче, чем соленая печень ската. Для полного растворения ткани стерилизованной печени ската (для так называемого «полного гидролиза») вполне достаточно щелочи в количестве 1% к весу гидролизуемой массы.

При этом выход жира равен в среднем 88%, а выход витамина достигает 100%. Таким образом, в целях заготовки печени ската для последующего использования ее как сырья, из которого будет получаться жир методом мягкого щелочного гидролиза, рекомендуется консервировать ее стерилизацией.

Наиболее благоприятной дозировкой щелочи при гидролизе свежей печени зубатки является 1,5% к весу гидролизуемой массы. Выход жира при этом равен в среднем 70%, в то время как при дозировках щелочи в 2 и 2,5% выход жира составляет в среднем соответственно 43 и 38%.

При гидролизе свежей печени зубатки выход витамина низкий. Во

Выход жира и витамина при гидролизе жирной печени

Таблица 3

№ п/п.	Наименование опыта	Продол- житель- ность гидро- лиза (в час.)	Химический анализ печени				Содержание витамина А в выделен- ном жире в инт. ед. на 1 г жира	Выход (в %)		Примечание
			жир (в %)	соль (в %)	содержание вита- мина А в инт. ед.			жира	витамина А	
					на 1 г печени	на 1 г жира				
<i>Гидролиз соленой печени акулы в одну фазу</i>										
1	С 1% щелочи	3	58,0	5,8	590	1020	1100	71,1	74,5	Среднее из 4 опытов " " 2 "
2	С 1,5% "	3	56,4	5,7	680	1180	1490	70,7	86,5	
<i>Гидролиз соленой печени акулы в две фазы</i>										
3	С 1% щелочи	3,5	63,9	—	990	1550	1300	79,5	67,5	Среднее из 2 опытов " " 4 "
4	С 1,5% "	2	64,5	—	1070	1650	1330	81,3	67,7	
<i>Гидролиз свежей печени акулы</i>										
5	С 1% щелочи	2	59,8	—	1160	1960	1780	74,2	—	Среднее из 4 опытов " " 6 " " " 11 " " " 2 "
6	С 1,5% "	2	60,0	—	1160	1960	560	86,2	—	
7	С 2,0% "	2	58,8	—	1210	2110	990	90	—	
8	С 2,5% "	2	60,9	—	—	—	—	87	—	
<i>Гидролиз свежей тресковой печени</i>										
9	С 1% щелочи	1,5	63	—	290	480	280	78	46	Среднее из 8 опытов " " 6 "
10	С 1,5% "	1,5	59	—	360	580	250	76,4	30	

№ п.п.	Наименование опыта	Продол- житель- ность гидро- лиза (в час.)	Химический анализ печени			Содержание витамина А в выделе- ном жире в инт. ед. на 1 г жира	Выход (в %)		Примечание	
			жир (в %)	соль (в %)	содержание вита- мина А в инт. ед. на 1 г печени		на 1 г жира	жира		витамина А
Гидролиз соленой печени ската										
11	С 1% щелочи	2,5	55,6	12,2	100	210	76	70	Среднее из 2 опытов	
12	С 1,5% "	3	50,8	12,7	100	210	63	40		
13	С 2,0% "	2,5	51,5	13,2	140	270	60	95		
14	С 3,0% "	4	46,7	14,5	130	270	44	84		
Гидролиз стерилизованной печени ската										
15	С 0,75% щелочи	3,5	49	—	490	1000	92	40	Среднее из 2 опытов	
16	С 1,0% "	2,5	49,7	—	160	320	88	100		
17	С 2,0% "	2,5	49,7	—	160	320	83	100		
Гидролиз свежей печени зубатки										
18	С 1,5% щелочи	2	32,0	—	150	430	70	44	Среднее из 12 опытов	
19	С 2,0% "	2	50,0	—	—	—	43	—		
20	С 2,5% "	2	50,0	—	—	—	33	—		
Гидролиз соленой печени зубатки										
21	С 1,5% щелочи	2	46,5	9,5	300	640	53	86	Среднее из 2 опытов	
22	С 2,0% "	2	43,1	8,8	310	760	50	84		
23	С 2,5% "	2	46,1	13,1	200	500	55	100		
24	С 3,0% "	2	46,0	12,5	390	870	53	70		

Таблица 4

Выход жира и витамина А при гидролизе свежих внутренностей
частиковых рыб

№ п/п	Наименование опыта	Продолжительность гидролиза (в час.)	Химический анализ внутренностей			Содержание вит. А в выделен. жире (инт. ед. на 1 г жира)	Выход в %		Примечание
			жир (в %)	Содержание витамина А в инт. ед.					
				на 1 г внутр.	на 1 г жира				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	<i>Гидролиз внутренностей сазана</i>								
1	С 1% щелочи	4	12,5	—	—	—	54	—	Среднее из четырех опытов
2	„ 1,5% „	2	9,2	35	380	1700	28	100	
3	„ 2,0% „	2	10,6	40	430	1900	42	100	
4	„ 2,0% „ + 50% раст. масла	2	10,3	45	460	100	74	98	
	<i>Гидролиз внутренностей судака</i>								
5	С 1% щелочи	2,5	25,0	100	400	300	76	57	Среднее из двух опытов
6	„ 1,5% „	2	27,7	40	130	350	72	100	
7	„ 1,0% „ + 50% раст. масла	2	26,3	70	270	110	87	100	
	<i>Гидролиз внутренностей сома</i>								
8	С 1,5% щелочи + 50% раст. масла	2	0,46	10	1900	следы	96	—	
9	С 2,0% щелочи + 50% раст. масла	1,5	0,46	10	1900		„	83	
	<i>Гидролиз внутренн. судака и сома в смеси</i>								
10	С 1,0% щелочи	2	20,5	80	380	310	72	55	Среднее из трех опытов
11	„ 1,5% „	2	17,0	80	460	570	64	64	
12	„ 2,0% „	2	15,3	75	500	770	50	79	
13	„ 1,5% „ + 50% жира	3	14,2	70	470	40	80	80	
14	С 2,0% щелочи + 50% жира	2	14,2	70	470	40	84	29	
15	<i>Гидролиз внутренностей судака, сома и сазана с 2% щелочи + 50% жира</i>	2	11,8	110	930	220	79	85	
	<i>Производственные опыты</i>								
16	Гидролиз внутренн. сазана с 1,5% щелочи + 20% жира	3	5,0	85	1700	500	40	59	Среднее из двух опытов
17	Гидролиз внутренн. судака и сазана с 2% щелочи + 20% жира	3	9,2	60	660	500	36	76,5	

всех опытах по гидролизу свежей печени зубатки наблюдалось образование стойкой эмульсии типа «вода в жире», вследствие чего хорошего отделения жира не наблюдалось.

Полный гидролиз соленой печени зубатки достигался лишь в том

случае, когда работа проводилась с отмоченной печенью или когда использовалась щелочь в большой дозировке (3—5% к весу гидролизуемой массы). Но в последнем случае образовывалась эмульсия в большом количестве.

Во всех других случаях гидролиз соленой печени зубатки не проходил полностью.

Выход жира при гидролизе соленой печени зубатки, независимо от того, прошел гидролиз или нет, слишком низкий (в среднем 50—55%).

Выход же витамина в среднем 70—100%. Выделенный при гидролизе жир обладает А-витаминной активностью 980—1200 инт. ед. на 1 г жира. Это указывает на то, что при гидролизе соленой печени зубатки, так же как и при гидролизе соленой печени ската, происходит частичное омыление жира, за счет чего получается низкий выход жира, в то время как содержание витамина, как одного из составных частей неомыляемых в единице жира, значительно возрастает и, таким образом, общее содержание витамина А в выделенном жире приближается к 100% по отношению к общему содержанию витамина в гидролизуемой массе.

Результаты наших опытов указывают на то, что гидролиз соленой печени зубатки следует проводить с дозировкой щелочи, равной 2,5% к весу гидролизуемой массы. Режим гидролиза как свежей, так и соленой печени зубатки требует дальнейшего уточнения.

Гидролиз внутренностей рыб

Для опытов использовались внутренности частиковых рыб: сазана, сома и судака.

Часть опытов была проведена с внутренностями каждого вида рыбы в отдельности, другая часть — со смесью внутренностей тех же пород рыб. Гидролиз внутренностей проводился по той же технологической схеме, что и гидролиз печени. В некоторых опытах гидролиз проводился с добавкой жира, в других без добавки жира.

Как показали опыты, для осуществления полного гидролиза внутренностей разных рыб требуется различное количество щелочи. Так, для полного гидролиза внутренностей судака вполне достаточным является количество щелочи, равное 1% к весу гидролизуемой массы. При этой дозировке щелочи мы наблюдаем полный гидролиз внутренностей судака, причем при проведении гидролиза без добавки жира выход его достигает 76%, при гидролизе с добавкой жира — 87%.

В первом случае мы получаем жир с А-витаминной активностью, равной 300 инт. ед. на 1 г жира, во втором — 110 инт. ед. на 1 г жира. Для полного гидролиза внутренностей сома необходимо щелочи в количестве 1,5% к весу гидролизуемой массы. Но ввиду очень незначительного содержания витамина А в этом сырье, нельзя рекомендовать переработку данного сырья с целью получения из него витаминного жира.

Полный гидролиз внутренностей сазана достигается при использовании щелочи в количестве 2% к весу гидролизуемой массы. Выход жира в этом случае при гидролизе массы с добавкой жира равен 74%, без добавки жира — 42%.

Опыты по гидролизу смеси внутренностей судака, сома и сазана показали, что полный гидролиз указанного сырья достигается при использовании щелочи в количестве 1,5% к весу гидролизуемой массы.

Выход жира в опытах, проводимых без добавки жира, равняется в среднем 64%, выход витамина А — 64%. Жир получался с А-витаминной активностью, равной в среднем 570 инт. ед. на 1 г жира.

В опытах, проводимых с добавкой жира в количестве 50% к весу внутренностей, выход жира равен в среднем 80%. Жир получался с А-витаминной активностью, в среднем 130 инт. ед. на 1 г жира.

Используя меньшее количество жира при гидролизе внутренностей, можно повысить содержание витамина в жире, выделенном после гидролиза.

При проведении производственных опытов нами было это учтено и мы в этих опытах добавляли тюленьего жира только 20% к весу гидролизуемых внутренностей.

В этом случае жир содержал витамина А в среднем 500 инт. ед. в 1 г.

Таким образом, при гидролизе внутренностей частиковых рыб можно получить жир с А-витаминной активностью, отвечающей требованиям активности жира для обычного медицинского рыбьего жира, т. е. 450—500 инт. ед. на 1 г жира.

На основании полученных результатов мы считаем вполне возможным и целесообразным использовать внутренности частиковых рыб для получения витаминного жира.

Выводы

1. Производство жира из печени рыб и морских млекопитающих следует проводить по технологической схеме, разработанной витаминным цехом Мосрыбокомбината, при следующих изменениях в режиме гидролиза:

а) количество воды при гидролизе печени разных пород рыб и морских млекопитающих следует брать не из расчета содержания белка в печени, как это указано в инструкции, а не менее 100% к весу печени, так как в противном случае получается густая, трудно гидролизуемая масса;

б) при гидролизе тощей печени следует добавлять жир, бедный витамином А, не более 50% к весу печени;

в) количество щелочи брать не только в зависимости от качества печени, как это указано в инструкции, но и от вида печени и способа ее консервирования:

для соленой печени кита — 3% к весу гидролизуемой массы;

для соленой печени зубатки — 2,5% к весу гидролизуемой массы;

для соленой печени белуги, дельфина, сома, для свежей печени акулы и для стерилизованной печени дельфина — 2% к весу гидролизуемой массы;

для соленой печени акулы, судака и для свежей печени сома, белуги, севрюги, зубатки — 1,5% к весу гидролизуемой массы;

для свежей печени трески, судака и стерилизованной печени ската — 1% к весу гидролизуемой массы.

2. При проведении гидролиза печени различных пород рыб и морских млекопитающих по вышеуказанной технологической схеме и при указанных выше дозировках щелочи, выход жира равен в среднем 79%, выход витамина — 84%.

3. Для производства витаминного жира надлежит использовать внутренности частиковых рыб, применяя метод щелочного гидролиза.

4. Режим гидролиза внутренностей частиковых рыб следующий: щелочи 1,5% к весу гидролизуемой массы, воды 100% к весу внутренностей, жира 25% к весу внутренностей, первая фаза гидролиза при температуре 55—90°, вторая фаза — при 95—98°, общая продолжительность гидролиза 3 часа.

5. При гидролизе внутренностей частиковых рыб получается жир с А-витаминной активностью, отвечающей требованиям активности обычного медицинского рыбьего жира, т. е. 400—500 инт. ед. на 1 г жира.

6. Для предотвращения образования эмульсии при гидролизе внут-

ренностей рыб из последних должны быть удалены плавательный пузырь, молоки и икра.

7. Режим гидролиза свежей и соленой печени зубатки, а также соленой печени ската требует дальнейшего уточнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букин В. Н., Производство витамина А в США, журн. «Рыбное хозяйство» № 2 и 3, 1946.

2. Розанова В. А., Изучение потерь витаминов А и D при производстве медицинского рыбьего жира. Витамины в теории и практике.

3. Технологическая инструкция по производству витамина А в жире (Утверждена МРП 5 мая 1948 г.).

4. Лагунов Л. Л. и др., Гидролитический метод производства витаминных рыбьих жиров и его внедрение в промышленность, 1948.

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ВИТАМИНА А В ЖИРЕ ПРИ ХРАНЕНИИ

Кандидат технических наук Р. Р. Переpletчик
и мл. научный сотрудник Е. И. Новикова

Лаборатория витаминов ВНИРО

Введение

Изучение действия некоторых факторов на относительную сохранность витамина А имеет большое практическое значение для хранения рыбьего жира в промышленности и в торговой сети. Хранение жиров при доступе воздуха делает их прогорклыми. Полностью предотвратить самоокисление жиров, очевидно, невозможно, но удлинение индукционного периода в жире является первостепенной задачей. Индукционный период характеризуется незаметными изменениями жира, что отмечается весьма незначительным ростом продуктов окисления жира (свободных кислот, перекисей и т. д.). Удлинение индукционного периода зависит от условий хранения жира (температуры хранения, интенсивности освещения), а также от свойств жира (степень непредельности жира, наличие в жире естественных антиокислителей). В конце индукционного периода жир окисляется более интенсивно, что приводит к накоплению перекисей, свободных жирных кислот, альдегидов, оксикислот и других продуктов окисления.

Продукты распада жира оказывают разрушающее действие на витамин А, находящийся в жире.

Изучить влияние отдельных факторов, оказывающих влияние на сохранность витамина А, является задачей настоящей работы.

Постановка опытов

Нами были изучены следующие факторы, оказывающие влияние на сохранность витамина А в жире при хранении его: различная температура хранения, интенсивность освещения, цвет стекла тары, в которой хранится жир, различная кислотность жира, различная концентрация витамина А в жире, действие антиокислителей (витамина Е, токоферола), различные способы получения жира.

Хранение жиров проводилось при температуре 25, 15, 10 и 2°, на рассеянном свете и в темноте в таре бесцветного, коричневого и зеленого стекла.

Для решения вопроса о зависимости сохранности витамина А от кислотности жира были поставлены следующие опыты.

Из акульего и трескового жира были выделены свободные жирные кислоты, которые добавляли к жирам, подвергавшимся хранению, для создания определенной кислотности. В качестве контроля были взяты

жиры без дополнительной добавки жирных кислот. К тресковому жиру, кислотность которого была 3,3, добавляли свободные жирные кислоты, выделенные из трескового жира, до кислотного числа, равного 6,3 и 23. Для акульего жира, полученного методом мягкого щелочного гидролиза, таким же путем было увеличено кислотное число до 4 и 7, для акульего жира, полученного методом прессования, до 8,2 и 18.

Так же изучался вопрос о зависимости сохранности витамина А в процессе хранения, от начальной А-витаминной активности жира. Для этого к тресковому жиру, содержащему 550 инт. ед. витамина А в 1 г, был добавлен концентрат витамина А.

Таким образом был получен тресковый жир с активностью в 1500, 5000 и 10 000 инт. ед. в 1 г и акулий жир 6750 инт. ед. в 1 г.

В качестве антиокислителей жира и витамина А были испытаны токоферол в количествах 0,01, 0,05 и 0,1% к весу жира. Хранение проводилось в термостате при температуре 35° в течение 200 часов. Действие α -токоферола с добавкой аскорбиновой кислоты проверялось при температуре 10 и 25°, в отсутствие света, в склянках коричневого и бесцветного стекла. Проведены также опыты по хранению рыбьего жира с добавкой к ним растительных масел: хлопкового, соевого и кукурузного в количестве 1 и 5%, которые, по литературным данным, содержат витамин Е, являющийся антиокислителем жиров. И, наконец, были поставлены опыты по сравнительной сохранности витамина А в рыбьих жирах, полученных различными способами: вытопкой, методом мягкого щелочного гидролиза и методом холодного прессования печени.

Все опыты по хранению проводились на тресковом витаминизированном жире, акульем жире, полученным методом мягкого щелочного гидролиза (Мосрыбокомбинат), акульем жире, полученным из печени холодным прессованием.

Таблица 1

Характеристика жиров, взятых для опытного хранения

Жир	Химическая характеристика						
	активность витамина А (в инт. ед.)	кислот- ность	перекиси (в %) иода	иодное число по Гюбле	неомыляе- мые (в %)	окислитель- ность по Фа- рину	рефракция
Тресковый витаминизированный (получен вытопкой на траулере) . . .	550	3,3	0,04	133,5	0,94	нет	1,4735
Акулий — (получен методом мягкого щелочного гидролиза)	2120	1,3	0,03	121,5	16,7	0,1	1,4710
Акулий (получен прессованием)	1000	0,6	0,04	122,6	11,6	нет	1,4720

Физические свойства. Тресковый витаминизированный жир светложелтого цвета, прозрачный, запах обычный. Акулий жир желтого цвета, прозрачный, запах обычный, с наличием запаха мыла. Последнее обстоятельство заставило нас проделать качественную реакцию на присутствие в жире мыла, которая оказалась положительной.

Присутствие мыла в жире указывает на плохую отмывку его после гидролиза.

Акулий жир, полученный прессованием печени, имел желтый цвет, нормальный запах, хорошую прозрачность.

Жиры были поставлены на хранение в склянках емкостью 50 мл, бесцветного и коричневого стекла с закручивающимися крышками. Такие склянки обычно применяют для расфасовки витаминных препаратов.

На графике № 1 приведены кривые пропускания стекла бесцветных и коричневых склянок, употребляемых нами в опытах.

Одновременно с опытами по хранению жира в мелкой таре были также поставлены опыты по хранению жира в пятилитровых склянках бесцветного, зеленого и коричневого стекла.

Условия опытного хранения

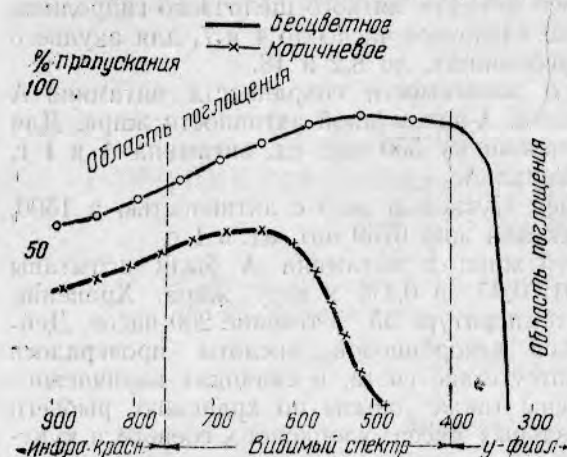


Рис. 1. Степень пропускания лучей света бесцветным и коричневым стеклом.

Условия хранения рыбных жиров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Жир	Тара	Температура (в °C)	Условия хранения
Тресковый витаминизированный (получен вытопкой на траулере)	Склянки емкостью 50 мл, бесцветного и коричневого стекла	25	Рассеянный свет
		25	В темноте
		15	"
		-2	"
Акулий (получен методом мягкого щелочного гидролиза)	То же	25	Рассеянный свет
		25	В темноте
		15	"
		10	"
Акулий (получен методом прессования)	То же	-2	"
		25	Рассеянный свет
		15	В темноте
		-2	"
Тресковый витаминизированный (получен вытопкой на траулере)	Бутыли 5-литровые, бесцветные, зеленого, коричневого стекла	25	Рассеянный свет
		25	В темноте
		15	"
Акулий (получен методом мягкого щелочного гидролиза)	Бутыли 5-литровые, бесцветного стекла	25	Рассеянный свет
		25	В темноте
		15	"
		10	"
		-2	"

Методика работы

Расфасованные в соответствующую тару жиры были поставлены на хранение при определенных условиях.

Во время хранения в разные сроки проводились систематические наблюдения за жирами, сопровождающиеся химическими анализами жиров.

1. Тресковый жир, хранившийся в мелкой расфасовке, анализировали в начале хранения и через 1, 3, 5, 7, 9 и 12 месяцев.

2. Акулий жир, полученный щелочным гидролизом, в мелкой расфасовке анализировали в начале хранения и через 1, 5, 7, 9 и 12 месяцев.

3. Акулий жир, полученный прессованием, в мелкой расфасовке анализировали в начале хранения и через 3, 6, 9 месяцев.

4. Тресковый жир, хранившийся в пятилитровых бутылках, анализировали в начале хранения и через 2, 4, 6, 8, 10 и 12 месяцев.

5. Акулий жир, хранившийся в пятилитровых бутылках (получен методом мягкого щелочного гидролиза), анализировали в начале хранения и через 1, 3, 4, 5, 7, 9 и 12 месяцев.

На протяжении всего опытного хранения рыбных жиров велись наблюдения по следующим химическим показателям¹. Содержание витамина А (ГОСТ 3880-47), кислотность жира, количество перекисей и иодное число жира.

Изменение неомыляемой части жира при хранении рыбных жиров

Известно, что в состав неомыляемой части жиров, кроме восков, стеаринов, углеводов, некоторых красящих веществ, входят также высокомолекулярные спирты, к которым по своей структуре относятся и витамин А. Нас интересовало, сопровождается ли разрушение витамина А количественным изменением неомыляемой части жира.

Однако методика определения количества неомыляемых в жире, которой мы пользовались (метод Фарьюна), настолько груба, что заметить изменение весового количества витамина А в процессе его разрушения невозможно. Тем более, что витамин А по отношению к общему весу неомыляемых составляет очень небольшой процент.

Сохранность витамина А трескового витаминизированного жира

Влияние кислотности жира на сохранность витамина А (хранение при температуре 25°)

В опыт был взят тресковый витаминизированный жир с кислотностью 3,3. К этому жиру были добавлены выделенные из такого же трескового жира свободные жирные кислоты (с кислотным числом 198,9) и тем самым был получен жир с кислотностью 6,3 и 23. Жир хранили в течение 12 месяцев при рассеянном свете и в темноте при температуре 25°.

При рассмотрении графика (рис. 2), на котором представлено изменение витамина А во времени в различных жирах, видно, что повышенная кислотность 6, 3 и 23 не оказывает разрушающего действия на витамин А на протяжении всего срока хранения. Так, через пять месяцев хранения в контрольном образце обнаружены следы витамина А, в то время как в образцах с кислотностью 6,3 его было 250 инт. ед., с кислотностью 23 обнаружено 280 инт. ед. на 1 г.

Через семь месяцев в контрольном образце витамин А полностью разрушен, а в образце с повышенной кислотностью содержался в пределах 130—230 инт. ед. на 1 г.

Через девять месяцев хранения витамин А разрушился во всех жирах.

При хранении жира в темноте, даже при температуре 25°, витамин А сохранился полностью в течение одного месяца. Жир, хранившийся

¹ В проведении химических анализов принимали участие мл. научный сотрудник М. Н. Румянцева и лаборант А. Д. Чумакова.

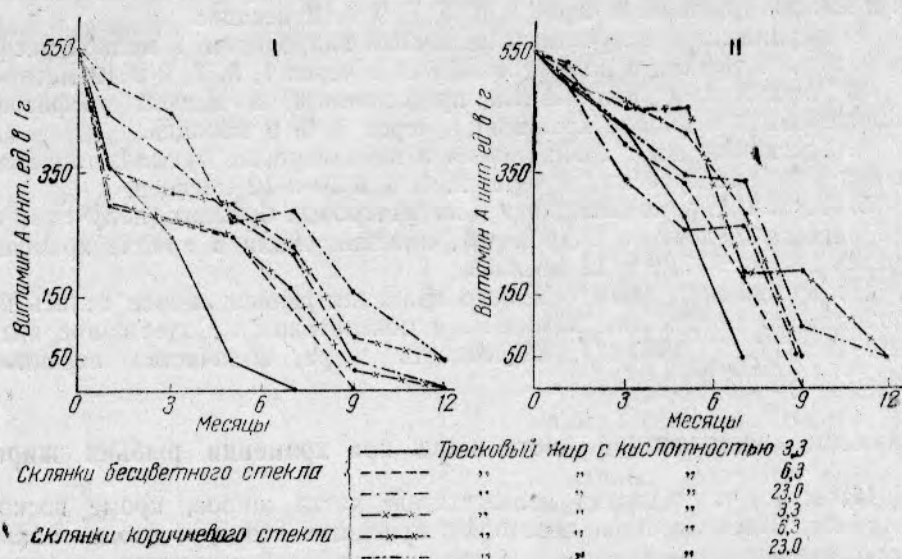


Рис. 2. Разрушение витамина А в тресковом жире с различной кислотностью: I—хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II—хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.

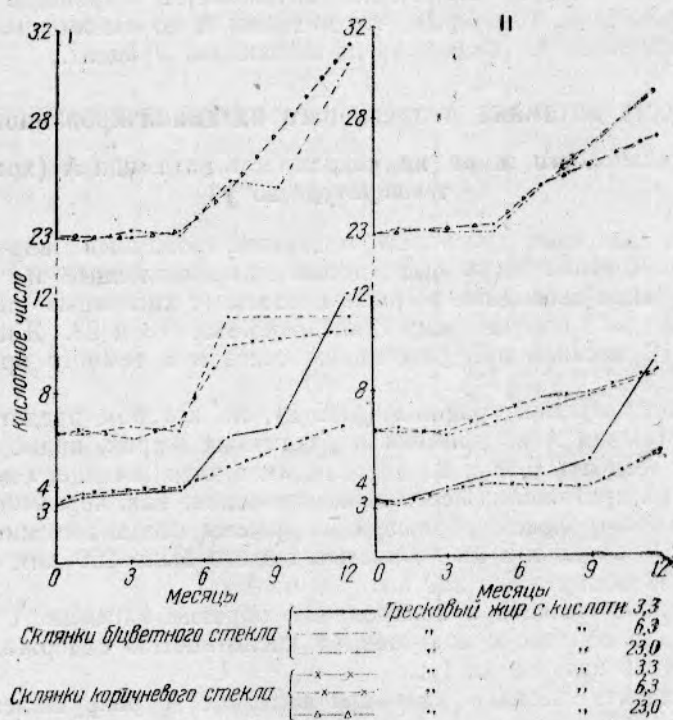


Рис. 3. Изменение кислотных чисел в тресковом жире с различной кислотностью: I—хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II—хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.

в темноте в течение семи месяцев, содержал 250—400 инт. ед. витамина А на 1 г.

Увеличение кислотного числа при порче жира идет главным образом за счет образования новых карбоксильных групп по месту двойных связей. Условия, благоприятствующие окислительным процессам, вызывают рост кислотных чисел жира.

Кислотное число трескового витаминизированного жира при хранении на рассеянном свете в течение пяти месяцев изменяется незначительно, а в темноте не изменяется в течение почти семи месяцев.

Из наших опытов видно, что кислотное число жира увеличивается независимо от первоначального кислотного числа жира (рис. 3).

Перекиси — это продукты, сообщающие жиру прогорклость. Они являются первичными продуктами при окислении жиров.

Рассеянный свет, повышенная температура ведет к накоплению в жире перекисей, присутствие которых разрушающе действует на витамин А. Это наглядно видно из сопоставления графиков (см. рис. 2 и 4.).

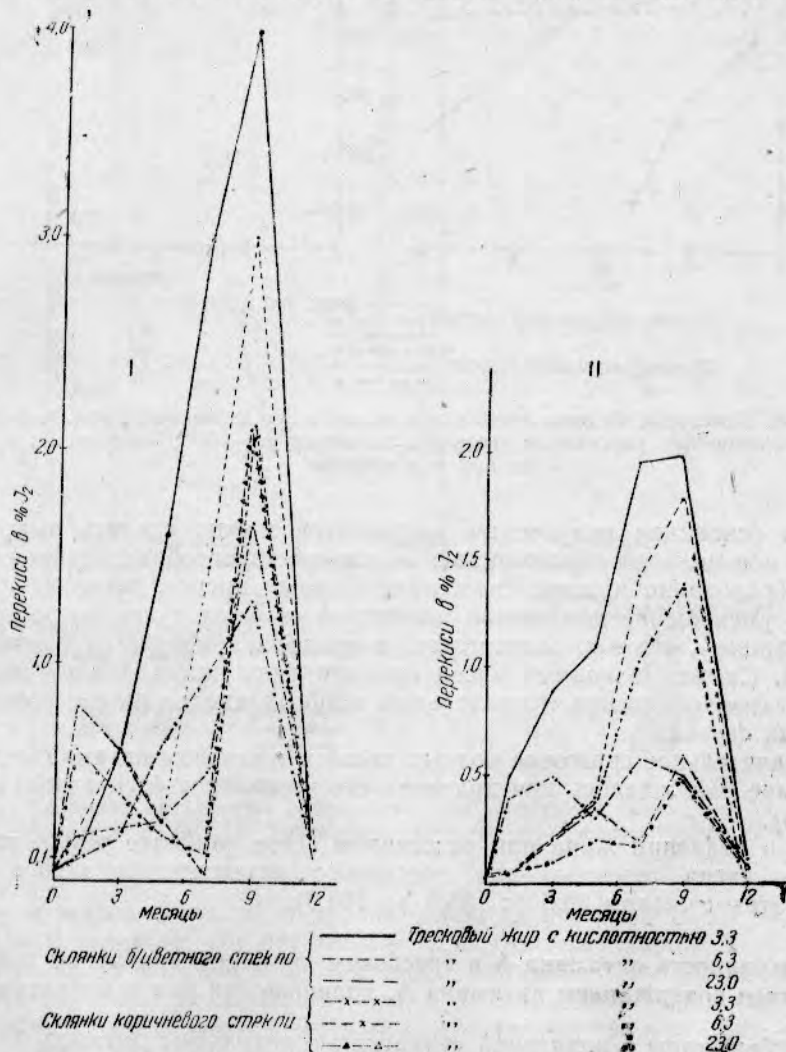


Рис. 4. Изменение перекисных чисел в тресковом жире с различной кислотностью: I — хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II — хранение в темноте при температуре +25°.

Наибольшее количество перекисей накапливается к девяти месяцам хранения. При хранении жира на рассеянном свете и в таре бесцветного стекла количество перекисей накапливается в два раза больше, чем при хранении в отсутствии света.

Перекисные соединения, накопившись в жире в максимальном количестве, начинают окисляться дальше, переходя в окисикислоты и другие продукты окисления, что видно из того, что количество перекисей после девяти месяцев хранения резко падает и к двенадцати месяцам достигает своего первоначального значения.

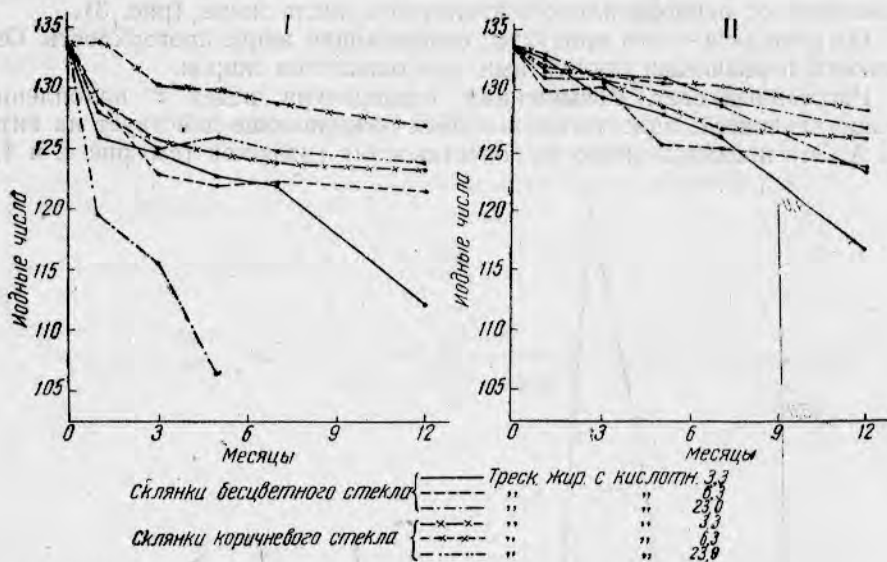


Рис. 5. Изменение иодных чисел в тресковом жире с различной кислотностью: I—хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II—хранение в темноте при температуре +25°.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что жир с повышенной кислотностью не способствует образованию перекисей. Образование в жире свободных жирных кислот, перекисей, затем резкое уменьшение количества перекисей с последующим ростом их подтверждает, что жир подвергается в процессе хранения глубоким изменениям. Снижение иодных чисел при хранении жира также является результатом окисления непредельных жирных кислот путем насыщения двойных связей.

Значительное снижение иодных чисел в тресковом витаминизированном жире наблюдалось при хранении его в склянках бесцветного стекла (рис. 5).

При хранении жира при рассеянном свете наиболее резкое падение иодных чисел отмечено для трескового витаминизированного жира с кислотным числом 23,0 (с 133,5 до 106,0).

Сохранность витамина А в тресковом витаминизированном жире с разным содержанием витамина А, хранившемся при температуре 25°

Рыбий жир с различной активностью сохраняет витамин А неодинаково. Путем соответствующей добавки концентрата витамина А к тресковому жиру, содержащему 550 инт. ед. в 1 г, были получены жиры с активностью 1500, 5000 и 10 000 инт. ед. в 1 г.

Результаты анализов жира, проводившиеся в процессе хранения (12 мес.), приведены на рис. 6.

При хранении жира на рассеянном свете, в темноте, в склянках бесцветного и коричневого стекла А-витаминная активность падает не

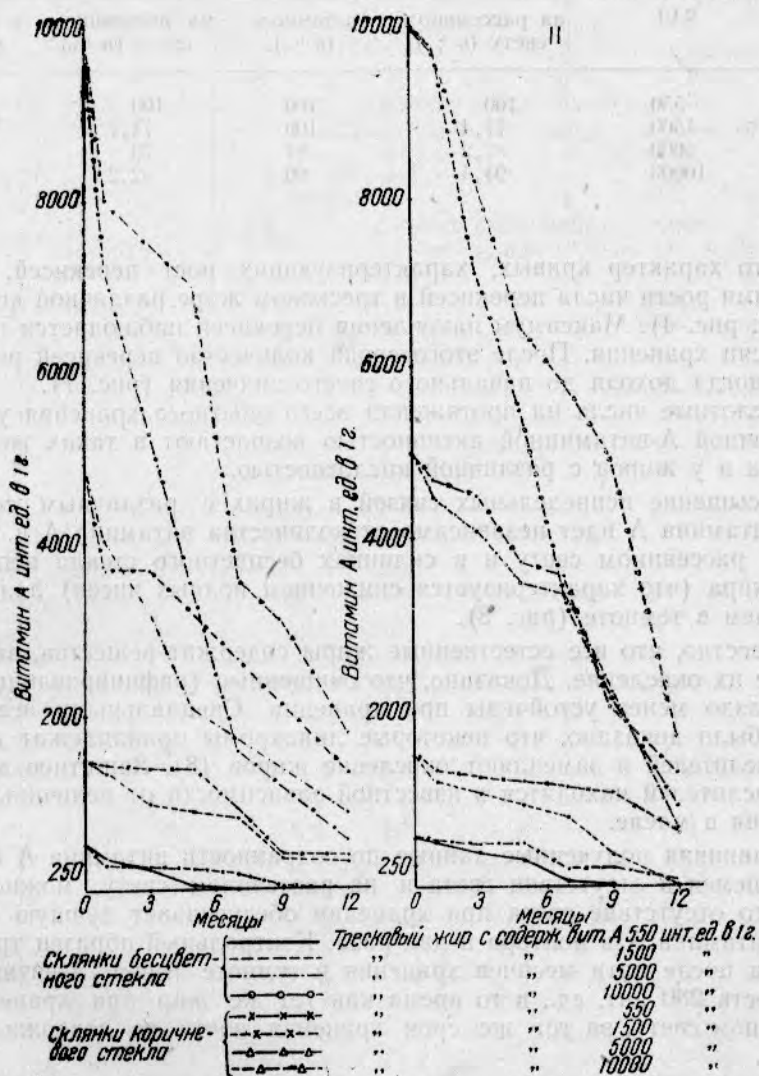


Рис. 6. Разрушение витамина А в тресковом жире различной витаминной активности: I—хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II—хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.

только у жиров с низкой первоначальной активностью, но и у жиров с высоким содержанием витамина А. Так, витаминизированный тресковый жир за 12 месяцев хранения теряет витамин А (в %) (табл. 3).

Эти данные показывают, что при длительном хранении жиров с различной А-витаминной активностью разрушение витамина А идет неодинаково. Хранение жира в таре из коричневого стекла несколько замедляет разрушение витамина А. Что касается динамики роста перекисей в жирах с различной А-витаминной активностью, то можно отме-

Таблица 3

№№ проб	Первоначальное содержание витамина А (в инт. ед.)	Условия хранения			
		в склянках бесцветного стекла		в склянках коричневого стекла	
		на рассеянном свете (в %)	в темноте (в %)	на рассеянном свете (в %)	в темноте (в %)
1	550	100	100	100	91
2	1500	77,4	100	74,7	60
3	5000	82,2	87	73	74
4	10000	94,4	90	82,2	82,8

тять, что характер кривых, характеризующих рост перекисей, сходен с кривыми роста числа перекисей в тресковом жире различной кислотности (см. рис. 4). Максимум накопления перекисей наблюдается на девятый месяц хранения. После этого срока количество перекисей резко падает, иногда доходя до начального своего значения (рис. 7).

Кислотные числа на протяжении всего опытного хранения у жиров с различной А-витаминной активностью возрастают в таких же пределах, как и у жиров с различной кислотностью.

Насыщение непредельных связей в жирах с различным содержанием витамина А идет независимо от количества витамина А в жире.

На рассеянном свете и в склянках бесцветного стекла непредельность жира (что характеризуется снижением иодных чисел) падает быстрее, чем в темноте (рис. 8).

Известно, что все естественные жиры содержат вещества, задерживающие их окисление. Доказано, что очищенные (рафинированные) жиры гораздо менее устойчивы при хранении. Специальными исследованиями было доказано, что некоторые липохромы принадлежат к числу антиокислителей и замедляют окисление жиров (8). Защитное действие антиокислителей находится в известной зависимости от величины их содержания в масле.

Сравнивая полученные данные по сохранности витамина А в жире, хранившемся в отсутствии света и на рассеянном свете, можно отметить, что отсутствие света при хранении обеспечивает лучшую сохранность витамина А в полтора и два раза. Контрольный образец трескового жира после пяти месяцев хранения в темноте имеет А-витаминную активность 280 инт. ед., в то время как тот же жир при хранении на рассеянном свете, за тот же срок хранения почти не содержал витамина А.

Накопление перекисей в отсутствии света также идет медленнее. При хранении на рассеянном свете в таре бесцветного стекла в контрольном образце жира после семи месяцев хранения содержание перекисей достигает 3, а в том же жире, хранившемся в темноте, количество перекисей равно 1,97. Нарастание свободных кислот также идет интенсивнее на рассеянном свете, чем в темноте. Менее резкое падение иодных чисел в жирах, хранившихся в темноте, также указывает на то, что в темноте окислительные процессы идут медленнее, чем на рассеянном свете.

Результаты опытов по длительному хранению трескового витаминизированного жира при температуре 25° в условиях рассеянного света и в темноте, в склянках бесцветного и коричневого стекла, дают четкое представление о процессах, происходящих в жире.

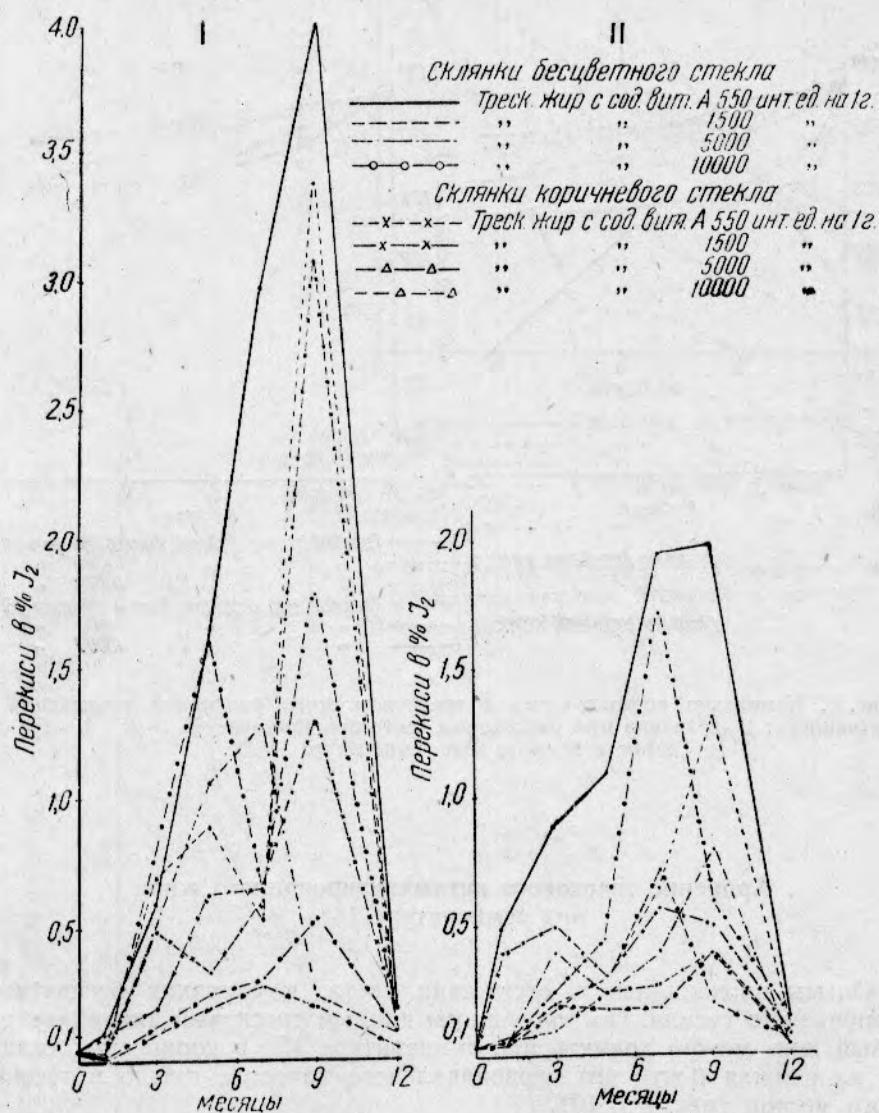


Рис. 7. Изменение перекисных чисел в тресковом жире различной активности: I—хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II—хранение в темноте при температуре +25°.

Увеличение кислотного числа, падение иодных чисел и накопление перекисей в период опытного хранения трескового витаминизированного жира соответствует, в большинстве случаев, наибольшему разрушению витамина А.

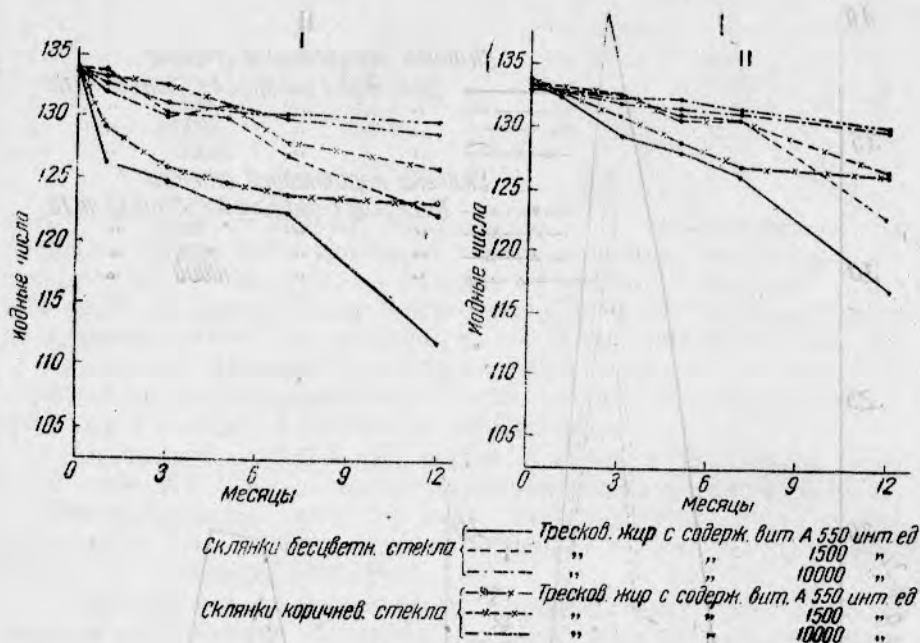


Рис. 8. Изменение иодных чисел в тресковом жире различной витаминной активности: I—хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II—хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.

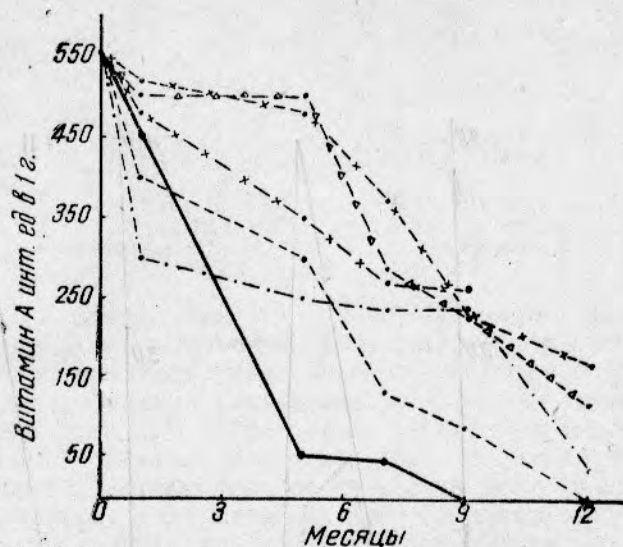
Хранение трескового витаминизированного жира при температуре 15°

Опыты проводились в отсутствии света, в склянках бесцветного и коричневого стекла. По полученным данным тресковый витаминизированный жир можно хранить при температуре 15° в коричневых склянках, не снижая почти его первоначального качества только в течение одного месяца (рис. 9 и 10).

В течение этого периода не наблюдалось роста перекисей и кислотного числа жира. Разрушение витамина А также незначительное и находится в пределах 7%.

При дальнейшем хранении жира происходит значительное накопление перекисей и свободных кислот, что влечет за собой и быстрое разрушение витамина А.

Для сравнения приводим степень разрушаемости в процентах от первоначального содержания витамина А в тресковом витаминизированном жире, хранившемся в склянках коричневого стекла и склянках бесцветного стекла (см. рис. 9, 10).



Склянки б/цвет- ного стекла	—	Тресковый жир с кислотн.	3,3
	—	" " "	6,3
	—	" " "	23,0
Склянки корич- невого стекла	* * *	Тресковый жир с кислотн.	3,3
	x	" " "	6,3
	— Δ Δ	" " "	23,0

Рис. 9. Разрушение витамина А в тресковом жире с различной кислотностью. Хранение в темноте при температуре $+15^{\circ}$.

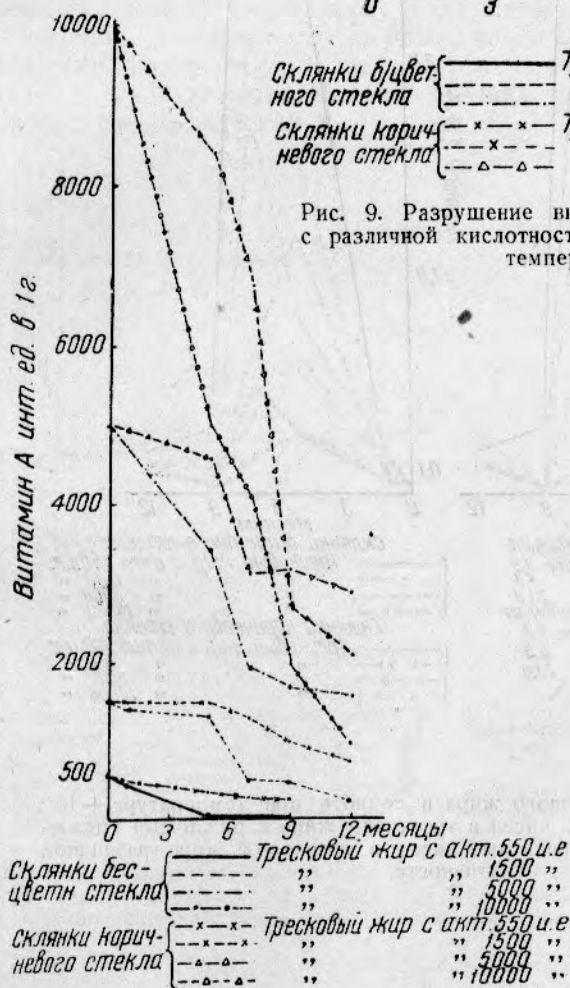


Рис. 10. Разрушение витамина А в тресковом жире различной активности. Хранение в темноте при температуре $+15^{\circ}$.

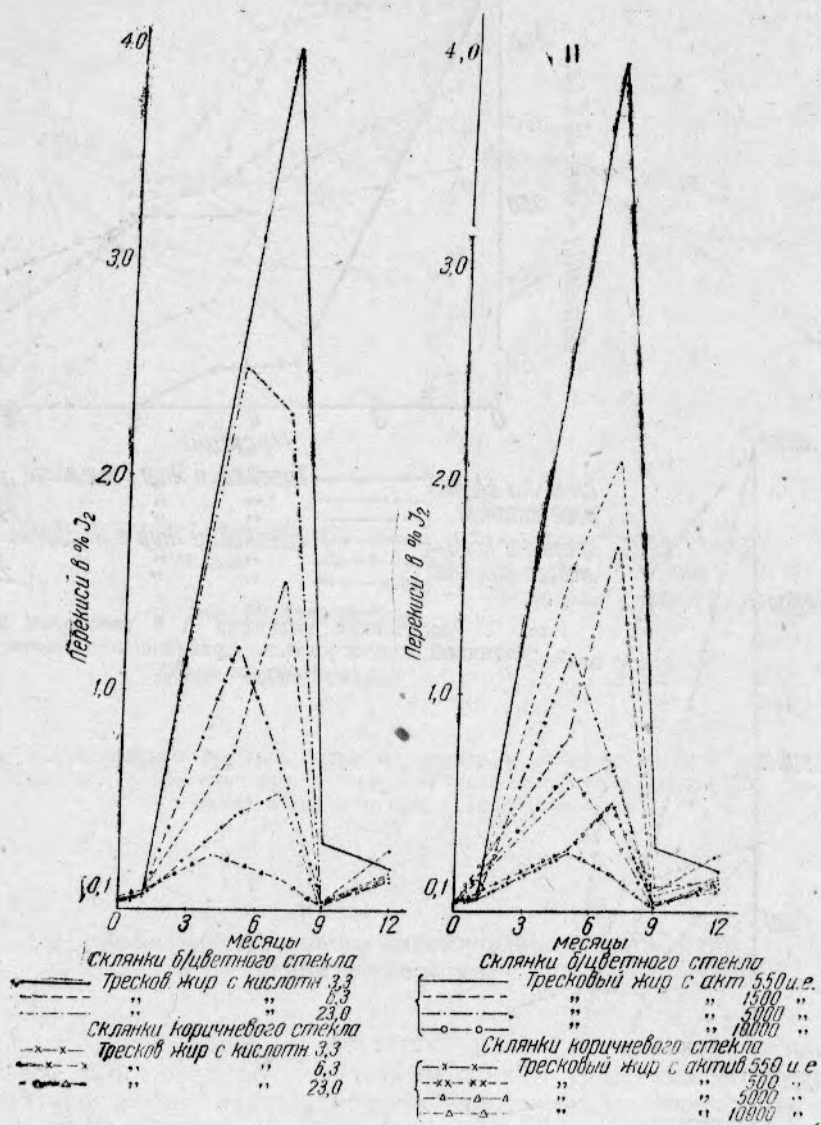


Рис. 11. Хранение трескового жира в темноте при температуре $+15^\circ$:
 I — изменение перекисных чисел в тресковом жире с различной кислотностью, II — изменение перекисных чисел в тресковом жире различной активности.

В бесцветных склянках

В коричневых склянках

Тресковый витам. жир, контрольный с акт. 550 инт. ед.	100 (за 9 мес.)	53 (за 9 мес.)
С повышенной кислотностью 6,3	100 (за 12 мес.)	69 (за 12 мес.)
С повышен. кисл. 23,0	92,7 (за 12 мес.)	78 (за 12 мес.)
Тресковый жир с активн. 1500 инт. ед. . .	82,7 (за 12 мес.)	50 (за 12 мес.)
То же 5000 инт. ед. . .	68 (за 12 мес.)	42 (за 12 мес.)
„ 10 000 инт. ед. . .	90 (за 12 мес.)	72 (за 12 мес.)

Эти данные еще раз подтверждают, что стекло коричневого цвета полнее сохраняет витамин А от разрушения. Витамин А контрольного образца жира в склянке бесцветного стекла подвергся полному разрушению к девяти месяцам хранения, в коричневых же склянках за этот срок только разрушилось лишь 53%. Образование перекисей в первый месяц хранения происходит весьма незначительно (рис. 11), после чего идет бурный рост перекисей, достигая максимума к семи месяцам хранения. В течение этого периода разрушение витамина А прошло более чем на 50%, а в некоторых случаях, как в контрольном образце, почти полностью. После семи месяцев хранения количество перекисей резко падает и достигает, в некоторых случаях, к девяти месяцам, первоначального своего значения.

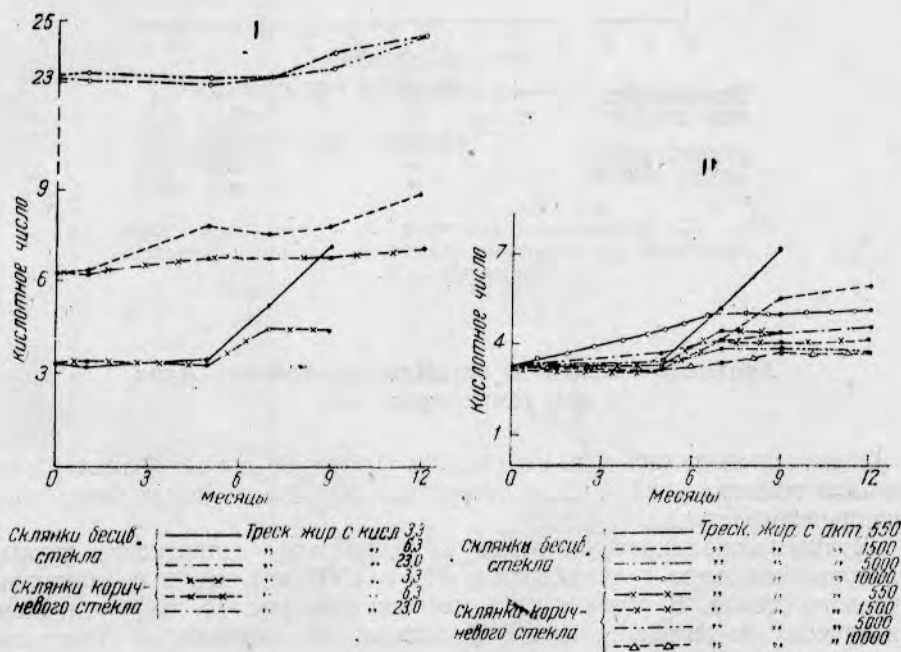


Рис. 12. Хранение трескового жира в темноте при температуре $+15^{\circ}$: I — изменение кислотных чисел в тресковом жире с различной кислотностью, II — изменение кислотных чисел в тресковом жире различной активности.

Накопление перекисей в жире, хранившемся в склянках бесцветного стекла, происходит в несколько раз быстрее, чем в склянках коричневого стекла.

Как видно из рис. 12, увеличение количества свободных кислот в тресковом витаминизированном жире при хранении его в темноте при температуре 15° идет менее интенсивно, чем при температуре 25°.

Из рис. 9, 10, 11, 12, видно, что при температуре 15° витамин А в тресковом жире сохраняется в склянках коричневого стекла в течение только одного месяца.

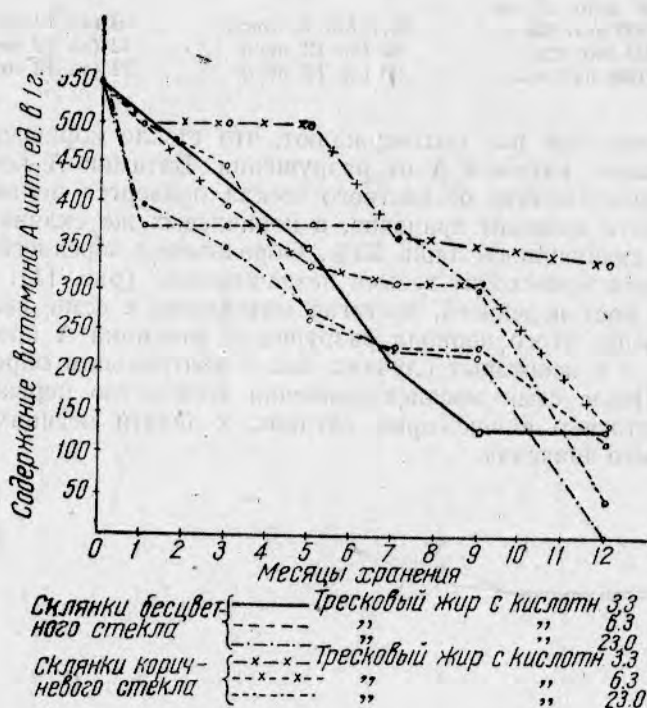


Рис. 13. Разрушение витамина А в тресковом жире с различной кислотностью. Хранение в темноте при температуре —2°.

Хранение трескового витаминизированного жира при температуре —2°

Опыты проводились в холодильнике (марки «Красный Факел») с постоянной температурой —2°, в отсутствие света, в склянках бесцветного и коричневого стекла.

Лучшая сохранность витамина А обнаружена в тресковом витаминизированном жире с активностью 550 и 1500 инт. ед. в склянках коричневого стекла. В течение пяти месяцев (см. рис. 13, 14) эти жиры практически не изменили своей А-витаминной активности. Тресковый витаминизированный жир с активностью 5000 инт. ед. в 1 г также в течение пяти месяцев довольно хорошо сохраняет витамин А (через пять месяцев осталось 4500 инт. ед. на 1 г) как в склянках бесцветного, так и коричневого стекла. Тресковый жир с активностью 10 000 инт. ед. очень быстро теряет свою А-витаминную активность. Через 12 месяцев хранения жира с содержанием 10 000 инт. ед. витамина А на 1 г в склянках бесцветного стекла остается лишь 560 инт. ед., в то время как в коричневых склянках его остается 4500 инт. ед. на 1 г.

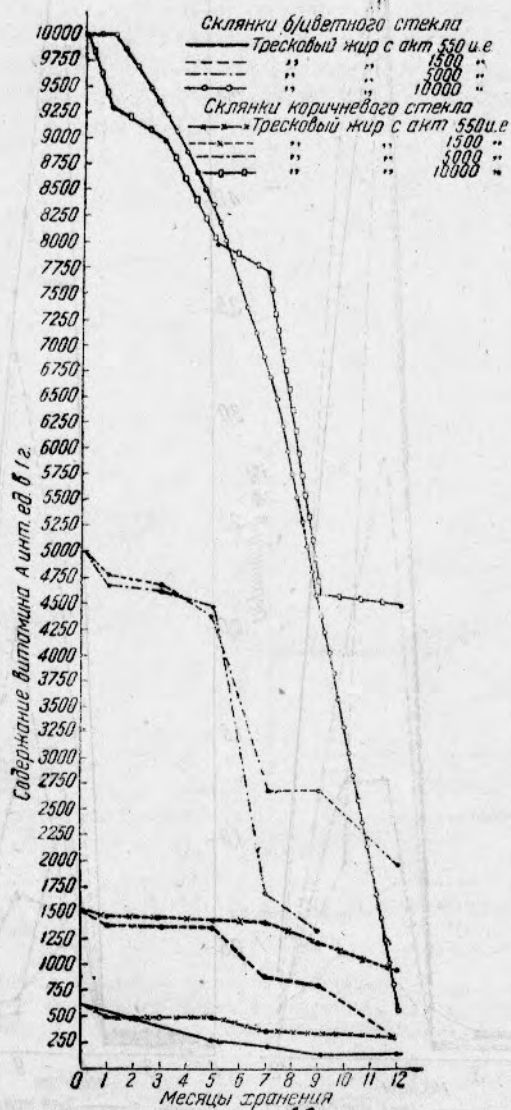


Рис. 14. Разрушение витамина А⁺ в тресковом жире различной активности. Хранение в темноте при температуре -2°.

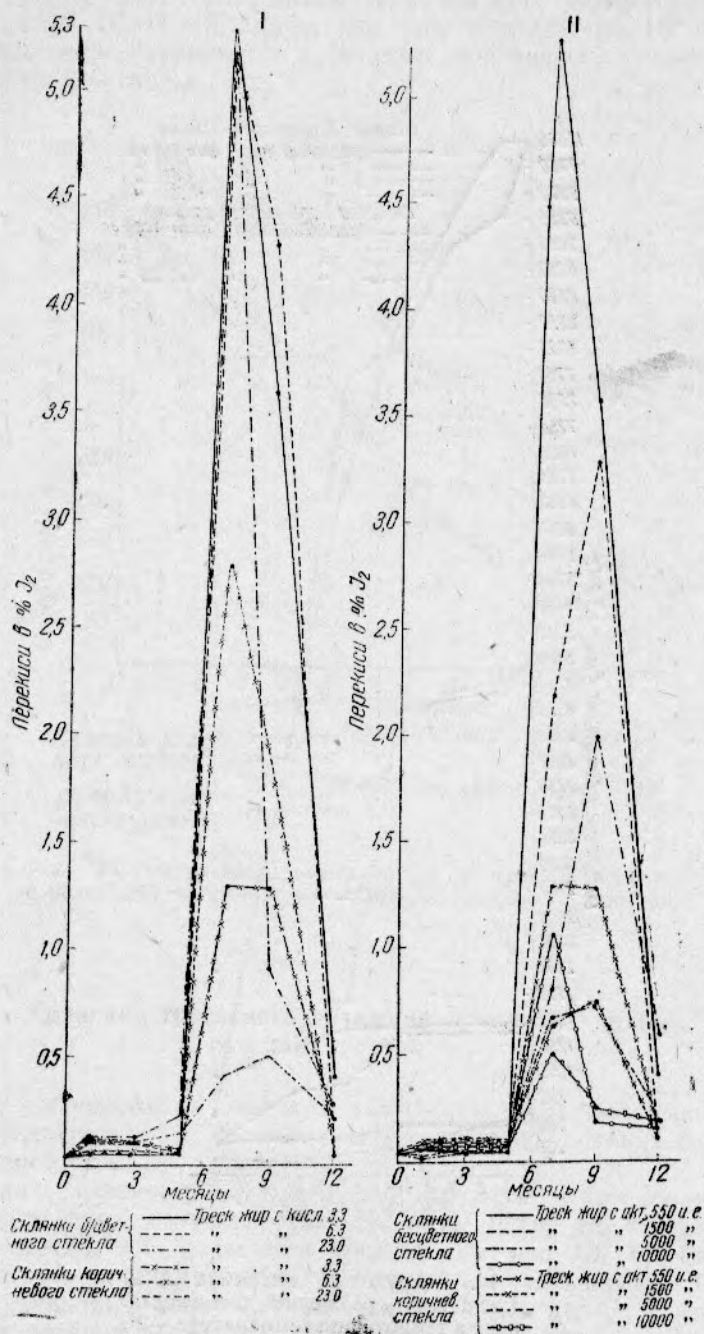


Рис. 15. I — Изменение перекисных чисел в тресковом жире с различной кислотностью; II — изменение перекисных чисел в тресковом жире различной активности. Хранение при температуре -2° .

Если сопоставить рис. 13, 14, 15, то ясно видна роль перекисей, вызывающих разрушение витамина А.

Во всех вариантах опытного хранения жира при температуре -2° отмечается заметная устойчивость витамина А в течение пяти месяцев и отсутствие накопления перекисей. Затем, во всех образцах жира как с повышенной кислотностью, так и с различной А-витаминной активностью начинают активизироваться окислительные процессы, повышается количество перекисей, достигая максимума к семи месяцам, а в некоторых случаях к девяти месяцам хранения. Как и в предыдущих опытах, перекиси исчезают, переходя в другие продукты окисления.

То же можно отметить и в отношении свободных жирных кислот (рис. 16).

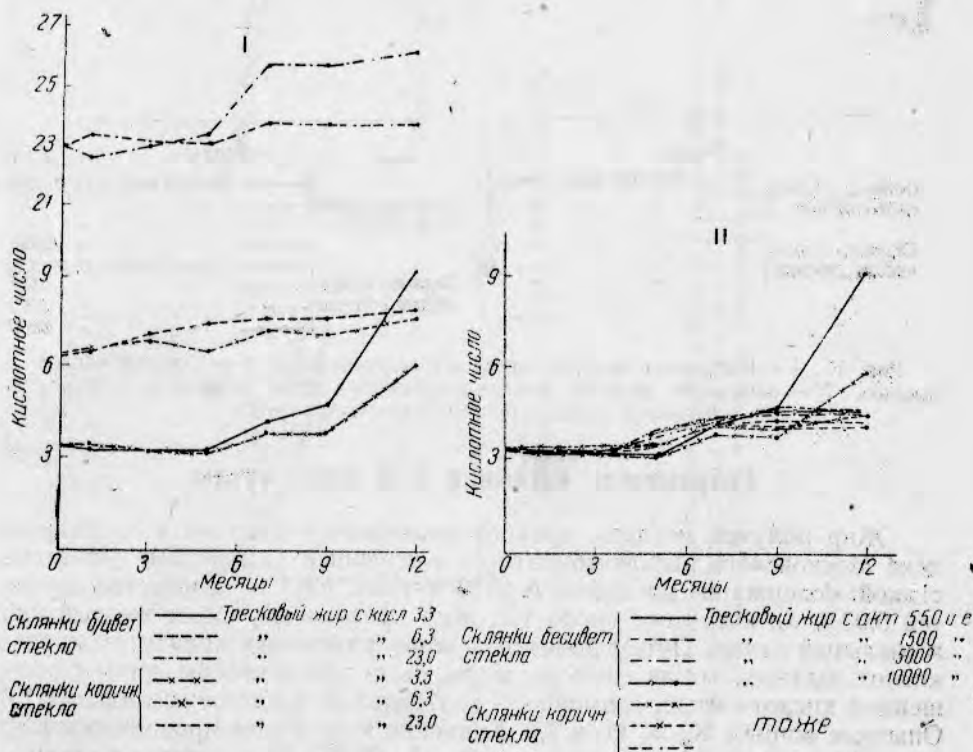


Рис. 16. I — Изменение кислотных чисел в тресковом жире с различной кислотностью, II — изменение кислотных чисел в тресковом жире различной витаминной активности. Хранение в темноте при температуре -2° .

При температуре -2° не происходит значительного увеличения кислотного числа трескового витаминизированного жира в течение пяти месяцев.

С пятого до девятого месяца наблюдается некоторое повышение кислотности жира. В этот период отмечается значительный рост перекисей. После девятого месяца хранения происходит накопление свободных кислот и понижение количества перекисей. Непредельность трескового витаминизированного жира в течение 12 месяцев хранения при температуре -2° незначительно падает, в то время как при температуре -25° кислотное число трескового витаминизированного жира за этот же период времени снизилось с 133,5 до 117,1 (в контрольном образце, см. рис. 5 и 17).

Из опыта следует, что витамин А в жире хорошо сохраняется при хранении последнего при температуре -2° в течение пяти месяцев. Лучшая сохранность витамина А наблюдается в склянках коричневого стекла.

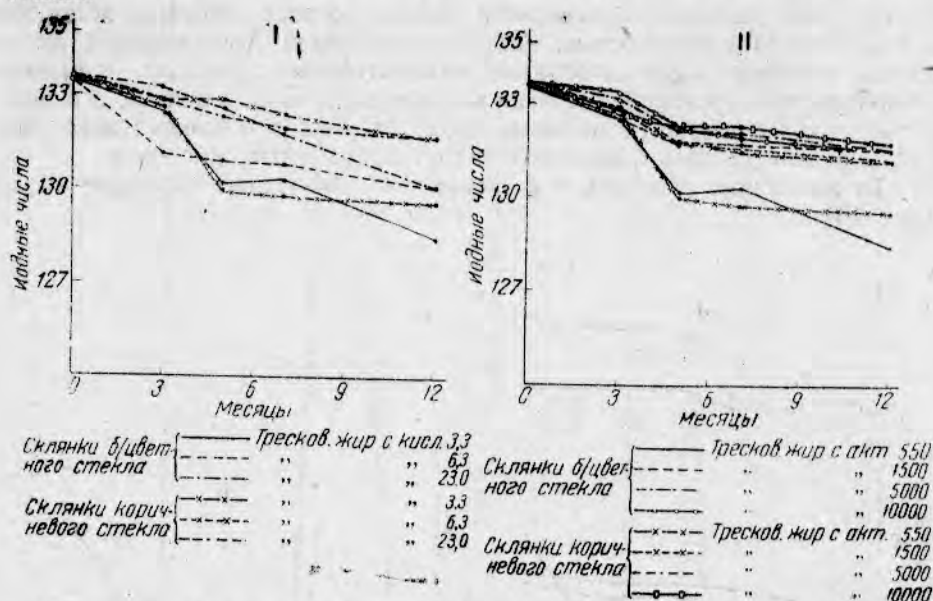


Рис. 17. I — Изменение иодных чисел в тресковом жире с различной кислотностью, II — изменение иодных чисел в тресковом жире различной активности. Хранение в темноте при температуре -2° .

Сохранность витамина А в жире акулы

Жир получен методом мягкого щелочного гидролиза в витаминном цехе Московского рыбокомбината со следующей химической характеристикой: содержание витамина А 2120 инт. ед. на 1 г, количество перекисей 0,03% J_2 , кислотное число 1,3. Жир прозрачный, имеет желтый цвет и мыльный запах. Путем добавки к жиру различных количеств жирных кислот, выделенных из этого же жира, были приготовлены жиры с повышенной кислотностью, а именно — контрольный с кислотным числом 1,3. Опытные жиры с $K_2 = 4,0$ и 7,0. Хранение этих жиров проводилось в течение 12 месяцев при температуре 25, 15, 10 и -2° в склянках коричневого и бесцветного стекла. Анализ жира производился в следующие сроки: в начале опыта, через 1, 5, 7, 9 и 12 месяцев.

Хранение акульего жира при температуре -2°

При температуре -2° витамин А хорошо сохраняется на протяжении пяти месяцев в склянках как коричневого, так и бесцветного стекла в отсутствие света (рис. 18).

За пять месяцев хранения А-витаминная активность жира снизилась с 2120 до 2060 инт. ед., что составляет 2,9%. Это подтверждают данные, полученные при хранении трескового витаминизированного жира. В этот период количество перекисей возрастает, но не достигает своего максимума (рис. 19).

Жиры с начальной кислотностью 1, 3 и 4 в течение пяти месяцев хранения показали понижение кислотного числа. Это объясняется плохой отмывкой жира от щелочи при получении его методом гидролиза, в то

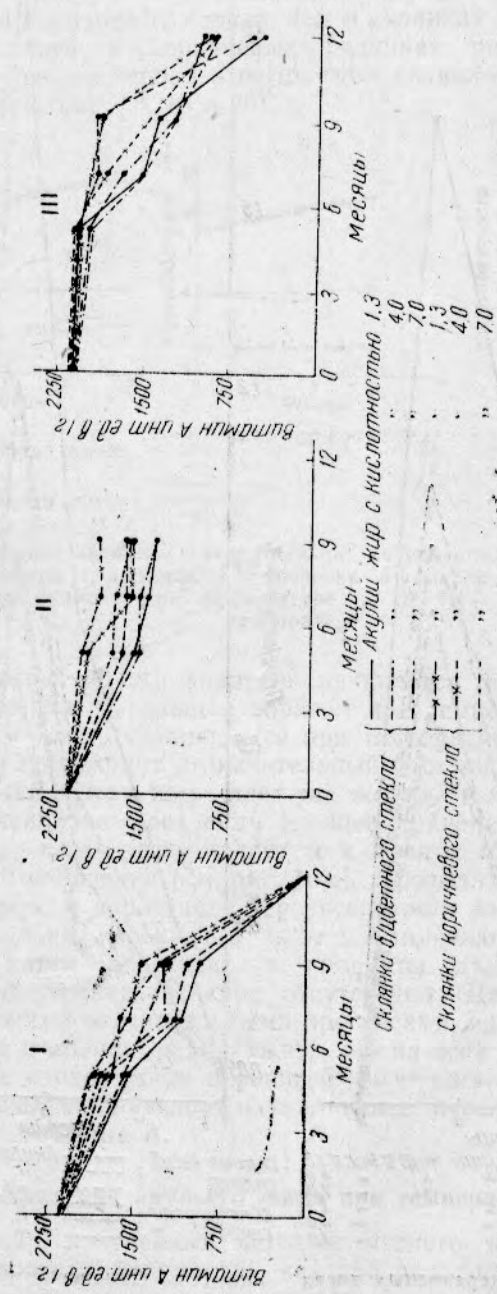
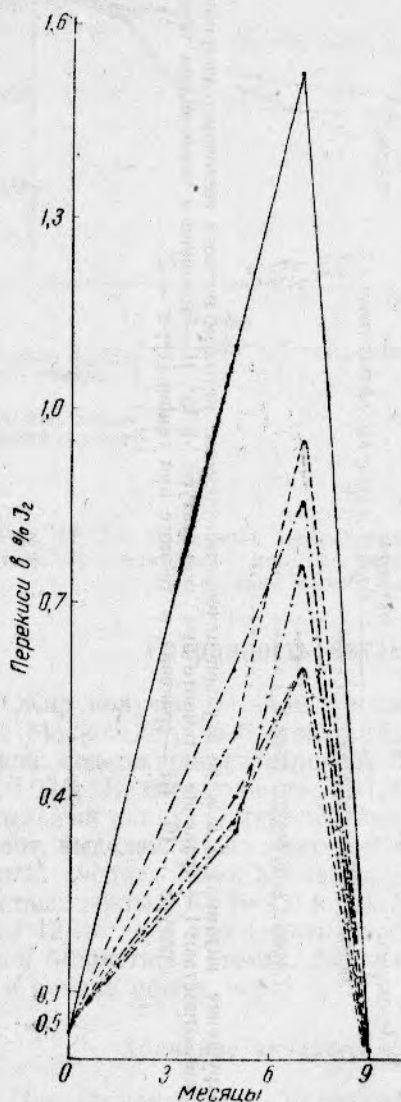
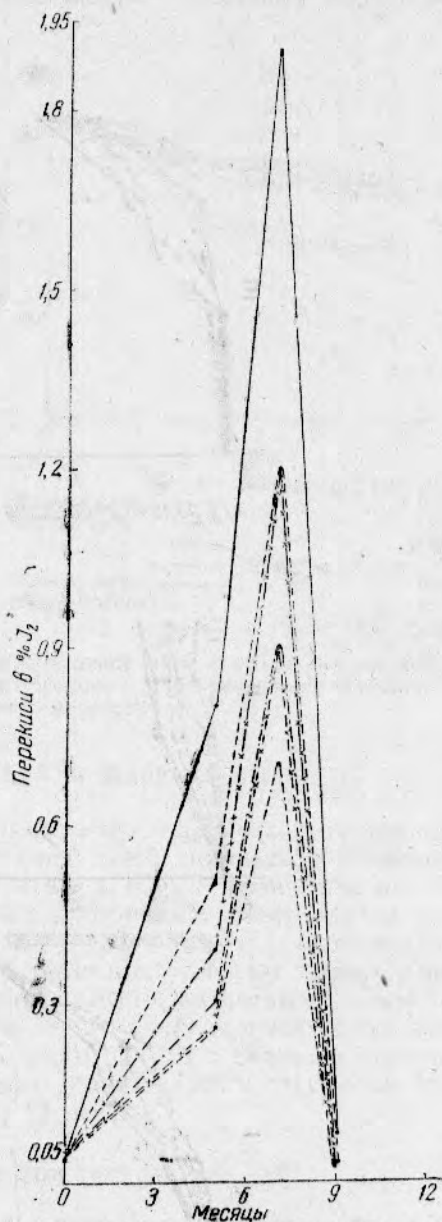


Рис. 18. Разрушение витамина А в жире акулий печени, полученном методом мягкого щелочного гидролиза с различной кислотностью: I — хранение в темноте при температуре +15°, II — хранение в темноте при температуре +10°, III — хранение в темноте при температуре -2°.



Склянки бес-	—	Акулий жир с кисл 1,3
цвет стекла	- - -	" " " 4,0
	- - -	" " " 7,0
Склянки корич-	—	" " " 1,3
невого стекла	- - -	" " " 4,0
	- - -	" " " 7,0

Рис. 19. Изменение перекисных чисел в акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в темноте при температуре $+10^{\circ}$.



Склянки бесцв.	—	Акулий жир с кисл 1,3
стекла	- - -	" " " 4,0
	- - -	" " " 7,0
Склянки корич-	—	" " " 1,3
стекла	- - -	" " " 4,0
	- - -	" " " 7,0

Рис. 19 а. Изменение перекисных чисел в акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в темноте при температуре -2° .

время как в жире с кислотным числом 7 за этот же срок кислотное число повысилось до 8. При хранении после пяти месяцев отмечается рост кислотных чисел во всех жирах.

Хранение акульего жира при температуре 10° и 15°

При температуре 10° акулий жир лучше сохраняет витамин А в склянках из коричневого стекла, чем в склянках из бесцветного стекла. За пять месяцев в коричневых склянках разрушилось витамина А 10,9%, за этот же период в бесцветных склянках разрушилось 29,9% витамина А (см. рис. 18, 19 и 20).

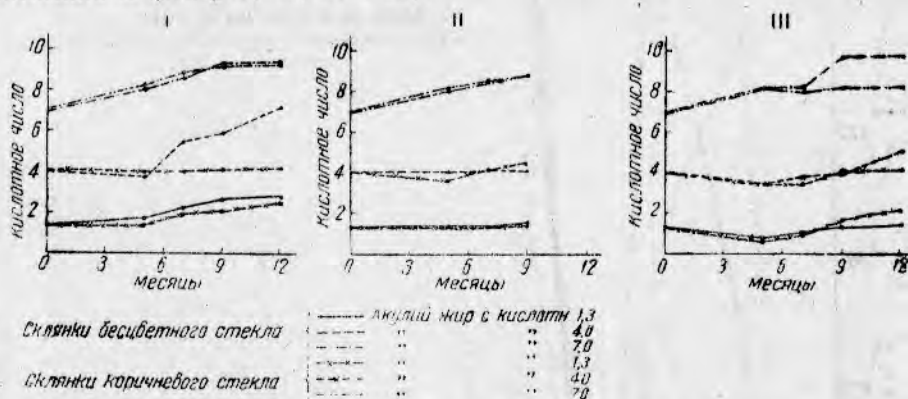


Рис. 20. Изменение кислотных чисел в жире печени акулы, полученном методом мягкого щелочного гидролиза: I — хранение в темноте при температуре +15°, II — хранение в темноте при температуре +10°, III — хранение в темноте при температуре -2°.

После пятимесячного хранения начинается более интенсивное разрушение витамина А, главным образом при температуре 15°.

В акульем жире, хранившемся при температуре 10 и 15°, в течение пяти месяцев происходит незначительный рост кислотных чисел. Накопление перекисей в этом жире идет так же, как и в предыдущих опытах, достигая максимума через семь месяцев хранения. После этого срока количество перекисей резко падает и к девяти месяцам достигает начального своего значения (см. рис. 19 а). Продолжая хранение далее, наблюдаем вторичное нарастание перекисей почти во всех жирах (рис. 21).

Следовательно, перекиси в жире накапливаются до определенного максимума, затем переходят в продукты дальнейшего окисления. В этот момент перекиси в жире отсутствуют. Далее в жире, наряду с более глубокими окислительными процессами, идет вторичное накопление перекисей и можно предположить, что на всем протяжении хранения рыбьего жира кривая роста перекисей имеет зигзагообразный характер. Как уже указывалось выше, накопление перекисей сопровождается разрушением витамина А.

Хранение акульего жира при температуре 25°

Акулий жир, полученный методом мягкого щелочного гидролиза, хранящийся при температуре 25°, как при рассеянном свете, так и в отсутствие его, через месяц теряет значительную часть витамина А. Хранение в склянке коричневого стекла лучше обеспечивает сохранность витамина А, чем хранение в склянке бесцветного стекла. К 12 месяцам хранения в акульем жире в склянках бесцветного стекла витамин А разрушился почти полностью (рис. 22).

Склянки { — Акулий жир с кисл 1,3
 бесцветного { — — — — — " " 4,0
 стекла { — — — — — " " 7,0
 Склянки { — x — x — Акулий жир с кислотностью 1,3
 коричневой { — x — x — — — — — " " 4,0
 стекла { — — — — — " " 7,0

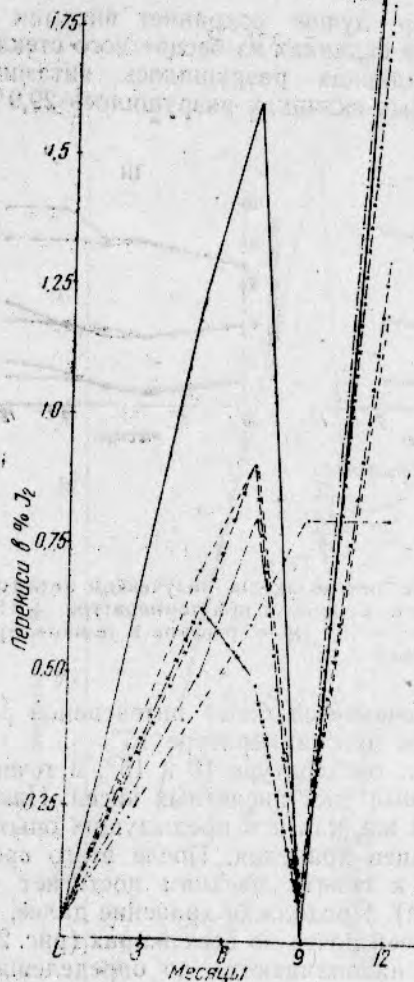
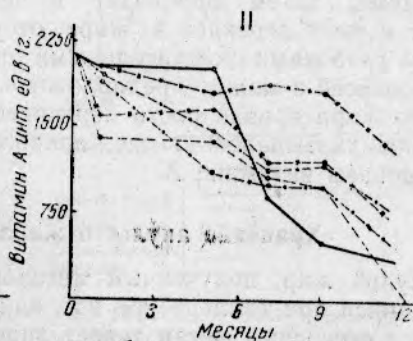
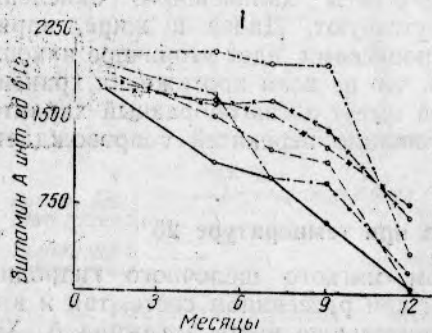


Рис. 21. Изменение перекисных чисел в акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в темноте при температуре $+15^{\circ}$.

Рис. 22. Разрушение витамина А в жире печени, полученном методом мягкого щелочного гидролиза с различной кислотностью. I — хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$; II — хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.



Склянки бесцветного стекла { — Акулий жир с кислотностью 1,3
 — — — — — " " 4,0
 — x — x — " " 7,0
 Склянки коричневого стекла { — x — x — Акулий жир с кислотностью 1,3
 — — — — — " " 4,0
 — — — — — " " 7,0

Как видно из графика 22, в склянках коричневого стекла осталось витамина А 20—30% от первоначального его содержания. Хранение в темноте обеспечивает сохранность витамина А в полтора-два раза лучшую по сравнению с хранением при рассеянном свете.

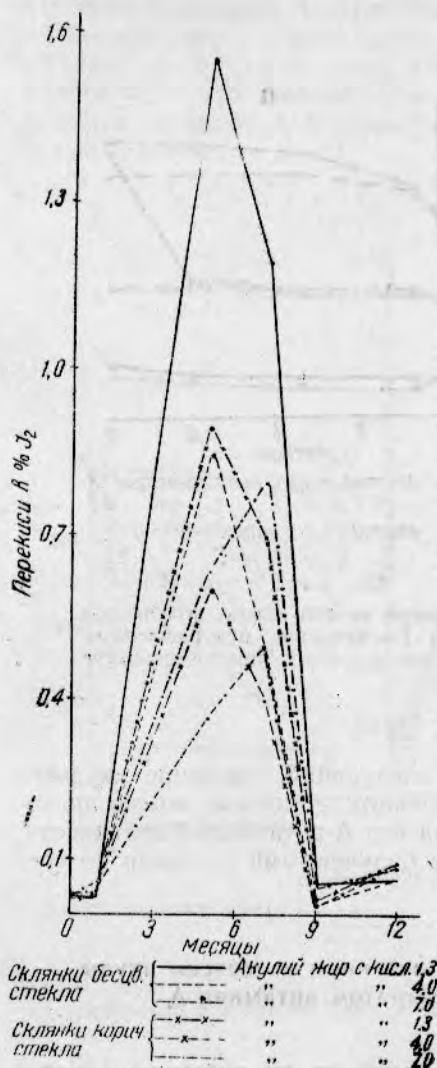


Рис. 23. Изменение перекисных чисел в акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$.

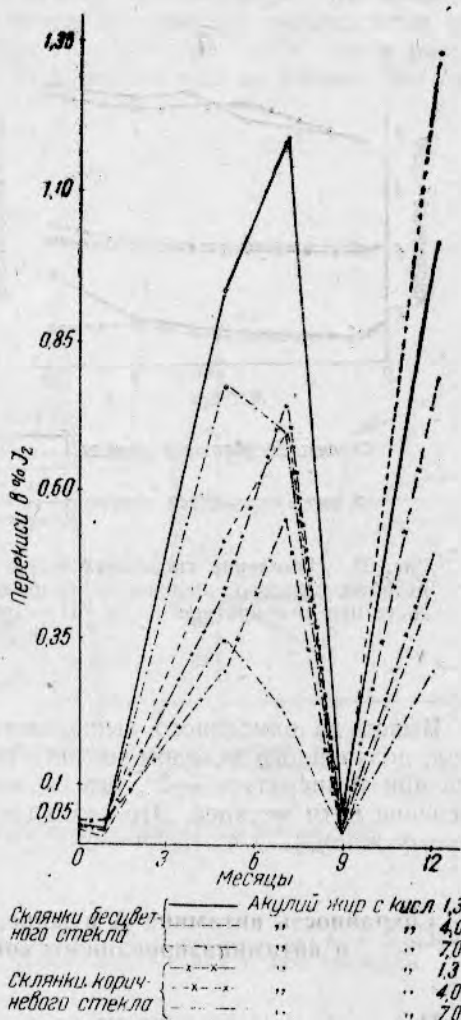


Рис. 24. Изменение перекисных чисел акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.

Максимум накопления перекисей в этом опыте приходится на пятый, седьмой месяцы опытного хранения. К девяти месяцам количество перекисей снижается до начального количества, после чего идет резкое повышение количества перекисей (см. рис. 23 и 24).

При хранении акульего жира при температуре 25° кислотное число во всех контрольных образцах снизилось. Повидимому, это можно объяснить следующим: как было указано выше, жир акулы дал положи-

тельную реакцию на присутствие мыла, которое содержало в себе остатки щелочи. При хранении жира эта щелочь нейтрализовала свободные кислоты, поэтому кислотность жира некоторое время не повышалась а снижалась. Так было в первый месяц хранения, после этого происходило накапливание свободных жирных кислот (рис. 25).

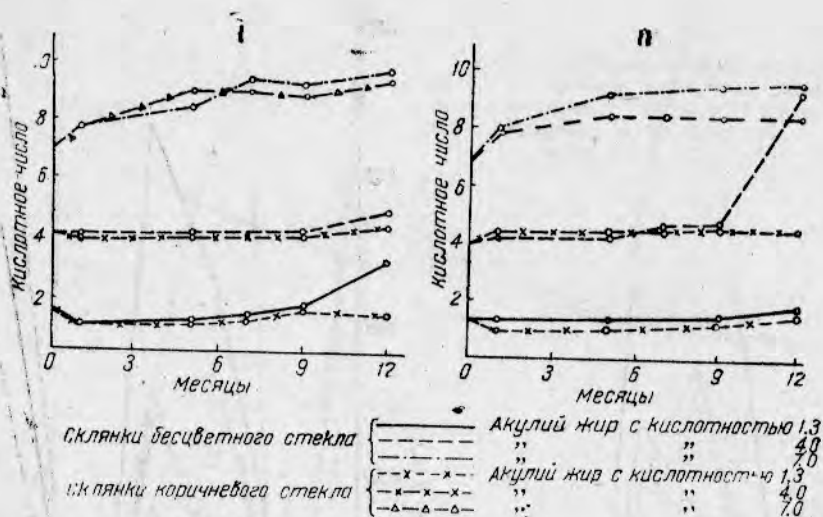


Рис. 25. Изменение кислотных чисел в жире печени акулы, полученном методом мягкого щелочного гидролиза: I — хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II — хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.

Вывод из описанного выше опыта следующий: хранение акульего жира, полученного методом мягкого щелочного гидролиза, можно проводить при температуре -2° , без снижения его А-витаминной активности, в течение пяти месяцев. Это совпадает с полученными данными по тресковому жиру.

Сохранность витамина А в жире, полученном из печени акулы и витаминизированного концентратом витамина А

Перед нами стояла задача проверить сохранность витамина А одного жира, добавленного к другому жиру.

Для проверки этого положения нами был взят акулий жир, полученный методом мягкого щелочного гидролиза с А-витаминной активностью 2120 инт. ед. в 1 г, и к нему добавлен концентрат витамина А, полученный из печени кита активностью 40 000 инт. ед. в 1 г. Подопытный жир содержал витамина А 6750 инт. ед. в 1 г. Опыт проводился при температуре 25, 15, 10 и -2° в склянках бесцветного и коричневого стекла емкостью 50 мл. Продолжительность опыта 12 месяцев, за исключением опыта при температуре 10° , который пришлось по техническим причинам прервать после девяти месяцев хранения.

При рассмотрении рис. 26 видно, что хранение жира при температуре -2° полностью обеспечивает сохранность витамина А в течение девяти месяцев в склянках коричневого стекла и в течение семи месяцев —

в склянках бесцветного стекла. После этого жир в склянках бесцветного стекла начинает терять витамин А быстрее, чем в склянках коричневого стекла.

При температуре 10° витамин А сохраняется полностью в течение пяти месяцев в склянках коричневого стекла. В бесцветных склянках за этот период времени А-витаминная активность акульего жира с добавкой концентрата китового жира снизилась незначительно (с 6750 до 6400 инт. ед. в 1 г). Худшая сохранность витамина А наблюдается при температуре $+15^{\circ}$. Хранение же при температуре $+25^{\circ}$ дает резкое снижение витамина А в первый месяц хранения как на рассеянном свете, так и в темноте.

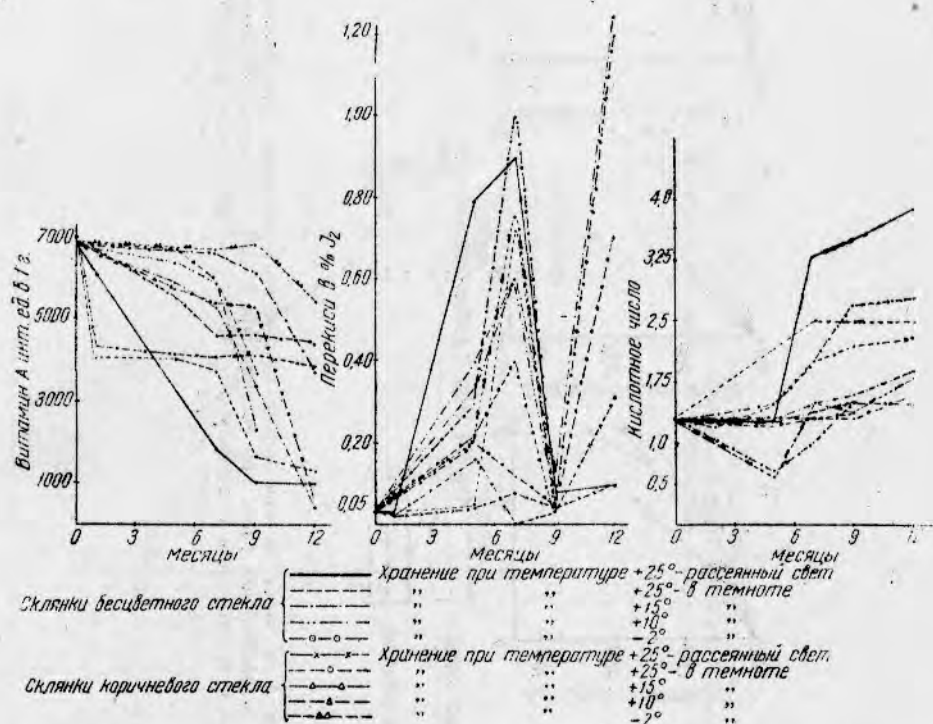


Рис. 26. Изменение жира печени акулы, полученного методом мягкого щелочного гидролиза с добавкой концентрата до 6750 инт. ед. в 1 г, при хранении.

Что касается перекисей, то характер кривых для этих жиров тот же, что и в вышеописанных опытах для трескового витаминизированного и акульего жиров. Наибольшее количество перекисей приходится на срок семимесячного хранения, за исключением опыта по хранению жира при температуре 25° в темноте, где максимум перекисей приходится на пятый месяц (рис. 26).

Полная сохранность витамина А при хранении жира в склянках коричневого и бесцветного стекла при температуре -2° в течение пяти месяцев соответствует количеству перекисей 0,2% J_2 (склянки коричневые) и 0,3% J_2 (склянки бесцветные).

В этот период (5 месяцев) кислотность жира с А-витаминной активностью 6750 инт. ед. уменьшилась в два раза (с 1,3 до 0,65). Это явление предположительно объяснено нами выше.

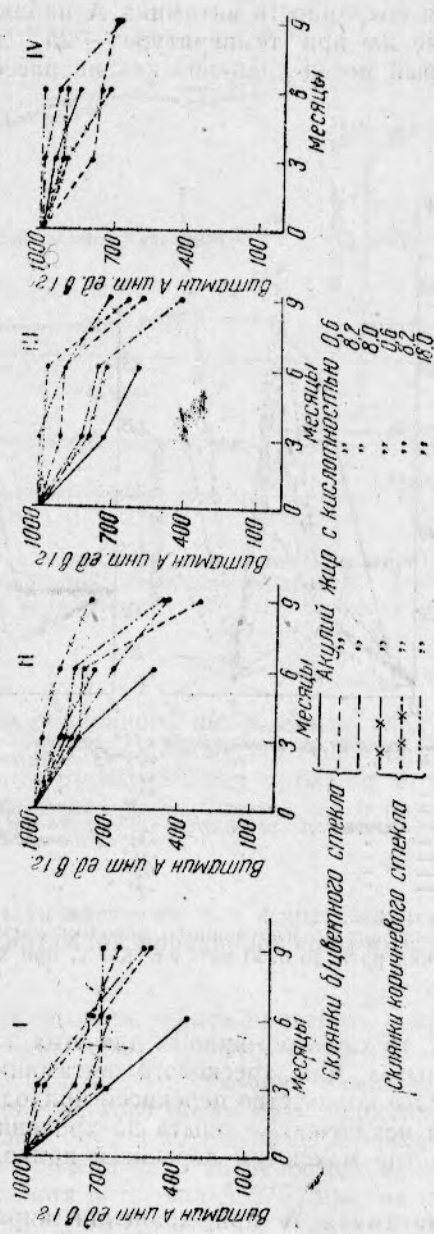


Рис. 27. Разрушение витамина А в жире печени акулы, полученного методом прессования с различной кислотностью: I — хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II — хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$, III — хранение в темноте при температуре $+15^{\circ}$, IV — хранение в темноте при температуре -2° .

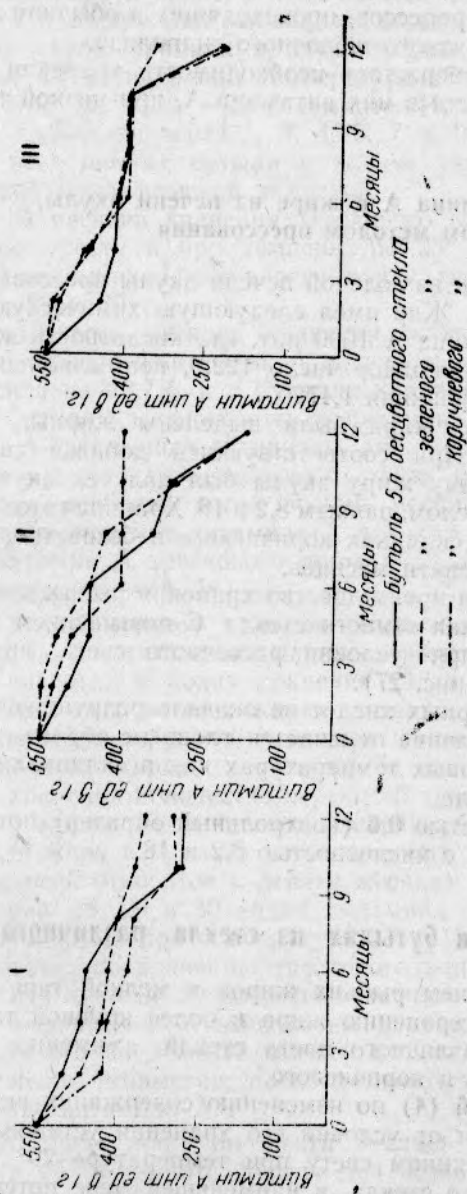


Рис. 28. Разрушение витамина А в тресковом витаминизированном жире при хранении в стеклянных бутылках различного цвета стекла: I — рассеянный свет — температура $+25^{\circ}$, II — хранение в темноте — температура $+25^{\circ}$, III — хранение в темноте — температура $+15^{\circ}$.

Следовательно, при температуре -2° относительно незначительное увеличение перекисей не разрушает витамин А. Высокая же температура хранения жиров, рассеянный свет создают условия для уменьшения индукционного периода жира и дают толчок к образованию свободных кислот жира, перекисей и других продуктов окисления, что влечет за собой также и разрушение витамина А в жирах.

Добавка к акульему жиру концентрата витамина А из китовой печени не изменяет характера процессов, происходящих в обычном акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза.

Этот опыт еще раз подтверждает необходимость хранения рыбных жиров, для лучшей сохранности в них витамина А, при низкой температуре и в отсутствии света.

Сохранность витамина А в жире из печени акулы, полученном методом прессования

Подопытный жир получен из соленой печени акулы прессованием на лабораторном ручном прессе. Жир имел следующую химическую характеристику: содержание витамина А 1000 инт. ед., кислотность жира 0,6; количество перекисей 0,04 J_2 , иодное число 122,6, неомыляемых 11,6%, оксикислоты отсутствуют, рефракция 1,4720.

Из полученного акульего жира были выделены жирные кислоты (с кислотным числом 162). При соответствующей добавке свободных жирных кислот к подопытному жиру акулы был получен акулий жир, с повышенным кислотным числом, равным 8,2 и 18. Хранился этот жир при температуре 25, 15 и -2° в склянках коричневого и бесцветного стекла емкостью 50 мл в течение девяти месяцев.

Этот опыт также доказал преимущество хранения рыбьего жира при температуре -2° и в склянках темного стекла. С повышением температуры хранения жира и при условии рассеяного света, витамин А становится менее устойчив (рис. 27).

Введение свободных жирных кислот не оказало разрушающего действия на витамин А. Это явление отмечается главным образом для жиров, хранившихся при плюсовых температурах как в склянках коричневого, так и бесцветного стекла.

Акулий жир с кислотностью 0,6 (контрольный образец) потерял витамина А больше, чем жиры с кислотностью 8,2 и 18.

Хранение рыбных жиров в бутылках из стекла различного цвета

Одновременно с хранением рыбных жиров в мелкой таре (50 мл) были поставлены опыты по хранению жира в более крупной таре, т. е. в пятилитровых бутылках различного цвета стекла, а именно: бесцветного, зеленого (бутылочное) и коричневого.

Работой Е. А. Лаговской (4) по изменению содержания витамина А рыбьего жира в зависимости от условий его хранения установлено, что жир, хранившийся на рассеянном свету при температуре 20° в плотно закрытых бутылках из синего стекла, в наименьшей мере потерял свою витаминную активность. Наиболее же сильное разрушение витамина А наблюдалось в бутылках из зеленого стекла. Наши опыты показали, что в бутылках из зеленого стекла, витамин А сохраняется лучше, чем в бутылках из бесцветного стекла.

В наших опытах на хранении находился тресковый витаминизированный жир и акулий жир, полученный методом мягкого щелочного гидролиза (т. е. те жиры, которые применялись в предыдущих опытах).

Тресковый жир хранился в бутылках емкостью в 5 л, бесцветного, зеленого и коричневого цвета при температуре 25° в условиях рассеянного света и в темноте.

Хранение при температуре 15° осуществлялось в отсутствие света. Продолжительность хранения 12 месяцев. За время опытного хранения периодически, через 2, 4, 6, 8, 10 и 12 месяцев, отбирали из всех бутылей пробы жира и проверяли их на содержание витамина А, количество перекисей и содержание свободных кислот жира.

Жир акулы хранили в пятилитровых бутылках бесцветного стекла в течение 12 месяцев при температуре 25° на рассеянном свете, и при температуре 15, 10 и —2° в темноте. Испытание на сохранность витамина А проводили через 1, 3, 4, 5, 7 и 12 месяцев.

Во всех опытах бутылки с жиром укупоривали корковой пробкой с заливкой менделеевской замазкой.

За 12 месяцев хранения трескового витаминизированного жира на рассеянном свете и при температуре 25° отмечается постепенное снижение А-витаминной активности жира независимо от цвета бутылей (рис. 28, 29 и 30).

Через шесть месяцев хранения жира в бутылках из бесцветного стекла содержание витамина А снизилось на 16,4%, в бутылках из зеленого стекла на 22,7% и в бутылках коричневого стекла на 30,9%; после этого в бутылках зеленого стекла витамин А в жире как бы стабилизируется и А-витаминная активность его падает незначительно, в то время как жир в склянках бесцветного стекла быстро теряет А-витаминную активность, особенно после восьми месяцев хранения. К 12 месяцам хранения разрушение витамина А доходит до 49%. В бутылках зеленого стекла витамин А трескового жира к 12 месяцам разрушился до 36%, в коричневых до 46%.

До шести месяцев хранения кислотность жира изменялась незначительно, после этого срока началось резкое повышение количества свободных кислот и к концу хранения (12 мес.) кислотность увеличилась почти в два раза во всех жирах, независимо от цвета стекла тары.

Накопления перекисей в течение шести месяцев хранения не наблюдается во всех жирах, независимо от цвета стекла тары. После шести месяцев хранения количество перекисей увеличивается и достигает максимума для жиров в коричневых и зеленых бутылках к концу восьми месяцев, а для жира в бутылках из бесцветного стекла наивысшая точка кривой перекисей относится к девяти месяцам хранения.

На рис. 28, 29 и 30 видна динамика окислительных процессов жиров, хранившихся при температуре 25 и 15° в отсутствие света.

В опытах по хранению трескового жира в темноте в течение четырех месяцев лучшая сохранность витамина А наблюдается при хранении жира в коричневой бутылке, затем в зеленой и наконец в бесцветной.

С шестого по десятый месяцы витамин А как бы стабилизируется, и разрушение незаметно, после десятого месяца наступает дальнейшее разрушение витамина А.

Кислотность жира до шести месяцев его хранения при температуре 25 и 15° в темноте повышается незначительно. После шести месяцев хранения происходит нарастание свободных жирных кислот.

Количество перекисей при хранении жира в течение шести месяцев во всех видах тары (5-литровые) и при разных температурах не увеличивается. Это наглядно можно проследить на рис. 30.

Характер кривых перекисей такой же, как в опытах с мелкой тарой. Однако количество перекисей даже при температуре 25° и при условии рассеянного света в жирах, хранившихся в пятилитровых бутылках, не достигает больших величин.

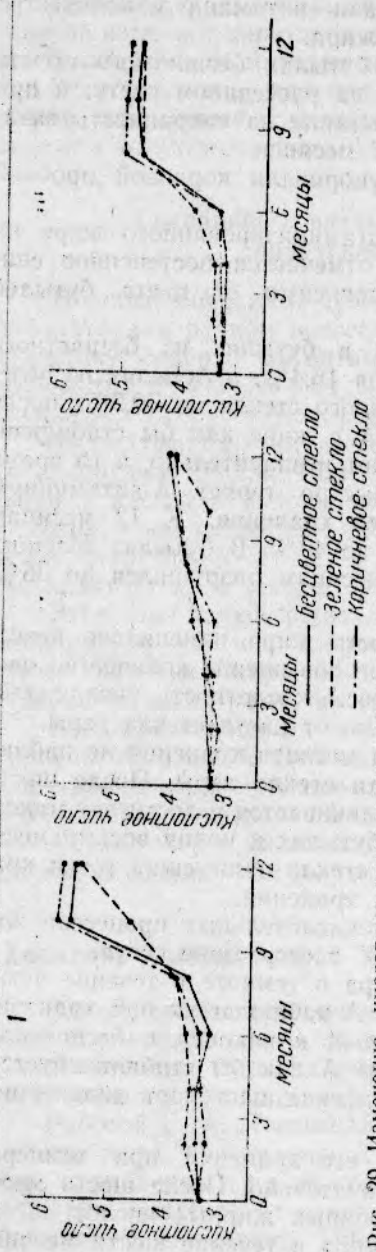


Рис. 29. Изменение кислотных чисел в тресковом витаминизированном жире. Хранение в 5-литровых бутылках различного цвета стекла: I — хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II — хранение в темноте при $+25^{\circ}$, III — хранение в темноте при $+15^{\circ}$.

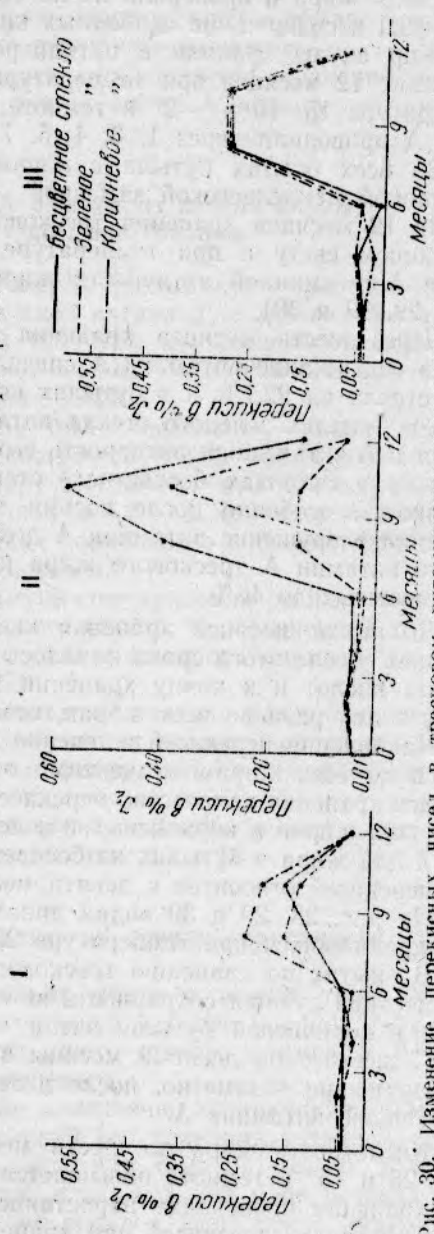


Рис. 30. Изменение перекисных чисел в тресковом витаминизированном жире при хранении в стеклянной таре разного цвета: I — хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II — хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$, III — хранение в темноте при температуре $+15^{\circ}$.

В рыбьих жирах, хранящихся в крупной таре, окислительные процессы протекают медленнее чем в жирах, находящихся в мелкой таре. Это явление подтверждается также и менее резким снижением подных чисел жира, хранившегося в крупной таре.

Подводя итоги опыта хранения рыбьего жира в пятилитровых бутылках, можно отметить, что все процессы в жире идут более медленно, чем в жирах, расфасованных в мелкую тару (50 мл). Накопление перекисей в жире, хранившемся в пятилитровых бутылках, достигает только 0,58%, в склянках же 50 мл оно доходит до 3%, а иногда и выше. То же можно сказать и о накоплении свободных жирных кислот. Поскольку окислительные процессы жира замедлены, разрушение витамина А также происходит медленнее.

Хранить рыбы жиры следует в крупной таре, соблюдая при этом соответствующие условия.

Для доказательства приводим сравнительные данные по хранению трескового витаминизированного жира в таре различной емкости и цвета (см. табл. 4), которые показывают преимущество хранения жира в крупной таре из зеленого стекла.

Таблица 4

Сравнительные данные по хранению трескового витаминизированного жира в таре различной емкости и цвета

Образец	Режим хранения			Активность витамина А инт. ед. на 1 г		% разру- шенного ви- тамина А	
	температура (°C)	освещение	тара	исходная	после 12 мес. хранения		
					в таре ем- костью 50 мл	в таре ем- костью 5 л	
Тресковый витаминизи- рованный жир	25	Рассеянный свет	Бесцветное стекло	550	Нет	280	100
То же	25	То же	Зеленое стекло	550	—	350	—
"	25	"	Коричневое стекло	550	Нет	300	100
"	25	Темнота	Бесцветное стекло	550	Нет	170	100
"	25	То же	Зеленое стекло	550	—	400	—
"	25	"	Коричневое стекло	550	Нет	170	100
"	15	"	Бесцветное стекло	550	Нет	220	100
"	15	"	Зеленое стекло	550	—	350	—
"	15	"	Коричневое стекло	550	Нет	230	100

Хранение жира печени акулы, полученного методом мягкого щелочного гидролиза, в пятилитровых бутылках бесцветного стекла

Хранению подвергался жир, полученный путем мягкого щелочного гидролиза.

Для того чтобы доказать преимущество хранения жира в крупной таре, были поставлены дополнительно следующие опыты с акульим жиром.

Опытное хранение проводилось при температуре 25° при условии рассеянного света и в темноте, а также при температуре 15, 10 и —2°. Наблюдение за образцами жира велось в течение 12 месяцев, а контроль образцов проводился через 1, 3, 4, 5, 7 и 12 месяцев. В жире определялось содержание витамина А, количество перекисей, кислотность и иодные числа.

Сравнивая полученные данные по сохранности витамина А в акульем жире, хранившемся в бесцветных склянках емкостью 50 мл (рис. 18), с данными по хранению такого же жира в пятилитровых стеклянных бутылках бесцветного стекла при температуре 25, 15, 10 и —2°, констатируем лучшую сохранность витамина А в жире, хранившемся в пятилитровых бутылках (см. рис. 18, 19, 31).

Для наглядности в табл. 5 приведены сравнительные данные по хранению акульского жира в таре различной емкости.

Таблица 5

Образец	Режим хранения			Активность витамина А инт. ед. в 1 г		% разрушенного вит. А.		
				исходная	после 12 месяцев хранения			
	температура (°C)	освещение	тара		в таре емкостью 50 мл	в таре емкостью 5 л	в таре емкостью 50 мл	в таре емкостью 5 л
Акульий жир	25	Рассеянный свет	Бесцветное стекло	2120	Следы	1000	100	52,9
То же	25	Хранение в темноте	То же	2120	290	1300	86,4	38,7
"	15	То же	"	2120	Нет	1340	100	36,8
"	-2	"	"	2120	515	1770	75,7	16,8

Из табл. 5 видно преимущество хранения жира в пятилитровых бутылках при температуре —2°. За 12 месяцев в склянках емкостью 50 мл витамин А почти полностью разрушился, в то время как в пятилитровых бутылках при той же температуре витамина А разрушилось лишь на 16,8%. Накопление перекисей и свободных кислот в течение трех месяцев не наблюдается (см. рис. 31). После этого начинается рост перекисей и максимум их накопления приходится на пятый, седьмой месяцы хранения, после чего их количество резко падает. В пятилитровых бутылках жир накапливает перекисей в три-четыре раза меньше, чем в склянках емкостью 50 мл. Следовательно, процессы окисления в склянках большой емкости протекают более медленно.

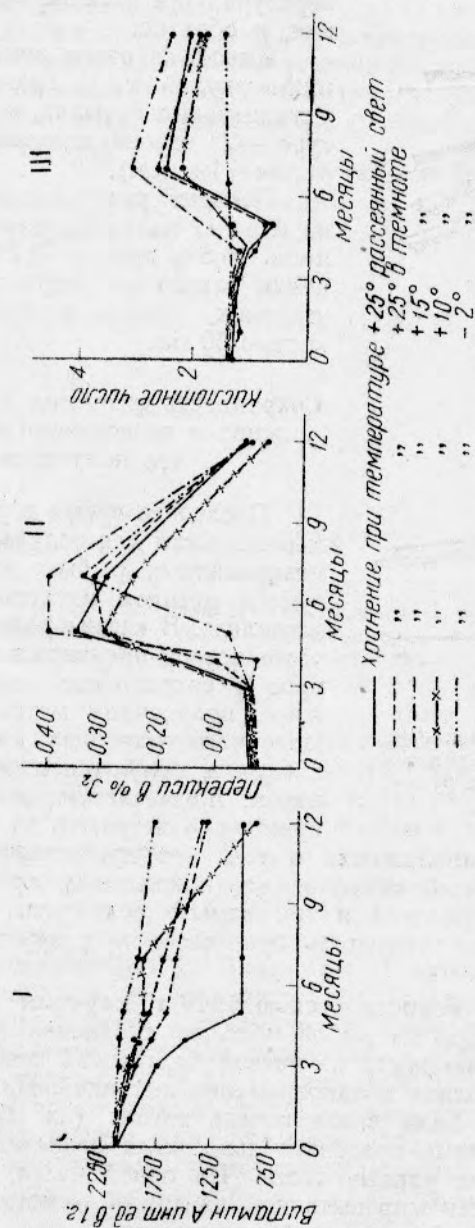


Рис. 31. Жир печени акулы, полученный методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в 5-литровых бутылках бесцветного стекла: I — разрушение витамина А, II — изменение перекисных чисел, III — изменение кислотных чисел.

Насыщение двойных связей в жире при температуре -2° , естественно, происходит гораздо медленнее, чем при температуре 25° (рис. 32).

Снижение иодных чисел, характеризующих насыщение двойных связей, наблюдается после одного месяца хранения, причем снижение иодных чисел идет пропорционально температуре, т. е. чем выше температура, тем больше скачок падения, и наоборот.

Вывод из этого опыта следующий: акулий жир, хранившийся в пятилитровых бутылках, при температуре -2° хорошо сохранил свои качества (12 мес.).

Процент разрушенного витамина А за 12 месяцев составляет всего лишь 16,8% против 75,7% при хранении такого же жира в таких же условиях, только в склянках емкостью 50 мл.

Сохранность витамина А трескового жира в зависимости от способа его получения

Последнее время в рыбной промышленности для получения витаминизированных рыбьих жиров пользуются методом мягкого щелочного гидролиза. В связи с развертыванием этого нового производства встал вопрос о сохранности витамина А в жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза, по сравнению с жиром, полученным обычным методом, применяемым до последнего времени — вытопкой.

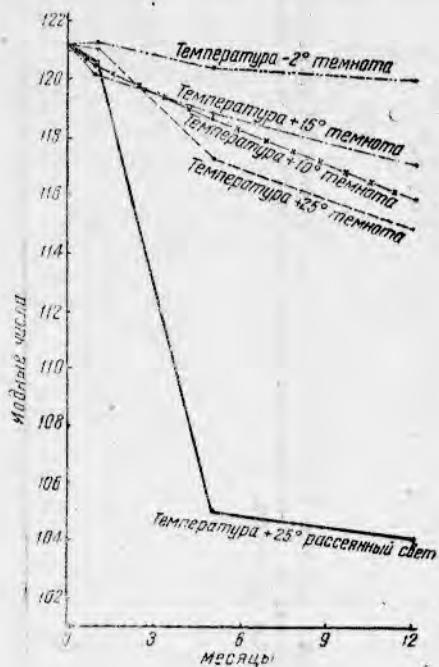


Рис. 32. Изменение иодных чисел жира печени акулы, полученного методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в 5-литровых бутылках бесцветного стекла.

Есть некоторые предположения о том, что при получении жиров методом мягкого щелочного гидролиза антиоксиданты, присущие данному жиру, могут разрушаться и тем самым ослаблять способность жира противостоять окислительным процессам и разрушению витамина А.

Для проверки этого вопроса осенью 1949 г. научным сотрудником ВНИРО М. Н. Румянцевой на рыбокомбинате в Лиенае была проведена работа по получению жира из печени балтийской трески методом мягкого щелочного гидролиза и одновременно вытопкой. Для получения жира двумя способами была взята печень трески (из общей бочки) в количестве 10 кг. Печень предварительно была разрезана на куски и затем поделена на две равные части. Из одной части, взятой для опыта, печени был получен жир вытопкой, из другой — методом мягкого щелочного гидролиза по общепринятой инструкции.

По всей вероятности, при разделении печени на две части оказалось, что эти части неодинаковы по содержанию витамина А в жире печени.

Вытопка производилась на водяной бане. Температура вытапливаемой массы поддерживалась 80° .

Жир, полученный методом мягкого щелочного гидролиза, содержал витамина А 480 инт. ед. в 1 г и имел кислотное число 0,1; жир, полу-

ченный вытопкой, содержал 1400 инт. ед. в 1 г и имел кислотное число 2,1.

Такая различная А-витаминная активность жира, как было выше указано, явилась результатом неоднородности сырья печени, из которой получен жир. Несмотря на разнородность полученных образцов, мы решили провести опыты по сравнению с относительной стойкостью витамина А при хранении жира.

Для решения вопроса, в каком жире витамин А более стоек, в полученном вытопкой или мягким щелочным гидролизом, жиры выдерживались в термостате с постоянной температурой 30°. Опыты проводились в чашках Петри (открытых), в которые жир был налит по 50 мл.

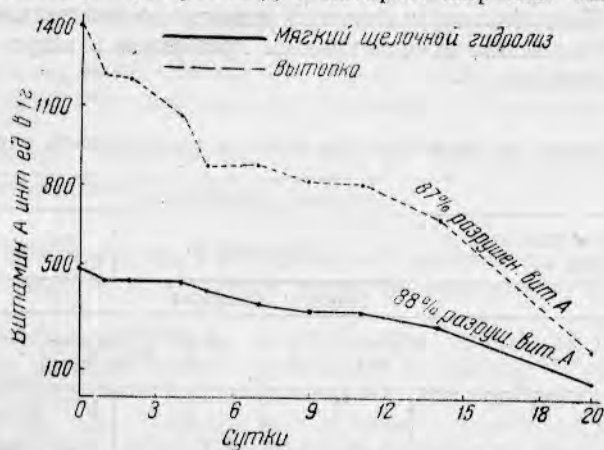


Рис. 33. Сохранность витамина А в тресковом жире (балтийская треска) в зависимости от способа его получения. Термостатная выдержка при температуре 30°.

Периодически жир проверялся на содержание витамина А. Опыт проводился до тех пор, пока в одном из жиров осталось количество витамина А, равное 50—100 инт. ед. в 1 г. На рис. 33 изображены кривые разрушения витамина А в жире балтийской трески при хранении его в течение двадцати суток.

На протяжении этого срока проводилась проверка на содержание витамина А через 1, 2, 4, 5, 7, 9, 11, 14 и 20 суток. На пятые сутки жир, полученный вытопкой, потерял витамина А 37,2%, а жир, полученный гидролизом 16,7%. Далее, до 11 суток падение А-витаминной активности наблюдается незначительное. После этого срока разрушение витамина А идет более интенсивно, в результате чего на 14-е сутки в жире, полученном вытопкой, разрушилось 44% витамина А, а в жире, полученном гидролизом, 51,5% витамина А.

Через 20 суток процент разрушенного витамина А достигает как в том, так и в другом жире примерно 88%. Следовательно, жир, полученный методом мягкого щелочного гидролиза, не отличается по способности сохранить витамин А от жира, полученного вытопкой.

Влияние алюминиевой тары на сохранность витамина А трескового витаминизированного жира

Тресковый витаминизированный жир расфасовывали в алюминиевую тару и оставляли на хранение. Жир в начале хранения имел следующие показатели: содержание витамина А 460 инт. ед. в 1 г, кислотность 1,6, количество перекисей 0,04% J₂. Для хранения применялись

алюминиевые бюксы емкостью 75 мл. Хранение проводилось при температуре 25 и 10°. Данные, представленные в табл. 6, показывают, что в жире, хранившемся в алюминиевой таре при температуре 25°, идет быстрое разрушение витамина А. Как видно из табл. 6, через три месяца хранения жира в нем обнаружены только следы витамина А. Количество свободных кислот, и особенно перекисей, сильно возрастает, достигая к концу третьего месяца 4,3% J₂. При температуре 10° происходит менее значительное разрушение витамина А, однако к концу третьего месяца оно достигает 37%. Накопление свободных кислот идет также интенсивно. Перекиси накапливаются, главным образом, в течение третьего месяца хранения, что совпадает с наибольшим разрушением витамина А. Повидимому, алюминий явился положительным катализатором, способствующим окислительным процессам в жире и тем самым разрушению витамина А.

Таблица 6

Изменение жира при хранении в алюминиевой таре

Температура (°C)	Химический анализ жира											
	Активность витамина А инт. ед. в 1 г				Кислотность				Перекиси (в % иода)			
	Месяцы хранения											
	исход- ная	1	2	3	исход- ная	1	2	3	исход- ная	1	2	3
25	460	270	100	Следы	1,6	1,6	2,3	2,3	0,04	0,04	2,4	4,3
10	460	404	400	290	1,6	1,6	2,3	2,3	0,04	0,04	0,5	2,3

**Действие антиокислителей на сохранность витамина А
в рыбьих жирах**

α -токоферол является сложным одноатомным, насыщенным алко-голем состава C₂₉H₅₂O₂ (витамин Е). За последнее время многие авто-ры применяют его в качестве антиоксиданта, удлиняя тем самым сроки хранения жиров.

Рядом авторов были испытаны в качестве антиоксидантов α , β и токоферолы.

В результате опытов установлено, что токоферолы при высоких кон-центрациях являются антиокислителями для витамина А. Эффективность чистых токоферолов как антиокислителей для витамина А была повы-шена в случае применения их в соединении с лецитином.

Г. Х. Бунятян и Г. В. Комальян (5) применяли в качестве антиокси-данта аминоэтиловый спирт или коламин NH₂CH₂CH₂—ОН.

Авторы установили, что коламин сам по себе, при самоокислении жиров и витамина А, проявляет антиоксидантное действие, он является одним из естественных антиоксидантов наряду с токоферолом.

Сочетаясь с медью, коламин образует сильную прооксидантную комбинацию. Далее авторами был испытан коламин в комбинации с аскорбиновой кислотой. Эта комбинация дает более мощную анти-оксидантную систему, чем каждый из них в отдельности. Их совместное применение авторы рекомендуют для предотвращения жиров от само-окисления и для сохранения в них витамина А. При этом жир одно-

временно обогащается аскорбиновой кислотой, которая, как показали их исследования в жирах, так же хорошо сохраняется.

Коламин, применяемый в количествах 0,01—0,05 мг на 30 г жира, не влияет на качество жира и не может оказать вредного действия на организм.

По литературным данным известно, что некоторые растительные жиры, а главным образом масла семян зародышей некоторых злаков, а также хлопка, сои, кукурузы, содержат витамин Е. Так, масло пшеничных зародышей содержит до 0,3% витамина Е. Масло хлопковое содержит до 0,2% витамина Е (3). Следовательно, указанные растительные жиры содержат в своем составе естественные антиокислители, которые также можно использовать путем добавления их в небольшом количестве к рыбьим жирам для удлинения индукционного периода жира.

Мы провели ориентировочные опыты по использованию хлопкового, соевого и кукурузного масел в качестве антиокислителей рыбных жиров.

Одновременно проводились опыты по применению α -токоферола в качестве антиокислителя рыбьего жира.

Влияние α -токоферола и аскорбиновой кислоты на сохранность витамина А в тресковом витаминизированном жире

Для выяснения действия α -токоферола (витамина Е) как антиокислителя мы провели опыты с тресковым витаминизированным жиром.

Тресковый жир содержал витамина 690 инт. ед. на 1 г и имел кислотность, равную 1,2. Применяемый в качестве антиокислителя α -токоферол был получен, методом молекулярной дистилляции, из лаборатории проф. В. Н. Букина. В наших опытах α -токоферол мы добавляли к жиру в количествах 0,01, 0,05 и 0,1%.

Для усиления антиоксидантной системы к α -токоферолу добавляли аскорбиновую кислоту.

В работе Г. Х. Бунятяна (5) не указана методика введения аскорбиновой кислоты в жир, поэтому после некоторых экспериментов мы решили вводить аскорбиновую кислоту при помощи глицерина. Глицерин как трехатомный спирт является одной из составных частей жира. Опытным путем было найдено минимальное количество глицерина, необходимое для растворения аскорбиновой кислоты.

Аскорбиновую кислоту для введения ее в жир в комбинации с α -токоферолом брали в количестве 1 мг на 1 г жира (по рекомендации Г. Х. Бунятяна).

Нами найдено, что 100 мг аскорбиновой кислоты могут раствориться в 0,5 г глицерина. Следовательно, при дозировке аскорбиновой кислоты в 0,1% следует брать на 1 кг жира 1 г аскорбиновой кислоты, растворенной в 5 г глицерина. Техника введения аскорбиновой кислоты в рыбы жиры следующая: 0,1 г аскорбиновой кислоты добавлялось к 0,5 г глицерина. Растворение аскорбиновой кислоты в глицерине достигается при помощи нагревания на водяной бане в течение 2—5 минут до температуры 50—60°. После полного растворения аскорбиновой кислоты в глицерине, ее добавляют к 100 г жира.

Для сокращения сроков хранения испытуемые образцы витаминизированного трескового жира наливали в открытые чашки Петри и помещали в термостат с постоянной температурой 35°. В качестве контроля мы брали тресковый витаминизированный жир без добавки антиокислителей. Опыт термостатной выдержки проводился до полного разрушения витамина А во взятых образцах. В нашем опыте полное разрушение витамина А наступило через 200 часов пребывания жира в термостате.

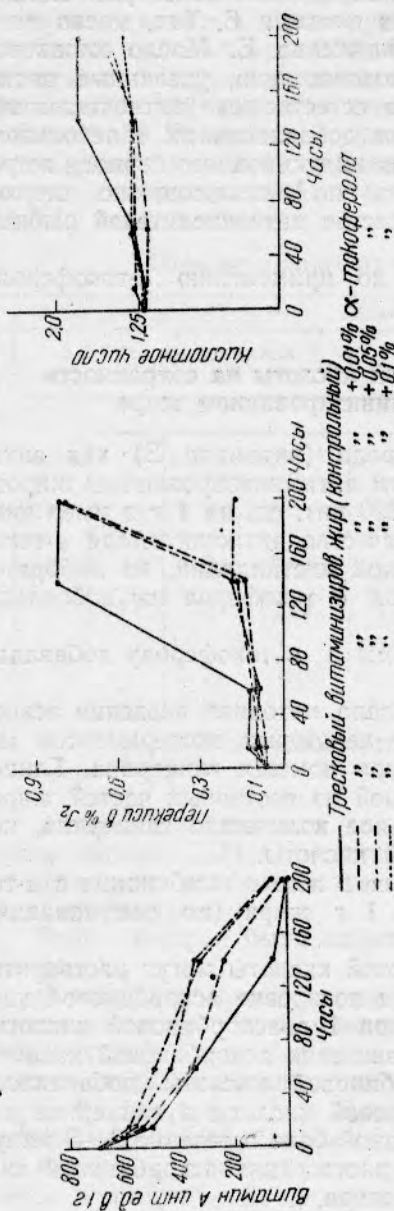


Рис. 34. Влияние α -токоферола на изменение трескового витаминизированного жира в условиях термостатной выдержки при температуре +35°.

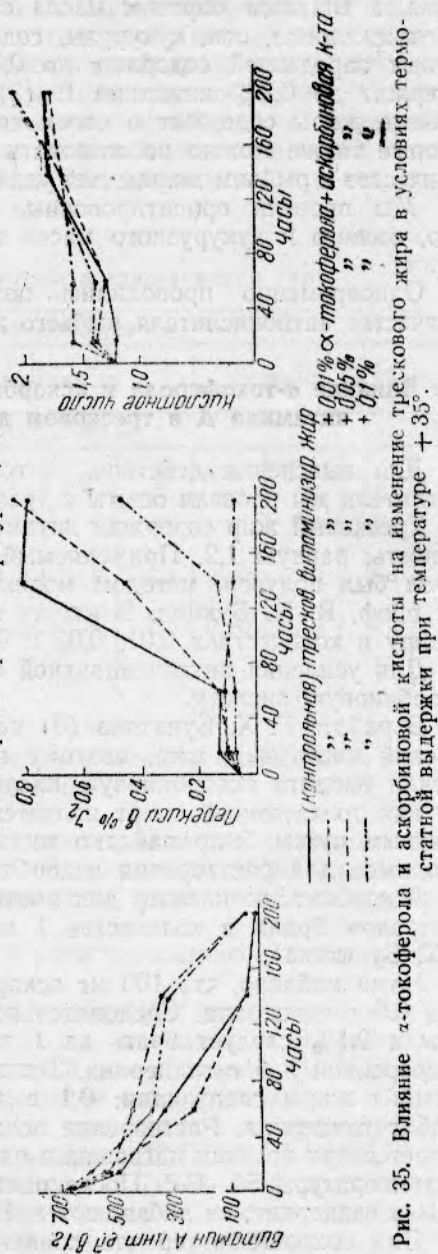


Рис. 35. Влияние α -токоферола и аскорбиновой кислоты на изменение трескового жира в условиях термостатной выдержки при температуре +35°.

В период термостатной выдержки проводилась проверка жира на содержание в нем витамина А, количества перекисей и свободных жирных кислот через 18, 60, 140 и 200 часов. Результаты опытов по влиянию α -токоферола в концентрациях 0,01, 0,05 и 0,1% представлены на рис. 34.

Из рис. 34 видно, что добавление к тресковому витаминизированному жиру α -токоферола в количестве 0,05 и 0,1% дало хорошие результаты. Через 18 часов термостатной выдержки уже наметилась разница в сохранности витамина А в различных образцах жира (табл. 7). Через 60 часов эта устойчивость выявилась резче и по истечении 140 часов определилась полная картина, а именно — контрольный образец трескового витаминизированного жира полностью потерял А-витаминную активность, в то время как образец жира с добавкой 0,01% α -токоферола сохранил витамина А 33%. Что касается жира с добавкой α -токоферола в количестве 0,05 и 0,1%, то они дали совершенно одинаковые результаты, т. е. процент разрушенного витамина А составляет через 140 часов 52,5%.

Самое большое увеличение кислотного числа и количества перекисей за период термостатной выдержки приходится на контрольный образец.

Аскорбиновая кислота, добавленная в комбинации с α -токоферолом (во всех взятых концентрациях), не оказала влияния на сохранность витамина А в тресковом витаминизированном жире.

Полученные нами цифры, показанные на рис. 35 и табл. 7, еще раз доказывают, что прибавление к жиру, находящемуся на хранении, α -токоферола в концентрациях 0,5—0,1% оказывает значительное влияние на сохранность витамина А.

После 140-часовой выдержки в термостате тресковый витаминизированный жир с добавкой 0,05 и 0,1% α -токоферола и с прибавлением аскорбиновой кислоты вместе с α -токоферолом дал один и тот же результат, т. е. один и тот же процент разрушения витамина А в жире (52,5, 50, 53,7%).

Таблица 7

Разрушение витамина А трескового витаминизированного жира при добавлении к нему антиокислителей. Хранение в условиях термостата при температуре 35°

Антиокислитель	% разрушения витамина А			
	ч а с ы			
	18	60	140	200
Контрольный	27,6	50,8	100	100
α -токоферол 0,01%	21,9	49,7	67,0	100*
То же, 0,05%	18,9	37,7	52,5	Следы
" 0,1%	16,0	29,0	52,5	Следы
α -токоферол 0,01% }	21,0	67,0	100	100
Аскорбиновая кислота				
α -токоферол 0,05% }	23,7	34,8	50,0	Следы
Аскорбиновая кислота				
α -токоферол 0,1% }	15,3	44,8	53,7	Следы
Аскорбиновая кислота				

Менее наглядную картину дали опыты по длительному хранению жира с α -токоферолом и аскорбиновой кислотой при температуре 10 и 25° в склянках из коричневого стекла.

За семь месяцев хранения при температуре 25° тресковый жир по всем вариантам опыта потерял $\frac{2}{3}$ своей витаминной активности. Лучшие результаты получены при температуре 10° с добавкой α -токоферола в концентрации 0,05 и 0,1% (рис. 36).

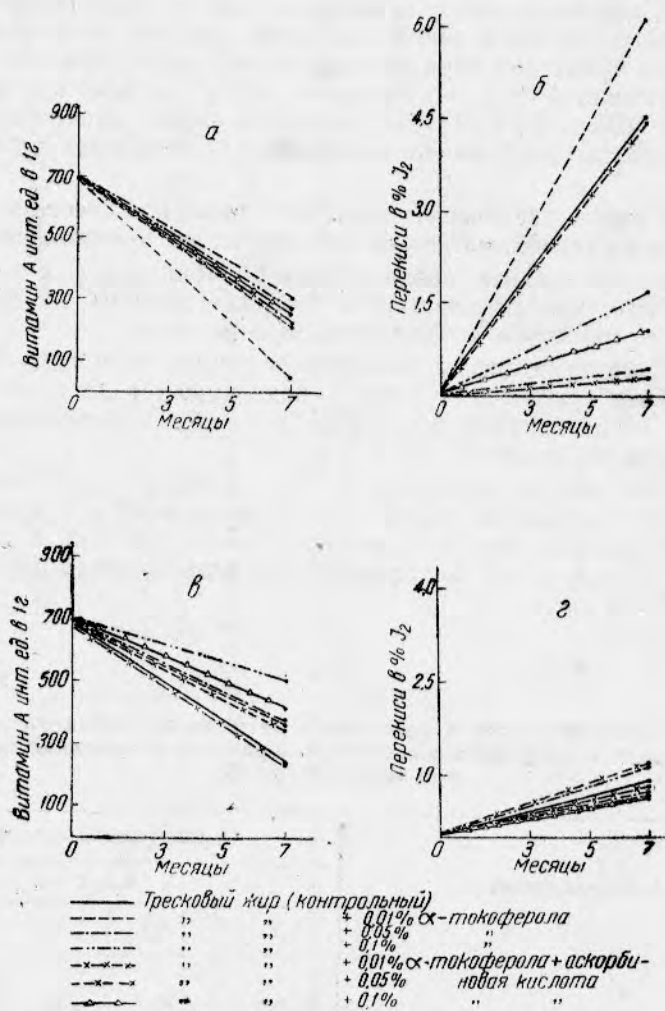


Рис. 36. Влияние α -токоферола и аскорбиновой кислоты на изменение трескового витаминизированного жира: а — изменение витамина А при хранении в темноте при температуре +25°, б — изменение перекисей при хранении в темноте при температуре +25°, в — изменение витамина А при хранении в темноте при температуре +10°, г — изменение перекисей при хранении в темноте при температуре +10°.

Добавка аскорбиновой кислоты в этих опытах также не создала более сильной антиоксидантной системы в тресковом жире (табл. 8).

Таблица 8

Разрушение витамина А трескового витаминизированного жира при добавлении антиокислителей. Хранение при температуре 10 и 25°

Антиокислитель	% разрушения витамина	
	температура 10°	температура 25°
	через 7 мес.	через 7 мес.
Контрольный	65,3	68,0
α -токоферол 0,01%	47,9	92,8
То же 0,05%	46,4	56,6
" 0,1%	27,6	60,0
α -токоферол 0,01% Аскорбиновая кислота }	65,3	71,0
α -токоферол 0,05% Аскорбиновая кислота }	50,8	70,0
α -токоферол 0,01% Аскорбиновая кислота }	40,0	62,4

Применение хлопкового, соевого и кукурузного масла в качестве антиокислителей витамина А

Тресковый витаминизированный жир, содержащий витамина 380 инт. ед. в 1 г с кислотным числом, равным 1,8, и перекисным числом 0,05% J_2 находился на хранении с добавлением к нему в качестве антиокислителя хлопкового, соевого и кукурузного масел, которые были испытаны на присутствие в них витамина Е (токоферола). Определение витамина Е проводилось по методу Захаровой и Девятнина (3). Нами обнаружены следующие количества витамина Е (в %):

В хлопковом масле	0,05
В соевом "	0,04
В кукурузном "	0,06

Опытные образцы жира хранили в склянках бесцветного стекла емкостью 50 мл с завинчивающимися крышками, на рассеянном свете при температуре 25°. Опыт проводили до значительного разрушения витамина А во взятых жирах. Систематически проводилось испытание на А-витаминную активность жира, количество перекисей и кислотное число.

Хлопковое, соевое и кукурузное масла вводились в тресковый витаминизированный жир в количестве 1 и 5%. Эти количества выбраны нами из тех соображений, что практически больший процент растительных масел вводить в качестве антиокислителей в рыбы жиры нет смысла.

Вводя 1 и 5% хлопкового масла в рыбий жир, последний получает 0,0005 и 0,0025% витамина Е в качестве антиокислителя. Наблюдения показали, что в контрольном образце трехмесячного хранения витамина А не обнаружено. Образцы с добавкой 1% хлопкового, соевого и кукурузного масел сохранили витамин А больше, чем образцы с добавкой 5% масла (рис. 37).



Рис. 37. Влияние естественных антиокислителей на сохранность витамина А в тресковом витаминизированном жире. Хранение при рассеянном свете и температуре +25°.

После четырехмесячного хранения во всех образцах жира, в которых было добавлено 5% хлопкового, соевого и кукурузного масел, обнаружено полное разрушение витамина А. В жирах, в которые было добавлено 1% этих масел, за тот же срок оставалось еще некоторое количество витамина А. Объяснение этому явлению могли дать только дальнейшие исследования, которые мы, к сожалению, не проводили.

Выводы

1. В витаминизированных жирах при хранении происходят те же изменения (нарастание перекисей, увеличение кислотного числа, насыщение непредельных связей), как и в обычных рыбьих жирах.
2. Добавка концентрата витамина А до содержания 5000, 10 000 инт. ед. на 1 г к тресковому и акульему жиру не изменяет характера процессов, происходящих в жире при хранении.
3. Не рекомендуется хранить рыбьи жиры при температуре 25°, так как эта температура не обеспечивает сохранности витамина А.
4. Температура 15 и 10° обеспечивает сохранность витамина А рыбьих жиров в склянках (50 мл) из коричневого стекла только в течение одного месяца.
5. При длительном хранении трескового витаминизированного жира в пятилитровых бутылках из бесцветного, зеленого и коричневого стекла лучше всего витамин А сохранился в бутылках зеленого цвета.
6. Накопление перекисей при хранении жира при рассеянном свете и в таре бесцветного стекла идет в большинстве случаев, в два раза интенсивнее, чем в отсутствие света.
7. При длительном хранении рыбьих жиров накопление перекисей наблюдалось на седьмой или девятый месяцы хранения. После этого количество перекисей резко снижалось, достигая своего первоначального значения. В конце хранения наблюдалось вновь увеличение количества перекисей.
8. Максимум накопления перекисей в жире при хранении совпадает с наибольшим разрушением витамина А. Однако перекиси по своей лабильности не могут служить показателем сохранности витамина А в рыбьих жирах, находящихся на хранении.
9. Снижение иодных чисел рыбьего жира при хранении прямо пропорционально времени хранения и зависит от температуры хранения и степени освещения.

10. Лучшая сохранность витамина А в рыбьих жирах, находящихся на хранении при разной температуре (25, 15 и -2°), наблюдается при хранении в отсутствие света, а также в склянках из коричневого стекла.

11. Стойкость витамина А при хранении жира, полученного методом мягкого щелочного гидролиза, не отличается от стойкости витамина А жира, полученного вытопкой, так как жир, полученный методом холодного прессования, при длительном хранении изменяется так же, как и жир, полученный методом щелочного гидролиза.

12. Добавление к жиру в качестве антиокислителя 0,05 и 0,1% α -токоферола обеспечивает лучшую сохранность витамина А в рыбьих жирах. Разрушение витамина А в жире при добавлении 0,1% α -токоферола составляет за семь месяцев 27,6% против 65,3% в контрольном образце.

13. Аскорбиновая кислота в комбинации с α -токоферолом не создает более сильного антиокислительного действия для рыбьих жиров, чем только α -токоферол.

14. Добавление к тресковому витаминизированному жиру хлопкового, соевого и кукурузного масел, содержащих витамин Е (антиокислитель жиров), повышает устойчивость витамина А по сравнению с контрольным образцом.

15. Жиры с высоким содержанием витамина А более быстро теряют свою витаминную активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букин В. Н., Витамины, 1941.
2. Кудряшов Б. А., Биологические основы о витаминах, 1948.
3. Девятнин В. А., Витамины, 1948.
4. Лаговская Е. А., Изменение витаминности рыбьего жира в зависимости от условий его хранения, Изв. ТИНРО, 1947.
5. Бунятян Г. Х. и Камалян Г. В., Действие коламина и аскорбиновой кислоты на самоокисление жиров и витамина А, «Биохимия», т. 13, вып. 2, 1948, стр. 109.
6. Измайлов Н. А., Определение температурных коэффициентов разрушения витамина С в жидких препаратах, как метод оценки их устойчивости при хранении, Биохимия, т. 10, вып. 3, 1945.
7. Козин Н. И., Химия и товароведение пищевых жиров, 1949, ГОСТ, 3880—47
8. Захарова и Девятнин В. Д., Метод определения витамина Е. Доклад на 3-й Всесоюзной конференции по витаминам. Тезисы, изд. Академии наук СССР, 1944
9. А. А. Зиновьев, Химия жиров, 1939.

ИЗЫСКАНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА ВИТАМИНА А

*Кандидат технических наук Р. Р. Переплетчик
и кандидат технических наук Р. Я. Файнгерш*

Лаборатория витаминов ВНИРО

Работы по получению концентратов витамина А из тощей, но богатой витамином печени рыб впервые в Советском Союзе проводились В. А. Розановой во ВНИВИ (2).

Метод Розановой был положен в основу проектирования полузаводской установки для получения концентратов витамина А. Проверка и уточнение технологических показателей этого метода проводилась во ВНИРО проф. В. В. Колчевым и сотрудниками (1).

Однако установка не была построена, вследствие применения в схеме Розановой в качестве растворителя серного эфира — очень опасного в условиях производства из-за своей горючести.

В настоящее время получение концентрата витамина А из тощей, но богатой витамином печени (как, например, печень кита) производится по методу мягкого щелочного гидролиза, разработанному в Советском Союзе лауреатами Сталинской премии: Лагуновым и Букиным. Несмотря на ряд положительных сторон этого метода, в данном случае затрачиваются большие количества жира и одновременно снижается содержание витамина А в концентрате, ввиду разбавления его жиром. Содержание витамина А в получаемом концентрате равно 6000—20 000 инт. ед. на 1 г.

Учитывая растущую потребность ряда отраслей народного хозяйства в высококонцентрированных препаратах витамина А, а также неуклонное развитие китобойного промысла на Дальнем Востоке и в Антарктике, мы поставили своей задачей разработать технологическую схему получения концентрата витамина А из тощей, но богатой витамином А печени морских млекопитающих: кита и дельфина.

Сырьем в настоящей работе служила соленая печень кита и дельфина, хранившаяся в течение довольно продолжительного времени (около 6—8 месяцев). Характеристика сырья приводится в табл. 1.

Таблица 1

	Влага (в %)	Жир (в %) от — до	Поваренная соль (в %)	Содержание витамина в инт. ед. на 1 г печени (от — до)
Печень дельфина черноморского (со- леная)	55	5—7	18	100—500
Печень кита (соленая)	50	4,5—8	19	3000—8500

Мы получали концентрат двумя методами:

- 1) методом омыления печени,
- 2) методом экстракции жира растворителем непосредственно из печени.

Получение концентрата витамина А методом омыления печени

Сырьем служила соленая печень кита и дельфина черноморского. В результате предварительных опытов было установлено, что оптимальная соленость печени для омыления колеблется от 3 до 5%.

Соленую печень обязательно отмачивали до содержания в ней соли в количестве 3—5%.

Отмоченную печень измельчали дважды на мясорубке. Измельченную массу печени заливали концентрированным раствором калиевой щелочи и небольшим количеством спирта (разным в отдельных опытах). Смесь в колбе с обратным холодильником нагревали на кипящей водяной бане до температуры 85—90°. По окончании омыления (когда вся ткань печени растворяется) проводили экстракцию неомыляемых определенным объемом органического растворителя.

Экстракт тщательно отмывали от остатков щелочи до исчезновения щелочной реакции промывных вод на фенолфталеин. После сушки экстракта сернокислым натром отгоняли растворитель под вакуумом. Остатки влаги и растворителя удалялись в вакуумсушильном аппарате.

Опыты по получению концентрата витамина А из соленой печени дельфина не дали положительных результатов, полученный продукт обладал сравнительно невысокой витаминной активностью (до 10 000 инт. ед.), внешний вид его очень непривлекателен: темнокоричневая, почти черная, вязкая масса с твердыми включениями черного цвета, поэтому дальнейшие опыты с печенью дельфина были прекращены, и основная работа проводилась с китовой печенью.

В первую очередь перед авторами встала задача установить оптимальный режим омыления, а именно: время омыления и соотношение воды, щелочи и спирта к весу печени.

В табл. 2 представлены результаты опытов с китовой печенью, проведенных с различными режимами омыления.

Таблица 2

Результаты опытов с различными режимами омыления
(растворитель-дихлорэтан)

№ опыта	Содержание вит. А в инт. ед. в 1 г печени	Концентрат			Режим омыления
		выход (в % к весу печени)	содержание витамина А на 1 г концентрата (в инт. ед.)	выход витамина А (в %)	
12	3130	0,58	291,600	54,0	15% КОН 100% воды 15% спирта 3 часа
13	2400	0,42	372,000	64,5	
15	3130	0,58	330,000	61,2	20% КОН 100% воды 10% спирта 3 часа
16	3100	0,47	467,300	70,0	
18	3130	0,70	269,500	70,0	30% КОН 100% воды Без спирта 3 часа
20	3860	0,57	369,800	52,0	
21	1740	0,63	228,200	83,0	30% КОН 15% спирта 100% воды 3 часа
22	2200	0,49	346,000	76,4	
23	2350	0,64	323,200	88,1	

Как видно из этой таблицы, лучшие результаты были получены в опытах 21—23, при продолжительности омыления 3 часа. Однако сокращение количества щелочи до 20—15% дает вполне удовлетворительные результаты.

Вторым, не менее важным вопросом является выбор органического растворителя для извлечения неомыляемых. Было проверено четыре растворителя:

1. Дихлорэтан уд. вес 1,25, темп. кип. 84°
2. Бензин " 0,7 " 70—126°
3. Бензол " 0,87 " 110°
4. Толуол " 0,88 " 80°

В табл. 3 показаны опыты, проводившиеся с экстракцией неомыляемых веществ различными растворителями.

Таблица 3

Результаты опытов по экстракции гидролизатов различными растворителями

№ опыта	Содержание витамина А в печени (в инт. ед. на 1 г)	Наименование растворителей											
		дихлорэтан			бензин			толуол			бензол		
		% выхода	содержание витамина А в конц. (инт. ед. на 1 г)	потери витамина А (в %)	% выхода	содержание витамина А в конц. (инт. ед. на 1 г)	потери витамина А (в %)	% выхода	содержание витамина А в конц. (инт. ед. на 1 г)	потери витамина А (в %)	% выхода	содержание витамина А в конц. (инт. ед. на 1 г)	потери витамина А (в %)
27	3500	0,8	300 000	31,5	0,16	100 000	95,0	0,26	155 000	88,4	0,43	605 000	25,7
28	2500	0,56	268 000	40,0	0,08	300 000	90,5	—	—	—	—	—	—
29	3000	0,54	385 000	30,9	—	—	—	0,2	211 000	86,0	0,84	358 000	14,
30	1470	0,57	155 000	40,0	0,03	176 000	96,5	—	—	—	—	—	—

Примечание. Режим гидролиза во всех опытах был одинаковый — 30% КОН, 100% воды, 15% спирта. Продолжительность омыления 3 часа.

При рассмотрении табл. 3 видно, что концентрата получается больше при извлечении неомыляемых бензолом, в этом случае почти не образуется эмульсии, что значительно облегчает экстракцию.

Однако ввиду большой токсичности бензола, его нельзя рекомендовать для использования в производстве концентрата для пищевых и медицинских целей.

Применение бензина для экстракции гидролизатов не дало положительных результатов, выход витамина А — небольшой вследствие образования очень стойкой эмульсии, которую трудно разрушить.

Применение толуола в качестве растворителя привело к образованию стойких эмульсий и небольшому выходу витамина А.

Таким образом, лучшим растворителем в данных условиях является дихлорэтан, как по полноте извлечения неомыляемых веществ, так и по своим физическим свойствам и сравнительной безопасности в работе.

Концентрат витамина А, извлеченный дихлорэтаном из китовой печени, представляет собой красновато-желтую вязкую массу с желтовато-белыми твердыми включениями (повидимому, холестерина), хорошо растворяется в рыбьем жире.

Этот концентрат обладает очень высокой витаминной активностью, но чрезвычайно нестоек при хранении: так, на второй день после выделения в нем содержалась половина исходного количества витамина А.

Дихлорэтан широко распространен в маслобойно-экстракционной промышленности (3) и получает все большее распространение в производстве технического жира и кормовой муки в рыбной промышленности.

Однако при взаимодействии дихлорэтана с таким влажным материалом, как омыленная масса печени, которая содержит еще такой эмульгатор — как гидрофильное калиевое мыло, образуется довольно стойкая эмульсионная система. Для разрушения эмульсии необходимо проводить ряд дополнительных операций: многократное нагревание и отстаивание, добавление спирта и пр. Технологическая схема становится довольно трудоемкой, так как включает не менее 12 операций, и процесс получения концентрата длится около двух суток, что является основным недостатком этой схемы.

Получение жира с высоким содержанием витамина А из соленой печени при помощи дихлорэтана

Для облегчения извлечения жира с высоким содержанием витамина из тощей печени необходимо, в первую очередь, удалить из нее значительную часть влаги, затрудняющей проникновение растворителя в массу печени и ухудшающей экстракцию.

Известны следующие способы удаления влаги из печени, которые не дают значительных разрушений витамина А печени:

- 1) сушка печени под вакуумом,
- 2) смешивание измельченной печени с осушителем (прокаленным сернокислым или фосфорнокислым натром);
- 3) прессование измельченной печени.

Мы остановились на последнем способе, как наиболее простом, доступном и не оказывающим отрицательного влияния на содержание витамина А.

В основном опыты проводились с соленой печенью кита (см. табл. 1). Соленую печень, пропущенную два раза через мясорубку, нагревали в течение 30 минут, без добавления воды, до температуры 70—80° (на кипящей водяной бане). Это разваривание необходимо для того, чтобы прошла некоторая коагуляция белков печени, облегчающая выделение влаги.

Разваренную печень прессовали в салфетке на ручном лабораторном прессе до остаточной влажности около 30%. Отпрессованную массу так называемый «жом» разрыхляли до некрупных частиц размером примерно с просыаное зерно.

Из измельченного «жома» экстрагировали жир дихлорэтаном.

Первая экстракция проводилась по методу настаивания, т. е. «жом» заливали двойным объемом дихлорэтана и оставляли стоять 10—12 часов. В течение этого времени периодически производили перемешивание.

Первый экстракт, как правило, содержит наибольшее количество жира.

Вторая и третья экстракция производились с нагреванием до 85° в течение 20 минут (с обратным холодильником). После каждой экстракции мисцеллу отфильтровывали, причем фильтрование проходило легко и быстро. Из мисцеллы растворитель отгоняли под вакуумом.

Из полученного жира остатки влаги и растворителя удаляли в вакуумсушильном аппарате.

Весь описанный выше процесс получения жира из тощей печени можно представить в виде следующей технологической схемы:

1. Измельчение печени.
2. Разваривание печени.
3. Прессование (жидкость из-под пресса отбрасывается).

4. Разрыхление «жомов».
5. Первая экстракция (настаивание).
6. Вторая экстракция (настаивание с нагреванием).
- 6а. Третья экстракция (то же).
7. Фильтрация мисцеллы.
8. Отгонка растворителя из мисцеллы под вакуумом.
9. Вакуумная сушка жира.

Таким образом, вместо 12—13 операций при получении концентрата методом омыления, в настоящей схеме остается лишь 9 (иногда 10) операций, которые можно выполнить в течение суток.

Для контроля за ходом процесса на основных этапах работы производились анализы на содержание влаги, жира, поваренной соли и витамина А в сырье, отпрессованной массе — «жоме» и остатке после экстракции — «шроте».

Особое внимание уделялось содержанию влаги в «жоме», так как этот фактор очень влияет на полноту экстракции жира растворителем.

В табл. 4 представлены результаты опытов по экстракции жира из печени кита. Из этой таблицы видно, что выход жира по отношению к общему содержанию жира в сырье, полученному путем экстракции серным эфиром в аппарате Сокслета, колеблется от 47,5 до 73%, составляя в среднем 63%.

Наряду с этим, остаток жира в «шроте» равен в среднем 2,1%, колебания от 0,9 до 3,3% к весу «шрота», что указывает на достаточную полноту экстракции. Таким образом, потеря жира в «шроте» по отношению к общему количеству жира сравнительно не велика и находится в пределах от 4,1 до 22,0%, что составляет в среднем 13,4%¹ (см. табл. 4).

Данные по выходу витамина А показывают вполне удовлетворительную картину, так во многих опытах выход витамина А превышает 90% к количеству витамина, найденного в печени, составляя в среднем 86%.

Таблица 4

Результаты опытов по извлечению жира из соленой печени кита

№ опыта	Содержание жира в печени (в %)	Содержание жира в «шроте», в % к весу шрота	Выход жира		Содержание витамина А в инт. ед.		% выхода витамина А
			% к весу печени	% к исходному содержанию жира в печени	на 1 г печени	на 1 г жира печени	
54	6,9	3,2	5,1	73,9	3 900	55 400	70,0
55	9,3	3,2	5,0	53,8	8 500	91 600	94,5
56	8,1	0,9	4,1	50,6	8 300	101 800	95,4
57	9,9	3,8	5,6	56,5	5 800	58 800	90,1
59	8,6	12,2	5,1	59,9	5 900	69 100	94,8
60	6,7	1,6	4,9	73,1	4 300	64 600	90,2
61	9,7	0,9	7,0	71,8	7 300	125 000	73,8
62	7,2	2,2	4,8	66,6	3 900	47 000	81,2

Примечание. В опытах № 54, 55, 56 жир из печени экстрагировался дважды: 1 — настаивание, 2 — настаивание при нагревании. В опытах 57—62 жир из печени экстрагировался 3 раза: 1 — настаивание, 2 и 3 — настаивание при нагревании.

¹ При вычислении потерь жира в «шроте» мы учитывали общее количество «шрота», которое составляло в среднем около 30% к весу исходного сырья.

Содержание витамина А в жире, извлеченном из китовой печени, колебалось от 80 000 до 199 000 инт. ед. на 1 г жира.

Однако получаемый жир, наряду с высокой витаминной активностью, имел темнокоричневый цвет, неприятный запах, повышенную вязкость и очень высокое кислотное число (60—70 мг КОН на 1 г жира), обусловленное, в первую очередь, низким качеством сырья, длительно хранившегося в неблагоприятных условиях.

Для проверки влияния качества сырья на качество получаемого жира были поставлены опыты по извлечению жира из печени при наиболее благоприятных условиях — без нагревания, многократным настаиванием серным эфиром, — в результате чего был получен жир с кислотным числом выше 50 мг КОН на 1 г жира.

Жир, извлеченный экстракцией из соленой китовой печени, требует очистки, в первую очередь нейтрализации.

Выводы

1. Печень кита, содержащая небольшое количество жира, очень богатого витамином А, может служить сырьем как для получения концентрата витамина А методом омыления, так и для извлечения жира с высоким содержанием витамина А.

2. Оптимальный режим омыления соленой китовой печени следующий:

Отмочка печени до 3—5%-ного содержания поваренной соли (продолжительность омыления 3—4 часа, при температуре 85—90°).

Количество	КОН	20-30 %	к	весу	печени
"	воды	100 %	"	"	"
"	спирта	15%	"	"	"

3. Дихлорэтан является лучшим из проверенных нами растворителей (бензин, бензол, толуол, дихлорэтан) как по своим физическим свойствам, так и по полноте извлечения неомыляемых.

4. В процессе экстракции дихлорэтаном неомыляемых после щелочного гидролиза образуются устойчивые трудно разрушающиеся эмульсии, в результате чего технологическая схема получения концентрата витамина А становится сложной и трудоемкой.

5. Извлечение жира с высоким содержанием витамина А из соленой китовой печени дихлорэтаном без отмочки и омыления является простым и доступным способом получения концентрированных препаратов этого витамина.

6. Жир, извлеченный дихлорэтаном из соленой китовой печени, наряду с высокой витаминной активностью (до 200 000 инт. ед. на 1 г) имеет темную окраску и высокое кислотное число. Потери жира составляют в среднем около 27%, потери витамина А около 10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колчев В. В., Кроль М. А. и Черноморская Ф. Я., Установление и уточнение технологических показателей полуопытной установки для получения витаминных концентратов из печени частиковых. (Фонды ВНИРО), 1940.

2. Розанова В. А., Получение концентрата витамина А из печени рыб. Сборник «Витамины в теории и практике», Пищепромиздат, 1940.

3. Чернухин М. А., Применение дихлорэтана в масложирной промышленности, Сборник «Пищевая промышленность СССР», 1946.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИТАМИНА D₃ В РЫБЬИХ ЖИРАХ

Канд. техн. наук Р. Я. Файнгерш
Лаборатория витаминов ВНИРО

ВВЕДЕНИЕ

Определение витамина D₃ в жирах печени рыб производится длительным и трудоемким биологическим методом. По этой причине жиры печени большинства рыб и морских млекопитающих СССР мало изучены на содержание витамина D₃*, что задерживает изыскание источников сырья для производства этого витамина. Кроме того, отсутствие данных о содержании витамина D₃ в рыбьих жирах препятствует их правильному использованию в качестве медицинских жиров. Например, при приготовлении медицинского жира к натуральному фильтрованному жиру добавляют по расчету концентрат витамина D₂ (облученного эргостерола), при этом, как правило, не учитывается первоначальное содержание витамина D₃ в рыбьем жире.

В настоящее время термин «витамин D» имеет собирательное значение, так как охватывает все наиболее важные антирахитические вещества, разные по своему химическому строению. Относительно полно исследовано лишь около 10 витаминов D (6).

В животном мире наиболее распространен витамин D₃, предшественником которого является животный стерол — дегидрохолестерол, превращающийся после облучения в витамин D₃.

Наиболее богатым естественным источником витамина D₃ являются жиры печени рыб.

Антирахитическая активность витамина D₃ гораздо выше по сравнению с витамином D₂ (облученным эргостеролом).

Стероиды — это провитамины D, приобретающие антирахитическую активность при ультрафиолетовом облучении.

В печени рыб в значительных количествах встречается холестерол, который входит в состав неомыляемых веществ печеночного жира. Данные по содержанию холестерола в некоторых рыбьих жирах приводятся в табл. 1.

Холестерол растворим в горячем спирте, а на холоду выпадает в осадок. Этим свойством холестерола пользуются для отделения его от других составных частей неомыляемых веществ.

Классической реакцией для осаждения холестерола является реакция с дигитонином, которой пользуются для количественного отделения

* В 1949 г. витаминной лабораторией ВНИРО совместно с Институтом биохимии им. А. Н. Баха Академии наук СССР начаты работы по систематическому изучению отечественных рыбьих жиров на содержание витамина D₃.

Таблица 1

Содержание холестерина в некоторых рыбьих жирах

Наименование жира	Содержание холестерола в жире (в %)	Содержание холестерола в неомыляемых веществах (в %)
Печеночный жир тихоокеанской колючей акулы	3,0	—
Жир сардины (пильчарда)	6,0	—
Печеночный жир трески	0,3 (средн.)	до 50
Печеночный жир щуки и карпа	от 0,5 до 0,9	—
Головной жир кашалота	0,2	—
Печеночный жир китовой акулы	от 4,0 до 22,0	—

холестерола (4). (Дигитонин — гликозид очень сложной природы, принадлежащий к группе сапонинов).

Необходимо отметить, что опыты по разработке методики определения витамина D в рыбьих жирах были впервые начаты в 1939 г. М. А. Гудлетом и сотрудниками (1, 5) во Всесоюзном научно-исследовательском витаминном институте (ВНИВИ). Однако положительных результатов не получено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основная трудность химического определения витамина D₃ в рыбьих жирах заключается в отсутствии специфической цветной реакции только для витамина D₃. Наиболее изученной и распространенной реакцией на витамин D₃ до сих пор остается реакция с треххлористой сурьмой¹, дающая с витамином D₃ желтовато-розовое, а с витамином A синее окрашивание. Цветная реакция с витамином A обладает гораздо большей интенсивностью, по сравнению с реакцией протекающей с эквивалентным количеством витамина D₃, учитывая еще то, что в рыбьих жирах обычно содержится значительно больше витамина A, чем витамина D₃. Образующаяся при реакции с витамином A интенсивно синяя окраска мешает колориметрическому определению витамина D₃. Для разделения этих витаминов мы использовали метод хроматографической адсорбции, открытый и разработанный русским ученым, проф. М. С. Цвтом еще в 1903—1906 гг. (7).

Идея метода очень проста, несложна и техника анализа; исследуемый раствор, представляющий собой смесь различных компонентов, пропускается через столбик адсорбента (хроматографическую колонку). Проходя через хроматографическую колонку, составные части смеси разделяются и располагаются отдельными горизонтальными слоями («зонами»), причем вещество с большей способностью адсорбироваться занимает верхнюю часть колонки, менее адсорбирующееся вещество располагается вслед за ним и т. д. Чем меньше адсорбционная способность вещества, тем ниже оно располагается в столбике адсорбента. Выделение веществ, адсорбированных на хроматографической колонке, произ-

¹ Рекомендуемые различными авторами цветные реакции на витамин D с ди-хлоргидрин-глицерином, раствором брома в хлороформе не дали положительных результатов.

водится при помощи смывания их растворителями или непосредственным разрезанием колонки по различно окрашенным зонам.

Применяемые нами хроматографические колонки представляют собой две стеклянные трубочки разного диаметра. К суженному концу широкой трубочки припаивается более узкая. В трубочку большего диаметра вкладывается ватный тампон, который закрывает узкую часть трубки, во избежание просыпания адсорбента.

Колонку вставляют узким концом через пробку в колбу для отсасывания, присоединенную к водоструйному насосу, отрегулированному так, чтобы в колбе образовалось небольшое разрежение.

В хроматографическом анализе очень большое значение имеет подготовка адсорбентов, так как адсорбирующая способность зависит не только от химического строения, но и от способа приготовления, размера частичек (степени измельчения) и влажности адсорбента. При хроматографировании, как правило, применяются стандартизованные адсорбенты с определенной степенью влажности и величиной частиц. Стандартизованных адсорбентов мы не имели в своем распоряжении, поэтому подготовка их производилась в процессе работы.

Разделение витаминов А и D₃ на хроматографической колонке осложняется тем, что оба витамина бесцветные, неокрашенные вещества, и для того, чтобы обнаружить зоны их расположения на адсорбенте, необходимо проводить еще ряд дополнительных операций.

Получить резко окрашенные стойкие продукты реакции этих витаминов с какими-нибудь веществами почти не удается. Чтобы обнаружить границу между зонами адсорбции витаминов А и D₃, был применен метод «цветного индикатора».

Метод «цветного индикатора»

В качестве «цветного индикатора» применяли краситель Судан III, адсорбирующийся на окиси алюминия в виде красного кольца, причем зона его адсорбции непосредственно примыкает к зоне адсорбции бесцветного витамина D₃.

Необходимо отметить, что витамин А лучше адсорбируется, чем витамин D₃, т. е. располагается выше в адсорбционной колонке. Это объясняется, повидимому, большим количеством сопряженных двойных связей в молекуле витамина А, по сравнению с витамином D.

Первым этапом работы была проверка адсорбционной способности в отношении витаминов А и D₃ и красителя Судана III следующих адсорбентов:

1. Окись магния, подсушенная при 105—110°.
2. Окись алюминия, прокаленная при 500—600° С.
3. Окись алюминия, подсушенная при 105—110° С.
4. Bentonit.

Проверку адсорбентов вначале производили на «искусственных смесях», т. е. смесях концентратов витамина А и витамина D₂¹. Перед адсорбцией концентраты витаминов подвергались омылению по стандартному способу.

Омыление необходимо проводить по двум причинам: во-первых, следует разрушить жир, который понижает активность адсорбента и дает дополнительную окраску с цветным индикатором — Судан III; во-вторых, витамин А при омылении переходит в форму спирта, обладающую большей адсорбционной способностью, благодаря наличию в ней гидроксильной группы.

¹ Физические и химические свойства витаминов D₂ и D₃ считают одинаковыми.

Неомыляемые вещества извлекали серным эфиром. Эфирный экстракт промывали водой и высушивали сернокислым натром, фильтровали и удаляли эфир на водяной бане. Остаток неомыляемых веществ растворяли в легком бензине (темп. кипения до 80°).

Попытки извлекать неомыляемые из гидролизата непосредственно легким бензином не дали положительных результатов, так как при этом происходило образование довольно стойкой эмульсии, что приводило к большим потерям витамина.

Было испытано несколько растворителей и несколько вариантов смесей растворителей. Наиболее подходящим растворителем для неомыляемых веществ оказался чистый легкий бензин (темп. кип. до 80°). Наиболее подходящим растворителем для красителя Судан III оказалась смесь бензола с легким бензином (в соотношении 1 : 4).

При наполнении колонки необходимо соблюдать следующее правило: колонка должна быть чистой и совершенно сухой. В нижнюю часть вкладывают ватный тампон и затем небольшими порциями насыпают адсорбент.

Уплотнение колонки производилось равномерными и короткими ударами деревянного пестика. Когда колонка наполнена адсорбентом примерно до $\frac{4}{5}$ длины, сверху кладут кусочек ваты, смоченной растворителем, пускают водоструйный насос и приливают по каплям растворитель.

Верхние слои адсорбента при этом равномерно и медленно пропитываются растворителем и при дальнейшем приливании его не отслаиваются. Столбик адсорбента должен быть покрыт жидкостью, иначе он может сморщиться и дать изломы и трещины.

После смачивания через колонку пропускают смесь витаминов и Судан III, а затем производят «проявление», т. е. приливание довольно значительного количества растворителя, что приводит к расширению зон адсорбции.

Размер колонок следующий (в см):

Диаметр широкой части	1,2
Длина	7,0
Диаметр узкой части	0,8
Длина узкой части	8,0

Выделение веществ, адсорбированных на колонке, производилось путем смывания (элюции) другим растворителем, смывная (элюирующая) способность которого больше, чем у легкого бензина. В качестве такого растворителя применяли хлороформ. Содержание витамина А определялось в фильтрате после «проявления», в фильтрате после смывания хлороформом и в адсорбенте после смывания.

Качественная реакция на витамин D₂ проводилась на этих же этапах.

Проверка вышеуказанных адсорбентов показала, что:

1) окись магния обладает очень низкой адсорбирующей способностью по отношению к витаминам А и D₂, растворенным в легком бензине. Краситель Судан III совершенно не удерживается окисью магния;

2) прокаленная окись алюминия плохо адсорбирует витамин А, который смывается при «проявлении» легким бензином;

3) подсушенная при 105—110° окись алюминия адсорбирует витамин А и удовлетворительно адсорбирует краситель Судан III.

Однако витамин D₂ полностью не удерживается подсушенной окисью алюминия после «проявления» и частично переходит в фильтрат;

4) немногочисленные опыты с бентонитом показали, что бентонит, адсорбируя Судан III, одновременно дает яркосинее окрашивание с витамином А (вверху располагается широкая, без извилин, зона витамина А синего цвета, под ней светлокрасная каемка Судан III).

Испытание адсорбента-асканита

Асканит (аскангель) — глиноподобная порода, разновидность бентонитовых глин, залегает в Грузии близ селения Аскани и представляет собой в измельченном виде порошок темносерого цвета.

По нашему мнению, асканит не является подходящим адсорбентом для разделения витаминов А и D₃ в рыбьем жире, ввиду темной окраски асканита, на которой очень трудно различить синее окрашивание зоны адсорбированного витамина А, особенно при сравнительно небольшом содержании последнего в натуральных рыбьих жирах.

Необходимо отметить, что после промывки растворителями высушенный асканит становится гораздо светлее, а растворители после промывки приобретают светложелтый цвет.

Однако при смачивании колонки растворителем промытый асканит снова темнеет.

Асканит обладает небольшой гидрофильностью, а следовательно, и невысокими коллоидными свойствами, что, повидимому, снижает его адсорбирующую способность.

Проведенные нами опыты использования асканита в качестве адсорбента не дали положительных результатов. Небольшая концентрация витамина А, не превышающая 1000 инт. ед. на 1 мл, давала настолько слабое окрашивание, что его не было заметно на темносером фоне колонки с адсорбентом.

Применение бентонита как адсорбента

Еще в 1947 г., работая с очень небольшими количествами бентонита, полученного из Минералогического музея Академии наук Союза ССР, мы обнаружили, что при пропускании бензинового раствора неомыляемой фракции рыбьего жира через хроматографическую колонку из бентонита появилась яркосиняя полоска, указывающая зону адсорбирования витамина А.

Таким образом, при работе с бентонитом отпадает необходимость в применении «цветного индикатора», так как бентонит, адсорбируя витамин А, дает с последним яркосинее окрашивание.

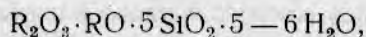
Это наблюдение нашло подтверждение в статье А. С. Вечера, опубликованной в журнале «Биохимия» в 1948 г. (3).

В настоящей статье автор даже предлагает использовать бентонит в качестве нового реактива на витамин А вместо треххлористой сурьмы.

Все основные опыты мы проводили с бентонитом огланлинского месторождения, добываемым близ ст. Джебел Ашхабадской ж. д.

Бентонит — глиноподобная порода, состоит в основном из минерала монтмориллонита, имеющего тонкую пластинчатую структуру¹.

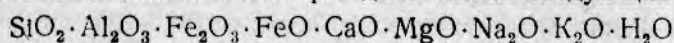
По своей химической природе бентонит представляет собой соединения типа:



где под R_2O_3 подразумевается Al_2O_3 или Fe_2O_3 , а под RO — MgO , CaO , FeO .

¹ Существует мнение, что монтмориллонит является большим многовалентным анионом, обладающим свойством связывать водородные ионы.

Бентонит огланлинского месторождения имеет следующий состав (3):



и является довольно чистым природным монтмориллонитом.

Огланлинский бентонит представляет собой мягкий, белый с кремовым оттенком минерал, легко раскалывающийся на куски с неровным раковистым изломом.

В настоящее время бентонитовые «глины» применяются в бумажном и мыловаренном производстве, а также при обработке кожи.

Главное применение огланлинский бентонит нашел в качестве формовочной земли для отливки сложных деталей. Кроме того, в последнее время бентонит употребляется в фармакологии, как составная часть таблеток «Бентоксил» для лечения желудочных болезней.

Для использования в качестве адсорбента бентонит измельчали в ступке и просеивали через сито с диаметром ячеек 1 мм.

Обрабатывали бентонит, так же как рекомендует Вечер, соляной кислотой с последующей промывкой водой (3).

Однако применяемый нами бентонит, повидимому, обладает высокими коллоидными свойствами, так как при действии воды очень сильно набухает, образуя студнеобразную аморфную массу, не поддающуюся фильтрованию ни на обычном фильтре, ни с отсасыванием на Бюхнеровой воронке.

Бентонит, обработанный соляной кислотой, но не промытый, после высушивания приобретал яркожелтый («канареечный») цвет и почти не давал синего окрашивания с витамином А. Поэтому в дальнейшем мы не обрабатывали бентонит кислотой.

Что касается высушивания бентонита, то нами были испытаны различные варианты времени и температуры сушки (см. табл. 2).

Таблица 2

Отделение витамина А от витамина D₂ хроматографической адсорбцией на бентоните (растворитель-хлороформ)

Смесь концентратов витаминов А и D ₂ № пробы	Обработка бентонита	Внесено на колонку		Обнаружено в фильтрате		
		витамина А (в инт. ед.)	витамина D ₂ (в инт. ед.)	витамина А (в инт. ед.)	витамина А (в %)	витамина D ₂ (качественная реакция)
№ 1	Неподсушенный	2750	4350	550	20	Положительная
№ 2	То же	2650	4750	610	25	То же
№ 3	"	3150	5430	660	21	"
№ 4	Подсушенный при 160° 1 час	8100	5000	Не обнаруж.	—	Отрицат.
№ 5	Подсушенный при 140° 2 часа	500	7250	" "	—	Положит.
№ 6	Подсушенный при 120° 1,5 часа	4250	5250	" "	—	"
№ 7	Подсушенный при 120° 1 час	5100	4500	" "	—	"

Как видно из табл. 2, неподсушенный бентонит плохо удерживает витамин А: так, при проявлении колонки 80—100 мл хлороформа в фильтрат переходит около 20% витамина А.

Подсушивание бентонита при 160° увеличивает его адсорбирующую способность — при проявлении хлороформом (80—100 мл) на колонке удерживается не только витамин А, но и витамин D₂.

Лучше всего подсушивать бентонит при температуре 120°.

Мы применяли колонки из обычного стекла следующих размеров (в см):

Диаметр широкой части	1,5
Высота " "	20,0
Диаметр узкой части	0,8
Высота " "	8

Бентонит не требует уплотнения, подобно окиси алюминия, окиси магния и другим распространенным адсорбентам. При осторожном насыпании и легком поворачивании колонки бентонит образует ровную поверхность, не дающую трещин и отслаивания. Благодаря большой дисперсности бентонита он заполняет легко и равномерно колонку.

Применение в качестве растворителя эфирнохлороформенной смеси (90% эфира и 10% хлороформа по объему) в нашей работе не дало удовлетворительных результатов, так как смесь обладала значительной элюирующей способностью. Очевидно серный эфир является довольно сильным «смывателем», даже по отношению к такому активному адсорбенту, как бентонит.

Применение легкого бензина (темпл. кип. до 80°) усложнено тем, что полное удаление бензина требует повышенной температуры, отрицательно влияющей на витамин D₃. Остатки бензина в неомыляемых веществах причиняют неудобство при колориметрировании, так как приводят к помутнению хлороформенного раствора.

Наилучшим растворителем, на основании проведенных опытов, можно считать хлороформ, он хорошо смывает витамин D₃ и часть стеролов, оставляя на бентонитовой колонке яркосинюю зону витамина А, которая равномерно передвигается вниз в результате «проявления», т. е. промывания колонки определенным количеством хлороформа.

Перед хроматографированием жир обязательно омыляли. Несколько опытов было проведено с жирами без предварительного омыления. В этом случае под яркосиней полоской, указывающей зону адсорбции витамина А, образовалась широкая фиолетовая полоса, повидимому, в результате адсорбции неомыленного жира. Эта полоса не давала возможности четко определить нижнюю границу синей зоны адсорбированного витамина А.

При пропускании неомыляемой фракции через колонку с бентонитом образования этой фиолетовой полоски не наблюдалось.

Надо отметить, что появление фиолетового окрашивания на бентоните является довольно чувствительным показателем присутствия неомыленного жира.

Фильтрат после хроматографирования выпаривают до определенного объема и в нем колориметрически определяют содержание витамина D₃ по интенсивности цветной реакции с треххлористой сурьмой.

Испытания проводились электрофотоколориметром.

Выбор светофильтра

При фотоколориметрических измерениях очень важно применять соответствующий светофильтр.

В результате реакции витамина D₃ с треххлористой сурьмой в присутствии хлористого ацетила получается желтовато-розовое окрашивание, имеющее максимум светового поглощения при длине волны около

500 м μ . Как правило, выбирают светофильтр, спектральная пропускная способность которого противоположна пропускной способности измеряемого раствора, т. е. фильтр должен пропускать больше всего света, именно, при той длине волны, при которой измеряемый раствор поглощает максимум света.

Таким образом, для реакции с треххлористой сурьмой необходимо применять светофильтр, имеющий максимум пропускания около 500 м μ .

В приборе имеется стеклянный светофильтр № 54 зеленого цвета, спектральные пределы пропускной способности которого колеблются от 500 до 570 м μ , а максимум пропускной способности указывается равным 540 м μ .

Мы произвели измерение максимума пропускной способности зеленого светофильтра на спектрофотометре Бекмана с вольфрамовой лампой в качестве источника света (см. табл. 3).

Таблица 3

Результаты измерений максимума пропускной способности зеленого светофильтра № 54 на спектрофотометре Бекмана

Длина волны (в м μ)	% пропускной способности светофильтра	Длина волны (в м μ)	% пропускной способности светофильтра	Длина волны (в м μ)	% пропускной способности светофильтра	Длина волны (в м μ)	% пропускной способности светофильтра
500	4,5	520	9,5	536	8,5	565	1,8
504	4,5	522	10,0	538	8,3	570	1,5
506	5,0	524	10,0	540	8,0	—	—
510	6,3	526	10,0	542	6,5	—	—
512	7,0	528	10,0	545	5,5	—	—
514	8,0	530	9,5	547	4,8	—	—
516	8,5	532	9,5	550	4,5	—	—
518	9,0	534	9,0	555	3,0	—	—
				560	2,5		

На основании данных табл. 3 построена кривая максимума пропускной способности (рис. 1). Из этой кривой видно, что максимум пропускной способности этого светофильтра (10%) находится в пределах длины волны между 520 и 530 м μ .

Отсчеты на электрофотоколориметре

Шкала на приборе имеет логарифмическую калибровку и поэтому, в большинстве случаев, отсчеты на данной шкале прямо пропорциональны оптической плотности окрашенного вещества (оптическая плотность пропорциональна концентрации вещества).

При наличии окрашенного стандарта, соответствующего определенной концентрации испытуемого вещества, расчеты концентрации на этом электрофотоколориметре становятся такими же простыми, как и на обыч-

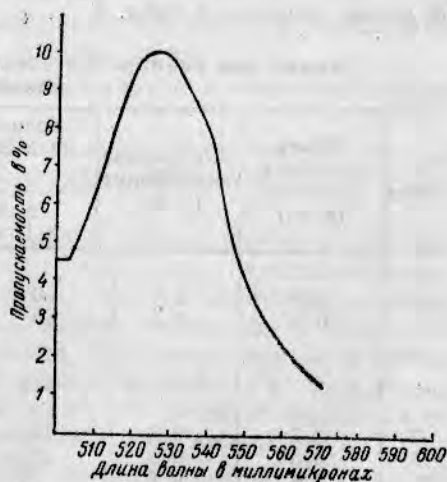


Рис. 1

ном визуальном колориметре, т. е. отсчеты на шкале прямо пропорциональны концентрации.

Чтобы проверить правильность этого положения, был проведен ряд опытов. Результаты опытов показали, что пропорциональность отсчетов концентрации верна лишь в определенных пределах, т. е. не ниже 20 и не выше 300 делений шкалы.

Ввиду того что окраска витамина D_3 с треххлористой сурьмой очень нестойкая и быстро изменяется во времени, возникает необходимость откалибровать прибор таким образом, чтобы отсчеты соответствовали определенным концентрациям витамина D_3 .

Калибровка проводилась по двум эталонам:

1) Эталон, изготовленный Государственной контрольной витаминной станцией Академии медицинских наук Союза ССР, представляет собой раствор облученного эргостерола (витамина D_2) в подсолнечном масле, активность которого равна 10 000 инт. ед. в 1 мл (согласно биологической проверке). Эта калибровка не дала удовлетворительных результатов.

2) Раствор чистого кальциферола (витамина D_2) в хлороформе (1 г. кальциферола содержит 40 000 инт. ед. витамина D_2).

Калибровка электрофотоколориметра по чистому кальциферолу

Исходный раствор кальциферола в хлороформе содержал 10 000 инт. ед., или 250 гамм витамина D_2 в 1 мл¹.

Для калибровки подготавливались растворы определенной, заранее известной концентрации (см. табл. 4). Эти разведения имели довольно широкий диапазон концентраций — от 100 до 2000 инт. ед. на 1 мл.

При калибровке, как и в дальнейшей работе, установка на нуль производилась не по раствору чистого хлороформа, а по раствору реактива — треххлористой сурьмы в хлороформе, так как раствор $SbCl_3$ по своей прозрачности несколько отличается от хлороформа.

Растворы готовили непосредственно в колориметрических пробирках.

К 1 мл раствора добавляли 5 мл свежеприготовленного насыщенного раствора треххлористой сурьмы и три капли хлористого ацетила. Нарастание окраски проходило постепенно. По прошествии четырех минут интенсивность окраски измеряли на электрофотоколориметре и отсчеты на шкале вносили в табл. 4.

Таблица 4

Данные для калибровки электрофотоколориметра по чистому кальциферолу

№ пробы	Объем исходного раствора (в мл)	Добавление хлороформа (в мл)	Концентрация витамина D в измеряемой пробе		Показания прибора	Примечание
			гамм на 1 мл	инт. ед. на 1 мл		
1	0,2	0,8	50	2000	150	Проба 2 служила исходным раствором для дальнейших разведений
2	0,5	4,5	25	1000	93	
3	0,7	0,3	17,5	700	70	
4	0,5	0,5	12,5	500	52	
5	0,3	0,7	7,5	300	35	
6	0,2	0,8	5,0	200	21	
7	0,1	0,9	2,5	100	10	

¹ Гамма (микрограмм) витамина D_2 равняется 40 инт. ед.

При больших концентрациях — 2000 и 1000 инт. ед. на 1 мл — получалась желтовато-оранжевая со слабозолотым оттенком окраска; при более низких концентрациях получающаяся окраска имела розовый цвет.

Для построения калибровочной кривой на оси абсцисс откладывали концентрацию кальциферола в инт. ед. на 1 мл, а на оси ординат — показания электрофотоколориметра. Полученная калибровочная кривая (рис. 2) служила в дальнейшем для вычисления концентрации витамина D₃.

Для количественного определения витамина D₃ в натуральных рыбьих жирах использовалась часть жиров, заготовленных лабораторией витаминов ВНИРО для биологических испытаний на витамин D₃.

Удаление стеролов

На основании ряда предварительных опытов с рыбьим жиром, можно вывести заключение, что отделение витамина А на хроматографической колонке из бентонита проходит хорошо.

Однако в фильтрат переходят стеролы, дающие такую же цветную реакцию с треххлористой сурьмой, как и витамин D₃.

Стеролы (в основном холестерол) содержатся в значительном количестве в некоторых рыбьих жирах, и поэтому увеличивают результат колориметрических измерений в несколько раз.

Стеролы обладают свойством выпадать в осадок из раствора в метаноле при температуре минус 10—15°. Этим свойством мы воспользовались для отделения стеролов от витамина D₃.

Мы применяли метод «вымораживания» стеролов, т. е. охлаждения метанолового раствора неомыляемой фракции жира.

Вначале «вымораживание» производилось после хроматографической адсорбции.

Эти опыты не дали удовлетворительных результатов, полученные данные содержания витамина D₃ весьма завышены по сравнению с данными биологической проверки.

По нашему мнению, основной причиной ошибок является неполное удаление стеролов. Это можно объяснить, во-первых, недостаточно низкой температурой «вымораживания» (—8, —10°), во-вторых, недостаточной продолжительностью вымораживания (около 5—6 часов), и, в-третьих, слишком малой навеской жира. Так, например, если взятая навеска составляет 3—4 г, а стеролов в жире не более 1%, то в данной навеске количество стеролов настолько мало, что почти не поддается отделению и находится в растворе во взвешенном состоянии.

В дальнейшем мы увеличили время вымораживания и несколько снизили температуру.

Кроме того, упомянутая выше схема определения (вначале хроматографирование, затем вымораживание) связана с усложнением методики, введением дополнительных операций отгонки растворителя. Поэтому

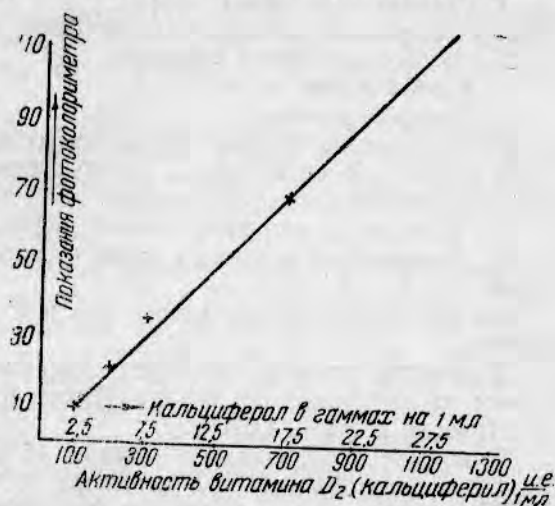


Рис. 2

в дальнейшем вымораживание стеролов проводилось непосредственно после выделения неомыляемых веществ и до хроматографирования.

Схему определения витамина D₃ можно представить так:

1. Омыление жира спиртовым раствором КОН (омыленная часть отбрасывается).

2. Экстракция неомыляемых веществ серным эфиром.

3. Удаление (отгонка) эфира.

4. Растворение неомыляемых веществ в метаноле.

5. «Вымораживание» стеролов.

6. Фильтрование на холоду.

7. Отгонка метанола.

8. Растворение остатка неомыляемых веществ в хлороформе.

9. Отделение витамина А. Пропускание хлороформенного раствора через хроматографическую колонку из бентонита.

10. Доведение хлороформенного раствора до определенного объема.

11. Проведение реакции с треххлористой сурьмой и хлористым ацетилом.

12. Измерение интенсивности цветной реакции на электрофотоколориметре.

В качестве примера приведем описание опыта № 43 с жиром, полученным из внутренностей сазана (Волго-Каспийский район).

Навеска жира — 4,676 г.

Омыление производили в течение 45 минут при температуре 85—90°, 50 мл спиртового 0,5 N раствора КОН.

Все операции для получения неомыляемой фракции проводили по стандартной методике.

Неомыляемую фракцию растворили в 60 мл метанола, причем неомыляемые вещества растворялись в метаноле плохо. Для того, чтобы добиться полного растворения, раствор нагревали около 30 минут при температуре 40—50° (на водяной бане) с обратным холодильником, во избежание улетучивания метанола. Затем раствор помещали на 16 часов в холодильник при температуре минус 15°. Появился очень незначительный осадок, в виде легких хлопьев. Фильтрование осадка проводилось при той же температуре через складчатый бумажный фильтр¹, осадок два раза промывали охлажденным до той же температуры метанолом.

Из фильтрата отгоняли метиловый спирт, а остаток растворяли в 20 мл хлороформа.

Подготавливали хроматографическую колонку из подсушенного бентонита и смачивали 10 мл хлороформа. Раствор неомыляемых веществ в хлороформе пропускали через колонку и промывали 80 мл хлороформа.

Из фильтрата удаляли хлороформ (отгонкой) до объема 10 мл.

К 1 мл полученного хлороформенного раствора добавляли 5 мл SbCl₃ и три капли хлористого ацетила. Получалось желтовато-розовое окрашивание, интенсивность которого увеличивалась в течение некоторого времени. Через четыре минуты интенсивность окраски измеряли на электрофотоколориметре со светофильтром № 54. Нуль прибора устанавливали по раствору треххлористой сурьмы в хлороформе.

Из двух параллельных отсчетов брали среднее (если разница между отсчетами превышала 5, проводился третий опыт):

Отсчет 1-й	30	Среднее
	26	
		28

Показание электрофотоколориметра 28 по калибровочной кривой (рис. 2) соответствует 250 инт. ед. на 1 мл хлороформенного раствора.

¹ Фильтры и посуда примерно за один час до фильтрования помещали в холодильник, чтобы охладить их до нужной температуры.

Содержание витамина D₃ на 1 мл жира с учетом разбавления и навески можно рассчитать следующим образом:

$$x = \frac{250 \cdot 10}{4,676} = 535 \text{ инт. ед. на 1 мл жира.}$$

Согласно данным биологических опытов, содержание витамина D₃ в жире из внутренностей сазана равняется 300 инт. ед. на 1 мл жира.

Величина навесок жира во всех предыдущих опытах была слишком мала (4—5 г) для того, чтобы иметь возможность отделить и количественно учесть стеролы.

В последующих опытах брали большие навески и на основных этапах определения проводили взвешивания. Схема определения была усложнена дополнительным (вторичным) вымораживанием и вторичным хроматографированием для удаления стеролов.

Приводим описание опыта № 51.

В качестве объекта исследования был взят тресковый витаминизированный жир (полученный из жирового цеха Мосрыбокомбината). Содержание витамина D₂ равняется 200 инт. ед. на 1 г. Навеска — 10 г жира.

Омыление проводили 80 мл спиртового раствора КОН (15 г КОН на 100 мл 90%-ного спирта) в течение двух часов на водяной бане при температуре 80—85° с периодическим перемешиванием.

После омыления гидролизат разбавляли двойным объемом воды и неомыляемые вещества экстрагировали серным эфиром: два раза по 250 мл и один раз 200 мл, эфирные вытяжки четыре раза промывали дистиллированной водой (порциями, по 300 мл) до исчезновения щелочной реакции промывных вод на фенолфталеин.

К эфирному экстракту добавляли прокаленный сернистый натр. После фильтрования эфир отгоняли, неомыляемые вещества подсушивали до постоянного веса при температуре 40—50°. Вес неомыляемых веществ 0,497 г, что составляет 0,77% к весу жира.

Неомыляемые вещества растворяли в 350 мл метанола химически чистого при нагревании на водяной бане до температуры 40—50° в течение 30 минут, с обратным холодильником. Метаноловый раствор неомыляемых переносили в холодильник и хранили 48 часов при температуре минус 8°. За час до начала фильтрования в холодильник была поставлена посуда, фильтры и метанол для промывки.

Стеролы выпали в очень небольшом количестве.

После отфильтрования осадок два-три раза промывали на фильтре охлажденным метанолом.

После отгонки метанола остался осадок неомыляемых веществ. Вес осадка после удаления стеролов 0,63 г. Удалено 0,08 г, что составляет около 10% к весу неомыляемых веществ.

Повидимому, температура в холодильнике не была достаточно низкой, и стеролы выпали в осадок неполностью.

Было проведено дополнительное, второе вымораживание. Остаток растворяли снова в 20 мл метанола и помещали на 10 часов в холодильник при температуре минус 10°.

Осадок отфильтровывали с последующим промыванием. Вес осадка — 0,62 г (лишь на 0,02 г отличается от осадка после первого вымораживания). Осадок растворяли в 50 мл хлороформа и пропускали через колонку, наполненную бентонитом, подсушенным в течение полтора часов при температуре 120°. Высота колонки 15 см. Образовалась яркосиняя зона с узкой фиолетовой полоской внизу (повидимому, омыление жира не прошло полностью).

При приливании 100 мл хлороформа синяя зона адсорбции витамина А расширилась и достигла почти основания колонки. Для повторного

хроматографирования приготовление колонки производили по так называемому «мокрому» способу: колонка загружается суспензией бентонита в хлороформе. После медленного отсасывания хлороформа бентонит ложится ровным слоем, образуя гладкую поверхность, без трещин и изломов.

Для приготовления колонки высотой около 15 см в 150 мл хлороформа суспендируется 25 г подсушенного бентонита; суспензия пропускается через колонку (пустую, заткнутую только ватным тампоном) при разрежении 15—20 см рт. ст.

Фильтрат после первого хроматографирования пропускали через колонку. На колонке не наблюдалось синего окрашивания, лишь появилась полоска стеролов, которая после промывания 50 мл хлороформа («проявления») постепенно сползала вниз, к основанию колонки.

Из фильтрата отгоняли хлороформ.

Вес осадка после двух хроматографирований 0,204 г, что составляет около 30% к весу неомыляемых веществ и 33% к весу осадка после удаления стеролов. Исходный раствор для колориметрирования получался растворением осадка в 10 мл хлороформа.

Для колориметрирования из исходного хлороформенного раствора взято 0,3 мл и добавлено 0,7 мл хлороформа. К 1 мл полученного раствора добавлено три капли хлористого ацетила и 5 мл насыщенного хлороформенного раствора треххлористой сурьмы. Появилось желтовато-розовое окрашивание, через четыре минуты окраска колориметрировалась на электрофотоколориметре.

Отсчет первый 50}	среднее 48,0
„ второй 46}	

Отсчет 48,0 по калибровочной кривой соответствует 430 инт. ед. на 1 мл данного раствора.

Учитывая разбавление и навеску, содержание витамина D₃ на 1 мл жира, можно вычислить так:

$$x = \frac{430 \times 33}{70} = 202 \text{ инт. ед. на 1 мл жира.}$$

Как видно из опыта 51, приведенная выше схема усложняется еще двумя дополнительными операциями: повторным вымораживанием стеролов и вторичным хроматографированием. Однако на основании нескольких опытов мы пришли к выводу, что повторное замораживание не обеспечивает полного удаления стеролов и в то же время усложняет и замедляет определение.

Второе хроматографирование иногда может быть полезно для отделения некоторых веществ (в основном стеролов), проникших в фильтрат после первого хроматографирования. К тому же второе хроматографирование «мокрым способом» проводится довольно быстро и длится не более получаса.

Из приведенных выше примеров видно, что соответствие между данными химического определения и результатами биологических испытаний еще не достигнуто.

Особенно ярко выражена разница в жирах из печени акул (полярной и катрана), так как эти жиры содержат значительное количество холестерина, который при вымораживании полностью не удаляется.

Холестерол полностью удаляется при осаждении дигитонином. Проведенные нами предварительные опыты с осаждением холестерина небольшим количеством дигитонина дали цифры, более близкие к результатам биологических испытаний.

Дигитонин в настоящее время нигде не производится, хотя исходным материалом для его получения является широко распространенная в СССР лекарственная трава красная наперстянка.

Выводы

1. Применение метода хроматографической адсорбции обеспечивает полное отделение витамина А, мешающего при химическом определении витамина D₃ в рыбьих жирах.

2. Лучшим из проверенных нами адсорбентов оказался бентонит оглантинского месторождения с размером частиц не более 1 мм, подсушенный перед анализом в течение 1 часа при температуре 120°.

3. В качестве растворителя рекомендуется применять чистый хлороформ.

4. Вымораживание стеролов не обеспечивает их полного удаления. Присутствие даже весьма малых количеств стеролов приводит к искажению результатов химического определения, давая значительно увеличенные цифры содержания витамина D₃ по сравнению с результатами биологических испытаний.

5. Предварительные опыты с осаждением стеролов, находящихся в рыбьих жирах, дигитонином показали, что в этом случае результаты химического определения витамина D₃ более близки к данным, получаемым при биологических испытаниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аронов Я. Г. и Гешелина Е. Н. О химическом определении витамина D в рыбьих жирах, «Витамины в теории и практике», Пищепромиздат, 1941.
2. Букин В. Н., Витамины, Пищепромиздат, 1941.
3. Вечер А. С., Цветная реакция при адсорбции на бентоните и способ определения витамина А, «Биохимия», т. 13, вып. 6, 1948.
4. Виндаус, Обзор работ по химии витамина D, «Успехи химии», т. 16, 1936, стр. 841.
5. Гудлет М. А., О химическом определении витамина D в рыбьих жирах, «Витамины в теории и практике», Пищепромиздат, 1941.
6. Кудряшов В. А., Биологические основы учения о витаминах, «Советская наука», 1948.
7. Цвет М. С., Хроматографический адсорбционный анализ (избранные работы), Изд. АН СССР, 1946.

ОБ АКТИВНОСТИ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ НЕКОТОРЫХ ПРОМЫСЛОВЫХ РЫБ

Канд. химич. наук З. П. Успенская

Лаборатория химического консервирования ВНИРО

В отечественной и иностранной литературе встречаются работы, в которых описывается получение чистых препаратов ферментов из внутренних органов рыб. Гольдштейн (1) характеризует протеазу мышечной ткани некоторых рыб и приводит результаты определения ее активности. В работах более поздних лет затрагивается вопрос влияния ферментов на процесс созревания соленой рыбы.

Замыслов и Савостьянов (2) изучали действие собственных ферментов рыбы при ее созревании в зависимости от различных факторов: температуры, концентрации соли, реакции среды и др. Ухтомская (3) при посоле и созревании рыбы испытывала действие вносимых извне ферментов, полученных преимущественно из органов теплокровных животных. Полученные ею результаты сходны с результатами созревания рыбы при посоле в промышленных условиях.

Созревание рыб (сельдевых) при посоле, по аналогии с созревaniem некоторых продуктов как животного, так и растительного происхождения, обычно объясняют действием содержащихся в них ферментов. Поэтому целью нашей работы — было определить наличие и активность некоторых ферментов, содержащихся в мышечной ткани и внутренних органах наиболее распространенных у нас промысловых рыб с тем, чтобы в дальнейшем выяснить роль этих ферментов в процессе созревания соленой рыбы.

Работа проводилась в двух направлениях: первое из них имело целью изучение протеролитических ферментов мышечной ткани рыбы; второе — получение из внутренних органов промысловых рыб препарата, содержащего протеолитические ферменты (трипазы) и испытание активности последних при посоле и созревании каспийской сельди.

На различных этапах хранения рыбы как свежей, так и соленой в ней происходят весьма разнообразные биохимические и бактериологические процессы, вызывающие глубокие изменения основных компонентов мышечной ткани. Наиболее существенные изменения мышечной ткани в основном происходят в белковой системе и протекают под влиянием ферментов. Ферменты, вызывающие расщепление белков, отличаются специфичностью действия и зависят от реакции среды (рН). В связи с этим их подразделяют на пептидазы, действующие на белок в кислой среде (рН = 2,8—3,3), трипазы, действующие на белок в щелочной среде (рН = 6,0—8,5), и катептические ферменты — в слабокислой среде (рН = 4,0—7,0).

Катептические ферменты в обычных условиях мало активны, но применение активаторов может создать условия для более энергичного их

действия, вызывающего расщепление белков мышечной ткани. В качестве активаторов для катептической группы ферментов используют различные вещества, среди них наиболее известны синильная кислота, сероводород, восстановленный глутатион и др.

Гольдштейн (1) изучал химическую природу катептических ферментов мышечной ткани и органов различных животных, а также применение активаторов. В наших лабораторных опытах, произведенных с мышечной тканью карпа и свежемороженой сельди, было установлено наличие и активность катептических ферментов и испытано действие на них сероводорода, как активатора.

Исследовались глицериновые экстракты из мышечной ткани карпа и сельди. Глицериновый экстракт служил для определения свободных карбоксильных групп по методу Вильштеттера и Вальдшмидта-Лейтца. Разница между контролем и опытом дает цифры, соответствующие концентрации (активности) фермента, выраженной в миллилитрах 0,02 N раствора NaOH.

Для активирования катепсина применялся сероводород в момент выделения, что осуществлялось при прибавлении к глицериновому экстракту 0,1 N Na₂S и эквивалентного количества 0,1 N HCl.

В качестве субстрата служил казеин с pH = 5,3 (8%-ный раствор в однонормальном растворе NaOH).

Таблица 1

Активность катепсина в экстрактах из мышечной ткани¹

Гидролиз в мл 0,02 N NaOH при pH = 5,3
Субстрат — казеин

Наименование рыб	Катепсин		$\frac{A \cdot H \cdot 100^2}{H \cdot K}$	Время опыта
	неактивированный	активированный		
1	2	3	4	5
Карп	2,00	3,10	155	Апрель
"	1,45	1,65	114	Май
"	6,20	7,70	108	Август
"	6,50	6,60	101	"
Сельдь свежемороженая	0,55	0,60	109	Июнь
(Caspialosa Volgensis (Berg)	0,76	0,84	110	"
"	1,17	1,08	92	"
"	1,33	1,44	108	"

Цифры, приведенные в табл. 1, дают представление о количестве катепсина в мышцах сельди и карпа, а также отношение названного фермента к активированию сероводородом. Как показывают полученные цифры, в мышцах названных рыб содержание катептических протеаз невелико и непостоянно. Сероводород, при одних и тех же условиях опыта, оказывает действие на катепсин экстрактов из мышечной ткани рыбы.

¹ Активность катепсина выражена в мл 0,02 N NaOH, соответствующих приросту карбоксильных групп, после действия фермента на казеин в определенных условиях.

² $\frac{A \cdot K \cdot 100}{H \cdot K}$ — $\frac{\text{Активированный катепсин} \cdot 100}{\text{Неактивированный катепсин}}$

Но это действие не всегда бывает положительным и постоянным. Сравнение результатов определения неактивированного и активированного катепсина мышечной ткани карпа и сельди в период лова (май—июнь) показывает, что содержание его выше у карпа.

Результаты, сходные с нашими, были получены Гольдштейном. Он исследовал катептические ферменты мышечной ткани и внутренних органов теплокровных животных и некоторых рыб и также изучал влияние активаторов на активность катепсина. Полученные им результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Активность катепсина в экстрактах из различных органов некоторых рыб
(по данным Гольдштейна)

Активность в мл 0,05 N КОН при pH = 4,0

Рыбы	Катепсин		$\frac{A \cdot K \cdot 100}{H \cdot K}$	Время опыта
	неактивированный	активированный		

Субстрат-желатина

Карп (печень)	1,57	1,50	95	Апрель
" "	0,80	1,30	162	Май
" "	1,72	1,63	95	Февраль
Карп (селезенка)	2,95	2,25	76	"
" "	2,53	2,15	85	"
Карп (почка)	1,64	1,64	100	"
" "	1,79	2,12	118	"

Субстрат-казеин, pH = 5,3

Карп (печень)	2,75	2,07	75	Май
Севрюга	0,98	0,64	65	Июнь
Зеленуха	0,30	1,48	—	
Скат	3,35	0,28	—	

Приведенные в табл. 2 данные наглядно подтверждают способность катептической протеиназы претерпевать изменения под влиянием различных факторов. Введение активатора (H_2S) извне оказывает на катептическую протеиназу в одних случаях положительное, в других — отрицательное действие, угнетая ее активность, или же совершенно не действует на нее.

Нами были проведены опыты по определению активности катептической протеиназы мышечной ткани сельди весеннего улова при ее посоле и созревании. Результаты опытов приведены в табл. 3. Приведенные цифры азота неосаждаемого трихлоруксусной кислотой (небелкового) и формолтитруемого (в % от общего азота) характеризуют действие катептической протеиназы при посоле и созревании сельди.

Как видно из табл. 3, для сельди, посоленной с внутренностями и без внутренностей, существенной разницы в изменениях указанных продуктов белкового распада не наблюдается. Это показывает, что ферменты внутренних органов сельди очень мало влияют на протеолиз мяса

Таблица 3

**Активность катептической протеиназы мышечной ткани сельди
при $pH = 6,0-6,2$**

Азот (в % от общего)	Рыба	Время взятия пробы (сутки)					
		1	20	30	70	100	140
Небелковый	Сельдь с внутренностями	13,43	14,73	15,30	19,23	21,00	22,50
Формолтитруемый . . .		3,06	4,00	3,70	4,50	6,20	8,30
Небелковый	Сельдь без внутренностей	13,24	14,50	14,88	18,41	19,26	20,45
Формолтитруемый . . .		3,01	3,86	3,72	4,63	5,92	6,10

сельди, возможно, вследствие того, что реакция среды ($pH = 6,0-6,2$) недостаточно благоприятна для проявления их активности. Накопление названных форм азота, в течение всего срока опыта, идет очень медленно и почти параллельно для обоих вариантов. Кроме того, по нашим наблюдениям (данные 1946 г.), триптические ферменты во внутренних органах сельди содержатся в очень незначительном количестве и отличаются слабой активностью. Все это говорит о том, что основная роль в гидролизе белка мышечной ткани сельди, при посоле и созревании последней, принадлежит катептической протеиназе.

Как известно, ткань рыбы является носителем трех видов протеолитических ферментов, имеющих свой оптимум при определенных значениях pH . Ферменты триптической группы, находящиеся во внутренних органах рыб, могут оказывать действие на белки рыбы.

В 1946 г. мы определяли наличие триптических ферментов и их активность в пищеварительных органах некоторых частиковых рыб. Для опытов брали живую рыбу весеннего улова; в состав средней пробы входили мелкие, средние и крупные рыбы. Отделенные от рыбы внутренности (желудок, пилорические придатки и кишечник) освобождали от жира и содержимого, промывали водой под краном и тонко измельчали. Из приготовленной массы брали навеску (20 г), растирали в ступке с небольшим количеством воды и переносили в колбу. Последнюю доливали водой до объема 100 мл и помещали в термостат при температуре $37-40^\circ$ на 1 час. По прошествии этого срока содержимое колбы подвергали фильтрованию и фильтрат, содержащий ферменты, служил для определения протеолитической активности.

В качестве субстрата при определении активности фильтрата пользовались казеином.

Количественное содержание продуктов триптического расщепления белка (казеина) под влиянием ферментов, полученной вытяжки определялось количеством образующихся аминокислот (формолтитруемого азота) и небелкового азота (остаточного). Интенсивность накопления указанных форм азота может служить мерилем степени активности триптических ферментов.

Было проведено несколько опытов по определению триптической активности ферментов из органов пищеварения судака, леща, сазана и сельди весеннего улова. Полученные результаты приведены в табл. 4 (показатели активности ферментов выражены в миллиграммах азота на 1 мл вытяжки из внутренних органов рыб).

Сравнение показателей триптической активности ферментов пищеварительных органов судака, леща, сазана и сельди показывает, что наи-

Таблица 4

Активность триптических ферментов из пищеварительных органов рыб
(в мг азота на 1 мл вытяжки)

(расщепление казеина)

pH = 8,0, t° = 37° - 40°

Азот (в % от общего)	Рыбы	Время взятия пробы (в мин.)			
		30	60	90	120
Небелковый	Судак	2,15	3,65	5,10	5,15
Формолтитруемый	"	0,30	0,50	0,90	1,25
Небелковый	Лещ	6,50	7,90	8,85	9,30
Формолтитруемый	"	1,00	1,40	1,80	1,95
Небелковый	Сазан	2,80	7,70	11,90	13,40
Формолтитруемый	"	0,35	1,05	1,75	2,80
Небелковый	Сельдь	0,15	1,00	1,55	1,95
Формолтитруемый	"	0,05	0,25	0,60	0,85

большей активностью отличаются пищеварительные органы сазана, несколько меньше активность у леща и судака и наиболее слабая у сельди.

Были приготовлены также сухие препараты из пищеварительных органов указанных рыб и проведено испытание их протеолитической активности на соответствующем субстрате.

Для получения сухого препарата внутренности (желудок, пилорические придатки и кишечник) отделяли от рыбы, очищали от жира, освобождали от содержимого, промывали и размалывали. Полученная масса обрабатывалась ацетоном, содержащим 10% эфира. Соотношение обрабатываемой массы и ацетона было 1:2. Обрабатываемая масса выдерживалась в ацетонэфирной смеси 1 час при взбалтывании, после чего ее сухо отжимали и еще раз обрабатывали смесью в течение получаса. Затем массу вновь отжимали, рассыпали тонким слоем и высушивали при комнатной температуре. Высушенный остаток размалывали и просеивали через сито. Выход воздушно-сухого препарата к весу сырой массы внутренностей составлял 12—14%.

Триптическая активность сухого препарата испытывалась на казеине по тому же способу, что и сырые внутренности. Расщепление белка (казеина) под действием ферментов сухого препарата учитывалось по накоплению небелкового (остаточного) азота. Проводилось также определение «казеинового числа» (табл. 5).

Таблица 5

Активность триптических ферментов сухого препарата из пищеварительных органов рыб (в мг азота на 1 г)

Рыбы	Время взятия пробы (в мин.)				Активность в казеиновых единицах
	30	60	90	120	
Судак	30,7	35,5	40,7	42,4	2083
"	27,0	33,5	—	39,6	1892
"	33,7	—	44,8	47,0	2200
Лещ	36,5	47,3	53,9	57,0	3125
Карп зеркальный	29,9	—	34,0	36,0	521

Из табл. 5 видно, что в течение двух часов 1 г препарата, приготовленного из внутренностей леща, увеличивает количество небелко-

вого азота казеина в среднем на 57 мг на 1 г препарата, из внутренних органов судака — на 43 мг и из внутренностей зеркального карпа — на 36 мг.

Джонстон, занимаясь изучением протеолитической активности внутренних органов рыбы, получил сухой препарат, приготовленный из 100 г придатков, обработанных ацетоном; выход сухого препарата составлял в среднем 16,5 г. 1 г такого препарата в течение 20 минут увеличивал небелковый азот казеина: для трески — на 151 мг, пикши — на 72 мг и щуки — на 163 мг.

Выход сухих препаратов, приготовленных из различных органов рыбы и их активность сильно колебалась (табл. 6).

Таблица 6

Выход сухого препарата (в % к весу рыбы) и активность его
(в мг азота на 1 г препарата)

Рыба	Желудок		Пилорические придатки		Оболочка кишечника		Печень	
	сухой препарат	активность	сухой препарат	активность	сухой препарат	активность	сухой препарат	активность
Треска	0,19	8,6	0,30	150	0,16	79	6,0	0,0
Пикша	0,22	5,6	0,30	72	0,17	29	6,0	0,0
Щука	0,26	7,8	0,20	163	0,12	54	6,0	0,0

Из табл. 6 видно, что наибольшей активностью отличаются препараты пилорических придатков, а минимальную активность показывают препараты желудка. В отдельных случаях активность препаратов, приготовленных из пилорических придатков, значительно колебалась, например, для трески от 75 до 252 мг на 1 г препарата и для пикши — от 47 до 180 мг, что может быть обусловлено физиологическим состоянием рыбы.

Полученные нами показатели триптической активности препаратов — 57 мг азота для леща, 43 мг для судака и 36 мг для карпа — близки по своему значению к средним цифрам, полученным Джонстоном для препаратов из оболочек кишечника. Иными словами, препараты из пищеварительных органов леща, судака и карпа имеют триптическую активность, сходную с таковой у трески, пикши и щуки. Таким образом, можно сделать заключение, что в пищеварительных органах леща, судака, сазана, карпа и близких к ним видов рыб содержатся ферменты триптической группы, проявляющие значительную ферментативную активность.

Чтобы испытать активность протеолитических ферментов препарата, приготовленного из внутренних органов частиковых рыб, были проведены опытные посолы сельди с применением названных препаратов, как ускорителей процесса созревания рыбы. Для опытов была взята крупная свежая сельдь весеннего улова, которая отличается тем, что при посоле в промысловых условиях плохо и очень медленно созревает.

Сельдь была посолена в бочонках, емкостью 20—25 кг каждый.

Посол, произведенный с расчетом содержания до 15% соли в мясе рыбы, состоял из следующих вариантов:

1. Сельдь неразделанная — колодка.
2. Сельдь разделанная — без внутренних органов и жабер.
3. Сельдь неразделанная плюс панкреатин.
4. Сельдь неразделанная плюс препарат из внутренних органов рыбы.

Ферменты были внесены в сельдь в тот момент, когда содержание соли в рыбе достигло 12—13%, что соответствовало двухнедельному сроку просаливания. Количество внесенного препарата составляло 0,20% от веса рыбы.

Сухой препарат разбавляли тузлуком, тщательно перемешивали и вносили в бочку с соленой сельдью. Бочку закупоривали и для равномерного распределения препарата несколько раз перекачивали, затем ее помещали на хранение в камеру с температурой 2—5°.

В процессе просаливания и созревания рыбы проводились наблюдения за изменением белкового комплекса мышечной ткани под действием собственных ферментов мышечной ткани сельди и триптических ферментов препаратов, приготовленных из пищеварительных органов других рыб и внесенных в посоленную сельдь.

Через установленные сроки брали пробы для химического анализа. Протеолитическая активность ферментов учитывалась по степени нарастания в тканях рыбы продуктов белкового распада — небелкового и формолтитруемого азота. Количественное определение названных компонентов осуществлялось общепринятыми методами: азот небелковый определялся в фильтрате после удаления белков трихлоруксусной кислотой; формолтитруемый азот определялся по методу Серенсена. Во всех опытах учитывалась реакция среды — pH — потенциометром со стеклянным электродом.

Характер белкового расщепления мяса сельди под влиянием протеолитических ферментов как собственных, так и внесенных извне, выявленный в результате опытов, показан в таблицах 7, 8, 9 и 10. Показатели активности ферментов выражены процентным содержанием небелкового азота и в процентах от общего азота мышечной ткани рыбы.

Таблица 7

Активность протеолитических ферментов при посоле неразделанной сельди

Показатели активности (в %)	Продолжительность хранения рыбы (дни)									
	1	3	7	14	20	30	40	70	100	140
Азот общий . . .	2,68	2,73	3,20	3,26	2,92	2,89	3,33	2,60	3,19	3,20
Азот небелковый	0,36	0,38	0,43	0,48	0,43	0,44	0,54	0,50	0,67	0,72
Азот в % от общего	13,43	14,00	13,44	14,72	14,73	15,30	16,22	19,23	21,00	22,50
Азот формолтитруемый	0,082	0,140	0,140	0,124	0,117	0,107	0,133	0,117	0,198	0,270
Азот в % от общего	3,06	5,12	4,37	3,80	4,00	3,70	4,00	4,50	6,2	8,30
pH	6,2	6,1	6,2	6,0	6,0	—	6,0	5,9	6,1	6,0

Приведенные в табл. 7 цифры определений небелкового и формолтитруемого азота показывают постепенное накопление обоих форм. Количество небелкового азота увеличивается на протяжении опыта от 13,43% к общему азоту до 22,5%, нарастание формолтитруемого азота

происходит значительно менее активно — от 3,06 до 8,30% (к общему азоту). Реакция среды (рН) остается почти постоянной. Таким образом, протеолиз мышечной ткани сельди, при условии постоянства температуры и реакции среды, идет в определенном направлении и сопровождается накоплением продуктов белкового распада, что указывает на непрекращающуюся деятельность протеолитических ферментов.

Чтобы проследить действие ферментов мышечной ткани, был произведен опытный посол разделанной сельди — без жабер и внутренних органов. При такой разделке рыбы исключалось влияние органических ферментов. Результаты химических исследований, произведенных в настоящем опыте, приведены в табл. 8.

Таблица 8

Активность протеолитических ферментов при посоле разделанной сельди

Показатели активности (в %)	Продолжительность хранения рыбы (дни)									
	1	3	7	14	20	30	40	70	100	140
Азот общий . . .	2,72	2,42	2,56	3,54	2,64	2,92	3,24	2,33	3,01	2,87
Азот небелковый	0,36	0,59	0,41	0,42	0,55	0,51	0,53	0,77	0,64	0,59
Азот небелковый в % от общего	13,24	14,32	16,02	14,62	14,50	14,88	17,10	18,41	19,26	20,45
Азот формолтитруемый	0,082	0,112	0,117	0,143	0,102	0,109	0,127	0,111	0,178	0,175
Азот формолтитруемый в % от общего	3,01	4,67	4,57	4,05	3,86	3,72	3,91	4,63	5,92	6,10
рН	6,2	6,1	—	6,3	6,1	6,0	6,0	5,8	6,1	6,2

Из таблицы видно, что при посоле разделанной сельди, так же как и в первом опыте с неразделанной сельдью, отмечается нарастание небелкового и формолтитруемого азота.

Сравнивая цифры таблиц 7 и 8, можно видеть, что при посоле неразделанной сельди и разделанной существенной разницы в приросте продуктов расщепления белка ферментами не наблюдается. Можно было бы в первом случае ожидать более сильного распада белка, принимая во внимание в неразделанной сельди наличие и действие кишечных ферментов. Однако этого не замечается. Очевидно, для проявления деятельности ферментов органов (триптаз) нет соответствующих условий или они плохо проникают в мышечную ткань рыбы в наших опытах. Таким образом, и в первом и во втором опыте течение протеолиза в основном обуславливается деятельностью мышечных протеолитических ферментов.

Для сравнения активности протеолитических ферментов рыбы и ферментов теплокровных животных через две недели после посола сельди в тузлук был внесен панкреатин. Результаты этого опыта показаны в таблице 9.

Как видно из табл. 9, наличие значительного увеличения протеолитической силы триптических ферментов, внесенных для сравнения в просаливаемую сельдь в виде панкреатина очевидно. Азот небелковый и формолтитруемый при внесении панкреатина резко повышается в течение короткого срока, что сильно сказывается на органолептических показателях мяса сельди. Последнее становится значительно мягче, чем в первом и втором опытах, по внешнему виду сельдь похожа на созревшую, но во вкусовом отношении она еще не совсем созрела.

Таблица 9

Активность протеолитических ферментов при посоле неразделанной сельди
+ панкреатин

Показатели активности (в %)	Продолжительность хранения рыбы (дни)									
	1	3	7	14	20	30	40	70	100	140
Азот общий . . .	—	—	—	—	3,16	2,60	3,32	3,34	2,83	2,31
Азот небелковый	—	—	—	—	0,60	0,50	0,87	0,84	0,80	0,81
Азот небелковый в % от общего	—	—	—	—	19,00	19,23	26,20	25,20	28,27	35,06
Азот формолтит- руемый	—	—	—	—	0,174	0,168	0,279	0,298	0,327	—
Азот формолтит- руемый в % от общего	—	—	—	—	5,51	6,49	8,40	8,90	11,55	—
pH	—	—	—	—	6,1	6,0	6,0	5,9	6,0	6,0

Активность ферментов препарата, приготовленного из пищеварительных органов рыбы, проверялась в опытном посоле сельди. С этой целью указанный препарат через две недели от начала посола добавлялся в тузлук. Цифровые данные химических показателей активности ферментов приведены в табл. 10.

Таблица 10

Активность протеолитических ферментов при посоле неразделанной сельди
+ препарат из внутренних органов

Показатели активности в ‰	Продолжительность хранения рыбы (дни)									
	1	3	7	14	20	30	40	70	100	140
Азот общий . . .	—	—	—	—	3,04	2,42	2,68	2,53	2,45	2,32
Азот небелковый	—	—	—	—	0,42	0,33	0,52	0,52	0,49	0,76
Азот небелковый в % от общего	—	—	—	—	13,81	16,11	19,40	20,55	20,00	30,27
Азот формолтит- руемый	—	—	—	—	0,160	0,160	0,214	0,210	0,219	0,226
Азот формолтит- руемый в % от общего	—	—	—	—	5,26	6,60	8,00	8,30	8,94	9,73
pH	—	—	—	—	6,1	6,0	6,1	5,9	6,1	6,2

Результаты опыта (табл. 10) характерны тем, что полученные показатели действия триптических ферментов — азот небелковый и формолтитруемый — по своему значению приближаются к цифрам предыдущего опыта.

Таким образом, сила действия триптаза препарата, приготовленного из пищеварительных органов частиковых рыб, приближается по силе действия к триптазе (панкреатину) теплокровных животных. Разница заключается отчасти в замедленном действии препарата из пищеварительных органов рыб в начале опыта; кроме того, показатели форм азота несколько ниже, чем в опыте с панкреатином. Это может быть объяснено частично пониженной активностью ферментов рыбы в сравнении с ферментами теплокровных животных.

Показатели белкового распада мышечной ткани рыбы под влиянием триптических ферментов, внесенных извне, хорошо согласуются

с характеристикой органолептических изменений. В обоих случаях, когда при опытном посоле были внесены триптические ферменты, мясо сельди отличалось мягкостью и сочностью и на разрезе имело белый или розоватый цвет. В то же время в первом и втором опытах сельдь имела твердое и сухое мясо, причем цвет его был красновато-серый.

По вкусу сельдь во всех четырех опытах еще не могла считаться вполне созревшей.

Мы не изучали роль микроорганизмов в процессе посола и созревания сельди, так как по данному вопросу имеется большое количество опубликованных работ.

Не изучалось также влияние различных концентраций соли (ниже 15%) и более высоких температур на скорость процесса созревания и качество сельди при посоле. Однако, органолептическая оценка соленой сельди, приготовленной нами с прибавлением препаратов из внутренних органов рыбы, заставляет нас предполагать, что помимо ферментов при созревании рыбы какое-то влияние оказывает и микрофлора. Изучение влияния этих факторов, наряду с изучением ферментов, могло бы помочь быстрее разрешить вопрос о сущности созревания соленой рыбы.

Выводы

1. Протеолитические ферменты мышечной ткани рыбы (сельди и карпа), как показали лабораторные опыты, отличаются малой активностью.

2. Применение активаторов (H_2S) в некоторых случаях повышает активность протеаз мышечной ткани.

3. При посоле каспийской сельди (*Caspialosa Volgensis*, Berg) влияние собственных ферментов внутренних органов сельди на процесс созревания было весьма незначительным.

4. Препараты, приготовленные из пищеварительных органов частиковых рыб, проявляют ферментативную активность.

5. Ферментативная активность препаратов из пищеварительных органов частиковых рыб, проверенная при опытном посоле сельди, по своему действию приближается к активности препаратов из внутренних органов теплокровных животных (панкреатина).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдштейн В. И., Исследования по биохимии тканевых протеиназ, 1938.
2. Замыслов А. Д. и Савостьянов, О протеолизе при посоле сельди, «Биохимия», т. I, вып. 4-й, 1936.
3. Ухтомская Ф. И., Ускорение созревания пресервов, «Рыбная промышленность СССР», сб. I, 1948.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ПОРЧИ РЫБНЫХ ПРЕСЕРВОВ И СПОСОБЫ БОРЬБЫ С НЕЮ

*Кандидат биологических наук Ю. А. Равич-Щербо
и мл. научный сотрудник С. И. Иванова*

Лаборатория микробиологии Ленинградского отделения ВНИРО

При изготовлении рыбных пресервов из балтийской кильки и салаки, каспийской кильки и мурманской сельди в банки неизбежно попадают микроорганизмы. Жизнедеятельность этих микроорганизмов (количество которых в 1 см³ заливки колеблется от десятков тысяч до нескольких миллионов) подавляется сравнительно высокими концентрациями поваренной соли (10—15%), низкой температурой хранения пресервов во время созревания (от -2° до $+2^{\circ}$), кислотностью среды и анаэробными условиями, создающимися в герметично закрытой банке. Однако даже незначительное нарушение технологического процесса и, главным образом, повышение температуры хранения приводят к порче пресервов, обычно сопровождающейся бомбажем банок.

Бомбаж пресервов может появляться на разных этапах хранения и созревания продукта и характеризуется различными органолептическими показателями. В некоторых случаях бомбаж сопровождается глубоко зашедшим гнилостным процессом с выделением дурно пахнущих газов. Чаше, однако, при вскрытии банки не замечается гнилостного запаха, а содержимое банки оказывается вполне пригодным в пищу. При резком повышении температуры хранения пресервов, как правило, очень быстро наступает полное ферментативное растворение тканей рыбок, и в этих случаях содержимое банки представляет кашицеобразную массу серого цвета.

Причины бомбажа пресервов и гнилостной порчи рыбы в банках естественно искать прежде всего в исключительной обсемененности микроорганизмами большинства продуктов, входящих в состав пресервов. Вместе с тем до сих пор точно не установлены ни биологические причины бомбажа, ни возбудители этого явления и тем более не получено ясного представления о динамике микроорганизмов в пресервах, хотя в последнее время общее мнение производителей и исследователей сводится к тому, что микроорганизмы, повидимому, являются не только причиной порчи пресервов, но принимают участие и в процессах их созревания.

С целью задержки бомбажа пресервов и придания им большей стойкости промышленностью используются химические антисептики, прибавляемые в количествах, допускаемых гигиеническими нормами (не более 0,1%), но сущность действия антисептиков на микрофлору пресервов не выяснена, а эффективность их применения часто ставится самими производителями под сомнение.

Химические и микробиологические процессы при селедочных посолах давно интересовали исследователей. Работами Голиковой, Петровой, Казанского (1, 4, 6) и др. было подтверждено присутствие в тузлуках большого количества разнообразных микроорганизмов с преобла-

данием в старых тузлуках солеустойчивых бактерий, которым некоторые авторы приписывали участие в созревании посолов.

С. И. Иванова при изучении причин порчи пресервов «мурманские кильки», сопровождающейся полным превращением рыбы в кашицеобразную массу, установила ферментативный характер этого явления и, кроме того, обнаружила в созревших пресервах обильную молочнокислую микрофлору из группы цитроворусов (*Str. citrovorus*). Образование этими бактериями значительных количеств летучих кислот позволило допустить, что они принимают участие в образовании специфического килечного «букета», характерного для созревшего продукта. С другой стороны, автор предположил, что образование цитроворусами небольших количеств углекислого газа, при их массовом развитии в пресерве, является возможной причиной бомбажа банок.

А. А. Смирнова и Е. Е. Качанова (7) выделили из килечных пресервов более тридцати видов различных, главным образом, банальных, микроорганизмов и, касаясь биологических причин бомбажа пресервов, предположили, что бомбаж объясняется присутствием в банках гнилостных бактерий типа *B. proteus* и анаэробов типа *B. sporogenes*. Последняя форма ими выделялась из всех проанализированных бомбажных банок.

В нашем исследовании мы поставили целью детальнее выяснить роль микроорганизмов в образовании бомбажа пресервов, содействовать увеличению стойкости продукта и, в конечном итоге, дать производственным работникам научно обоснованные сведения, касающиеся значения микроорганизмов в технологических процессах приготовления рыбных пресервов.

Материалами для наших исследований служили килечные посолы балтийской салаки зимнего, летнего и осеннего уловов. Во всех случаях рыба засаливалась в бочатах и, после достижения некоторой степени зрелости перекладывалась в жестяные банки. Для выяснения влияния на микрофлору пресервов и образование бомбажа химических антисептиков последние прибавлялись в посол или в банки в количествах в 0,1 и 1 % на все содержимое банки.

Параллельно с технологическими наблюдениями проводился микробиологический анализ с целью определения изменений в количественном и качественном составе микрофлоры пресервов в зависимости от характера посола, температурного режима хранения и действия антисептиков. Главное внимание было обращено на характеристику микрофлоры, с активностью которой можно было бы связать образование бомбажа. Принимая во внимание происходящие при посоле и созревании килек химические изменения в составе белков, реакции среды и в накоплении летучих кислот и значение этих изменений для развития и деятельности микрофлоры, пресервы зимнего посола подвергались химическим анализам.

Исследованиями установлено, что при длительном хранении пресервов в заливке постепенно уменьшается белковый азот, нарастает остаточный азот, увеличивается общая кислотность, снижается величина pH, и накапливаются летучие кислоты. Изменения эти более значительны при хранении пресервов в лаборатории, чем на холоду, а бомбажные банки давали наиболее высокие цифры нарастания остаточного азота и летучих кислот. Такие химические изменения, как снижение величины pH, увеличение титруемой кислотности и нарастание летучих кислот, могут, как нам кажется, быть связаны с деятельностью микрофлоры, состав которой, как показали исследования, в процессе созревания пресервов сильно меняется. Последнее положение подтвердилось результатами микробиологических анализов большого количества (свыше 120) банок пресервов.

Микрофлора пресервов характеризуется присутствием определенных групп бактерий. Бактериологическими анализами прежде всего обнаруживается присутствие споровых аэробов типа *B. mesentericus*, *B. subtilis* и неспоровых бактерий, различных кокковых банальных форм, дающих на питательной среде окрашенные колонии и, в меньшей степени, дрожжевые грибки. При хранении пресервов количество бактерий заметно падает в результате уменьшения аэробной неспоровой и частично споровой микрофлоры; с другой стороны, как оказалось, увеличивается количество бактерий из группы молочно-кислых бактерий, которых также следует отнести к постоянной микрофлоре пресервов. Молочно-кислые, главным образом, кокковые бактерии из группы цитроворусов развиваются в очень больших количествах в созревших пресервах; им приписывается большое значение в образовании специфического «букета», а, возможно, и бомбажа пресервов. Бактериологическими анализами обнаруживается присутствие в пресервах также газообразующих неспоровых бактерий из группы кишечной палочки; кроме того, как показало настоящее исследование, к постоянной микрофлоре пресервов следует отнести споровых анаэробов. Эти последние три группы бактерий представили для нас интерес, так как с их жизнедеятельностью, как казалось, следует связать образование бомбажа пресервов.

Для выделения неспоровой аэробной микрофлоры, способной сбраживать сахар с образованием газа, нами делались посевы на сахарные жидкие среды из кишечника свежей салаки, тузлуков и пресервов разного срока хранения. Сравнение и изучение выделенных из разных источников штаммов этих бактерий установило их идентичность в отношении к бактериям группы кишечной палочки (*Coli aerogenes*). Как оказалось, степень выделяемости этих бактерий из пресервов, приготовленных из салаки различных сроков улова и разного срока хранения, не одинакова и, повидимому, зависит от концентрации соли в пресерве, сроков хранения и обсемененности этой микрофлорой исходного материала. Последнее вполне увязывается с результатами исследования свежей салаки и тузлука из бочат при посолах рыбы зимнего и летне-осеннего уловов, а также пресервов, приготовленных из рыбы этих посолов.

Содержимое кишечника салаки зимнего улова оказалось незначительно обсемененным аэробными бактериями. Посевы на сахарные жидкие среды ни в одном случае не дали роста с газообразованием, а посевы на молоко и соленый агар совершенно не дали развития микрофлоры. При выдержке рыбы зимнего посола для созревания при температуре 4—6° тузлук в боченке долго не забраживал, и рыба не достигала заметной степени зрелости. Анализ тузлука на газообразующую аэробную микрофлору дал отрицательный результат; не выделялась эта микрофлора и при дальнейших исследованиях пресервов из рыбы этого посола.

Содержимое кишечника салаки летнего и осеннего уловов, наоборот, оказалось сильно обсемененным различной, в том числе и газообразующей, микрофлорой. Аэробные газообразователи без труда выделялись из тузлуков летнего и осеннего посолов, а также из пресервов, приготовленных из рыбы этих посолов. Газообразующая микрофлора типа *Coli aerogenes* выделялась из пресервов этих партий, хранившихся более двух месяцев, однако, развитие культур на питательных средах было очень слабым с небольшим выделением газа; нередко в посевах газообразования совсем не отмечалось. Испытание отношения этих бактерий к различным концентрациям поваренной соли показало, что культуры слабо развиваются на бульоне с 12% NaCl, а при 20% NaCl роста почти нет. При высевах культур на сахарную среду с 10% NaCl слабое газообразование, наступающее через сутки после посева, на вторые сутки совершенно прекращалось. Таким образом, повидимому, концентрация поваренной соли

в среде является одним из главных факторов, неблагоприятно действующих на развитие этой неспоровой микрофлоры, и при длительном хранении пресервов мы наблюдаем ее отмирание и потерю способности ферментировать сахара с газообразованием.

Иные результаты получены при анализе пресервов различных посолов и сроков хранения на присутствие споровых анаэробов: в 20 банках из 28 было обнаружено присутствие этой группы бактерий. Споровые анаэробы легко обнаруживаются как в бомбажных, так и в не бомбажных банках, с антисептиками и без них. Развитие культуры в посевах обычно наступало в течение первых же суток и сопровождалось сильным выделением газа и помутнением среды. Микроскопия препаратов и выделение чистых культур позволили установить присутствие в них таких анаэробов, как *B. perfringens*, *B. amylobacter* и *B. sporogenes* — энергичных споровых возбудителей брожения углеводов в анаэробных условиях. Высокий процент (70%) высеваемости некоторых из этих форм исключал случайность присутствия анаэробов в пресервах и вместе с тем, указывал на стойкость этой микрофлоры по отношению к солености среды, ее кислотности и даже к значительным концентрациям антисептиков (1—2%).

Энергия роста анаэробов при высеве даже из долго хранившихся пресервов не позволяет игнорировать их роли в образовании бомбажа. Как показали исследования, энергия роста анаэробов при посевах из нормальной (не бомбажной) банки и из банок с плотным, не поддающимся сдавливанию, бомбажом не одинакова и находится в прямой зависимости от степени бомбажа банки. В кишечнике свежей салаки споровые анаэробы постоянно присутствуют и, таким образом, вносятся с рыбой в пресерв, что имеет решающее значение в установлении биологических причин бомбажа.

С целью проверки действия антисептиков на микрофлору пресервов и бомбаж нами были приготовлены два посола салаки с антисептиками. Для первого была использована соленая салака зимнего улова, хранившаяся на холодильнике. Рыба была расфасована в банки, залита искусственным тузлуком с прибавлением бензойнокислого натрия, «микробина» и антисептика «№ 7»¹ в количествах 0,1 и 1% на все содержимое банки. При хранении банок при температуре 16—18° бомбаж контрольной банки (без антисептиков) наступил на 10-е сутки одновременно с бомбажом банки с 0,1% «микробина». С 0,1% бензойнокислого натрия бомбаж был задержан на 8 суток, а с 0,1% антисептика «№ 7» — на 16 суток по сравнению с контролем. Бомбаж банок с 1% каждого из антисептиков не наступал в течение более двух месяцев хранения при этой же температуре.

Органолептическая оценка банок этой партии пресервов из соленой салаки показала, что независимо от температуры хранения в течение двух месяцев пресервы не приобрели характерного килечного букета. В контрольных бомбажных банках рыба имела сильный гнилостный запах, а ткани рыбы были дряблыми. Процесс гнилостного разложения не был остановлен ни одним из антисептиков, прибавленных в количестве 0,1%. В пресервах с 1% антисептиков гнилостная порча была явно задержана, гнилостного запаха они не имели. Таким образом, прибавление антисептиков задерживает образование бомбажа, но на качестве этой партии пресервов, как видно, сильно сказалось состояние рыбы, из которой они были приготовлены.

С точки зрения оценки действия антисептика, добавляемого непосредственно при посоле, на стойкость пресерва, представляет интерес

¹ Антисептик «№ 7» и «Микробин» были получены из технического отдела МРП Эстонской ССР, химический состав не известен.

результаты второго опыта, когда сырьем служила свежая салака. Салаку засаливали по двум рецептам: по обычному производственному, но без прибавления антисептика, и по прибалтийскому рецепту, в который входила салициловая кислота в концентрации 0,03%. Пресервы после расфасовки рыбы в банки выдерживались при температурах 25—27°; 14—18° и 6—10°. При выдерживании пресервов из салаки обоих посолов при 25—27° бомбаж появился почти одновременно в первые или вторые сутки. При температуре 14—18° в пресервах первого посола бомбаж наступал между 6-ми и 11-ми сутками, а в пресервах второго посола — между 9-ми и 16-ми сутками. При температуре 6—10°, пресервы первого посола начали бомбажировать только на 21—23-ьи сутки. Пресервы второго посола оставались без изменений в течение длительного срока.

Таким образом, повидимому, главной причиной большей стойкости пресервов прибалтийского посола является прибавление в посол салициловой кислоты в количестве 0,03%.

Бактериологический анализ пресервов из салаки посолов обеих опытных партий позволил установить уже известные закономерности в изменении состава микрофлоры, а именно, уменьшение к двухмесячному сроку хранения пресервов банальной микрофлоры и постепенное нарастание числа молочно-кислых бактерий.

Вместе с тем мы обратили внимание на действие антисептиков как бы стимулирующее рост молочно-кислой микрофлоры типа цитроворусов, прибавлялись ли антисептики в банки или вносились при посоле сырья. Возможно, что антисептик, действуя на гнилостную и анаэробную микрофлору сильнее, чем на молочно-кислую создает более благоприятные условия для развития последней. Во всяком случае, полученные результаты позволяют сделать вывод, что антисептики, с одной стороны, задерживают наступление бомбажа пресервов и, с другой, содействуют развитию в нормальных банках молочно-кислой микрофлоры, которая также, возможно, увеличивает стойкость пресерва вследствие повышения кислотности среды, а возможно улучшает и его вкусовые качества.

Кроме действия антисептиков, большое значение имеют и другие технологические факторы, изменение которых, как известно, сильно влияет на качество пресервов. К таким факторам следует отнести количество соли (NaCl), температуру хранения пресервов и повышенное содержание сахара.

Фактором, сильно влияющим на качество пресервов, является поваренная соль, содержащаяся в продукте. Известно, что концентрации NaCl около 10% прекращают развитие большинства микроорганизмов. Гнилостные микроорганизмы оказываются особенно чувствительными к повышенным концентрациям соли.

В пресервах соль — один из главных факторов, подавляющих деятельность микрофлоры и предохраняющих пресерв от бактериальной порчи. Однако, различная микрофлора пресервов по разному относится к действию соли. Исследования показали, что солью содержащейся в пресервах в количествах от 10 до 12%, прежде всего подавляются споровые и неспоровые аэробные сапрофиты, а также бактерии из кишечной группы. Эти виды бактерий в пресерве постепенно отмирают и почти не высеваются на питательные среды. С другой стороны, молочно-кислые бактерии, как оказалось, в условиях заливки пресервов обладают исключительной стойкостью по отношению к соли и не только ее переносят, но и развиваются в пресервах в больших количествах. Специально поставленные опыты показали, что развитие в пресервах молочно-кислых бактерий стимулируется постепенно накапливающимися в заливке растворимыми азотистыми соединениями, что делает заливку благоприятной

средой для развития этих бактерий, несмотря на высокое содержание в ней соли.

Анаэробная споровая микрофлора, преимущественно *B. perfringens*, постоянно обнаруживается в пресервах независимо от содержания соли и сроков хранения. Кроме этих групп бактерий, из пресервов, имеющих ясно выраженные признаки гнилостной порчи, легко выделяется гнилостная солетолерантная неспоровая микрофлора, хорошо развивающаяся на питательных средах с образованием сероводорода при концентрации соли в среде до 10%. Развитие этой ближе нами не изученной микрофлоры, повидимому, имеет большое значение в процессах гнилостного разложения содержимого банок пресервов.

Следует, кроме того, остановиться на температурном факторе, имеющем большое значение в увеличении стойкости пресерва. Известно, что при низкой температуре хранения пресервов биохимические процессы в них не прекращаются, но протекают медленно и приводят рыбу к состоянию зрелости. Наши опыты показали, что пресервы, выдержанные длительное время на холоду, оказываются более стойкими против бомбажа. Повидимому, понижение температуры сильнее действует на бактерии, возбуждающие гнилостные и газообразующие процессы, и значительно ослабляет их энергию. Вместе с тем низкая температура не задерживает в такой же степени деятельность молочно-кислой микрофлоры, что постепенно приводит к накоплению органических кислот, создающих неблагоприятные условия для развития гнилостных и газообразующих процессов.

Наконец, по нашим последним наблюдениям, благоприятным фактором, улучшающим качество пресервов, является сахар, прибавляемый в посол в повышенных количествах вместе с антисептиком. Оказывается, что при этом значительно повышается стойкость пресервов даже по сравнению с теми, которые приготовлены с тем же антисептиком, но без сахара. В том случае, когда сахар прибавляется в пресерв без антисептика, он не может быть использован молочно-кислыми бактериями, так как раньше используется другой более активной и быстрее развивающейся микрофлорой, в том числе *B. perfringens*, что ведет к быстрой порче пресерва. С другой стороны, сахар, прибавляемый в пресерв в повышенных количествах (до 4%) вместе с антисептиком, как бы защищается последним от действия гнилостной и анаэробной микрофлоры и благоприятно влияет на развитие молочно-кислой микрофлоры. В результате происходит более активное образование органических кислот, а также подавление гнилостных и газообразующих процессов в кислой среде, и пресерв приобретает большую стойкость.

Исходя из известной в промышленности практики и результатов наших опытов, можно допустить, что использование сахара является перспективным в деле получения высококачественных продуктов из рыбы. В этом направлении необходима разработка наилучших дозировок сахара и уточнение способов его внесения в посол вместе с антисептиком.

Выводы

В итоге проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В состав микрофлоры пресервов входят две основные группы микроорганизмов: организмы, вызывающие порчу и бомбаж пресервов и организмы, способствующие повышению стойкости пресервов и улучшению их вкусовых качеств. К первой группе относятся гнилостные бактерии, вызывающие распад белковых веществ и споровые анаэробы (главным образом *B. perfringens*), энергично сбраживающие углеводы с об-

разованием больших количеств газообразных продуктов. Ко второй группе относятся молочно-кислые бактерии, образующие из сахара, а также, возможно, и из белковых соединений,— органические кислоты, главным образом молочную и летучие кислоты.

2. Развитие указанных групп микроорганизмов в пресервах в некоторой степени является взаимно исключаящим. Ферментативные процессы и биохимические изменения в пресервах вызываемые этими двумя группами микробов, находятся как бы в состоянии подвижного равновесия и, в зависимости от условий приготовления и хранения продукта, дальнейшее развитие процессов может пойти в сторону, усиления гниlostного или молочно-кислого процесса.

Направление микробиологических процессов в пресервах находится в прямой зависимости от количества соли и сахара и температуры хранения продукции.

3. Основной причиной бомбажа и порчи пресервов на практике является нарушение, установленных технологической инструкцией, правил приготовления и особенно температурного режима хранения пресервов, что приводит к усилению жизнедеятельности гниlostных бактерий и споровых анаэробов, которые подавляют молочно-кислую микрофлору, содействующую созреванию пресервов и увеличению их стойкости.

4. Для повышения стойкости пресервов против бактериальной порчи, а также улучшения их вкусовых качеств необходимо создание условий, благоприятных для развития в пресервах естественной молочно-кислой микрофлоры. В этих целях может быть рекомендовано некоторое повышение в пресервах количества сахара (до 4%), прибавляемого вместе с химическим антисептиком.

ЛИТЕРАТУРА

• 1. Голикова С. М., Труды Астраханской научной рыбохозяйственной станции, вып. III.

2. Иванова С. И., Микробиологическое исследование консервов (пресервов) «Мурманские кильки». Журнал «Микробиология», т. IX, вып. 7—8, 1940.

3. Ильин М. Д., О созревании сельдей, килек анчоусов. Журнал «Рыбное хозяйство» № 3, 1941.

• 4. Киселевич К. А., Каспийско-волжские сельди. Петроград, 1918.

5. Петрова Е. К., О микробиальной флоре беломорской сельди килечного посола. Журнал «Рыбное хозяйство» № 10, 1929.

• 6. Равич-Щербо Ю. А., Микробиологические основы приготовления рыбных баночных пресервов. Журнал «Рыбное хозяйство» № 6, 1948.

7. Смирнова А. В., О микробиологическом и химическом исследовании рыбных пресервов. Журнал «Вопросы питания», т. IX, вып. IV, 1940.