

591.98
Т. 48

Труды
Всесо
т. 45

1962

Г-78

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

ТРУДЫ *ВНИРО*

ТОМ XLV

**ТЕХНОЛОГИЯ
РЫБНЫХ
ПРОДУКТОВ**

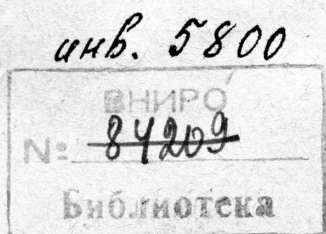
ПИЩЕПРОМИЗДАТ

ТРУДЫ

ТОМ XLV

ТЕХНОЛОГИЯ
РЫБНЫХ
ПРОДУКТОВ

Под редакцией канд. техн. наук *Т. И. Макаровой*
и канд. техн. наук *Р. Р. Переплетчик*



ПИЩЕПРОМИЗДАТ
Москва • 1962

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
В. П. Быков, О влиянии посмертного состояния рыбы на ее качество после замораживания и дефростации	5
А. В. Кардашев, Ю. А. Коржова, Изменение свойств свежей рыбы под воздействием гамма-лучей	15
В. А. Кузнецов, К. В. Мартемьянова, Влияние тузлука на качество соленой салаки	25
Л. И. Юдина, Применение антиокислителей для предотвращения окисления жира в соленой атлантической сельди	32
Т. И. Макарова, Т. В. Сергеева, Исследование свойств пряностей, применяемых при обработке рыбы	35
А. И. Юдицкая, Т. М. Лебедева, Методы выделения и качественного анализа фенолов копченой рыбы	47
А. И. Юдицкая, Гостохимическое исследование тканей рыбы	56
К. В. Мартемьянова, Изменения рыбы, высушенной методом сублимации, при хранении в разных упаковках	60
Н. Е. Николаева и Л. В. Сысоева, Протамины из молок лососевых	68
Р. Р. Переплетчик, Ю. С. Давыдова и Е. И. Новикова, Содержание высоко-непредельных жирных кислот в тресковом жире	80
С. И. Максимов, О молекулярной дистилляции витамина А из жиров морских животных	88
Н. И. Егорова, Влияние ионизирующего излучения на содержание витамина А в печени китов	95
К. А. Мрочков, Ю. С. Давыдова и С. Н. Мизикин, Исследование процесса выделения жира из китовых костей холодным способом	106
Л. Л. Лагунов, К. А. Мрочков, А. Н. Головин и Г. Ф. Лепикаш, Получение витамина А из печени китов способом механического импульса	115
К. А. Мрочков, Н. Е. Николаева и Л. В. Сысоева, Китовый ус как источник получения глютаминовой кислоты и кормового продукта	122
Л. Н. Егорова и М. Н. Еремеева, Различные способы приготовления кормовой муки из свежих и консервированных кислотами рыбных отходов	134
Ю. С. Давыдова, Азеотропный способ получения кормовой рыбной муки	139
Л. Н. Егорова и М. И. Крючкова, Китовая кормовая паста из граковых вод	142

Редактор И. И. Морозова

Техн. редактор А. М. Сатарова

Т-07838 Сдано в набор 2/IV 1962. Подписано к печати 30/VII 1962
 Формат 70×108^{1/16} Объем 9 п. л.=12,33 усл. п. л. Уч.-издат. л. 16,10
 Тираж 1000 экз. Пищепромиздат Цена 1 р. 13 к. Изд. № 1910 Заказ 160
 Московская типография Госгортехиздата

ПРЕДИСЛОВИЕ

В новой Программе КПСС записано: «В соответствии с ростом доходов населения будет достигнут быстрый подъем общего уровня народного потребления. Все население получит возможность удовлетворять в достатке свои потребности в высококачественном и разнообразном питании»¹.

В постановлении ЦК КПСС и Совета Министров СССР «О мерах по увеличению добычи рыбы и производства рыбной продукции» указано на необходимость «разработать предложения по развитию и усилению научно-исследовательских работ для нужд рыбной промышленности, предусмотрев в них улучшение научно-поисковой работы в открытых морях и океанах, усиление научных исследований по созданию новой техники, совершенствованию технологии добычи и обработки рыбы, китов и морских продуктов»².

В связи с этим такие вопросы, как изучение состава и свойств рыбы, экспериментальные работы по улучшению холодильной технологии и техники, применение новых физических методов обработки рыбы приобретают особое значение. Этим проблемам подчинены работы настоящего тома Трудов ВНИРО.

Холодильной технологии посвящена статья инж. В. П. Быкова, в которой показано влияние посмертного состояния рыбы на ее качество после замораживания и дефростации. Значение этой работы обуславливается тем, что до сих пор нет необходимой ясности в вопросе о том, в каком состоянии следует замораживать рыбу — до посмертного окоченения или в период его наступления.

Вопросы технологии посола рыбы рассматриваются в статье научных сотрудников В. А. Кузнецова и К. В. Мартемьяновой.

В трудах приведены результаты исследований в области совершенствования технологии консервирования, копчения и сушки рыбы. Описаны новые методы консервирования рыбы с использованием гамма-лучей, сообщаются новые данные по электрокопчению и сушке рыбы методом сублимации.

Как известно, для производства пряной и маринованной рыбы, пресервов и консервов — широко используют различные виды пряностей, в то же время состав и свойства многих пряностей пока еще недостаточно изучены. Исследованиям свойств пряностей посвящена статья Т. И. Макаровой и Т. В. Сергеевой.

В семилетнем плане развития рыбной промышленности уделено большое внимание проблеме увеличения ресурсов рыбной муки. В настоящее время рекомендуется производить рыбную муку методом прямой сушки или методом прессования с использованием бульона. В статье Ю. С. Давыдовой описан азеотропный способ получения кормовой рыбной муки, применение которого позволяет повысить качество ее.

Ряд работ посвящен расширению производства и улучшению качества вырабатываемых рыбной промышленностью витаминных препаратов.

¹ Материалы XXII съезда КПСС, Госполитиздат, 1961, с. 389—390.

² «Правда» от 5 июня 1962 г., № 156 (16012).

О ВЛИЯНИИ ПОСМЕРТНОГО СОСТОЯНИЯ РЫБЫ НА ЕЕ КАЧЕСТВО ПОСЛЕ ЗАМОРАЖИВАНИЯ И ДЕФРОСТАЦИИ

Инженер-технолог В. П. БЫКОВ

До настоящего времени не имеется достаточно ясного представления о влиянии посмертного состояния рыбы на качество ее после замораживания и дефростации. Распространено мнение, что качество рыбы, замороженной сразу после вылова, наиболее высокое. Однако еще в ранних работах по холодильной технологии [17, 18] указывалось, что вопрос о том, в каком состоянии следует замораживать рыбу — до наступления посмертного окоченения, в стадии посмертного окоченения или после него, является спорным.

Некоторые исследователи считают, что у рыбы, в частности у трески, замороженной до наступления посмертного окоченения, мясо сухое и неприятно на вкус, другие утверждают, что одинаково хорошего качества мороженный продукт можно получить как из рыбы, еще не достигшей стадии окоченения, так и из находящейся в этой стадии [18].

Тресслер [17], ссылаясь на работы датских исследователей, указывал, что лучше замораживать рыбу в состоянии посмертного окоченения.

Танака [34] в опытах с тунцом нашел, что органолептические качества рыбы, замороженной в состоянии окоченения, после варки были лучше, чем у рыбы, замороженной в состоянии расслабления.

Никкилз [26] в опытах с балтийской сельдью лучшую обратимость процесса получил при замораживании рыбы после разрешения посмертного окоченения.

В ряде литературных источников по холодильной технологии, изданных в течение последних 20 лет [7, 8, 16, 19], почти ничего не сообщается о влиянии посмертного состояния рыбы на ее качество после замораживания и дефростации и лишь в общем виде отмечается важное значение свежести сырья для получения высококачественной мороженой рыбы.

Известно, что в рыбе при замораживании происходят процессы, приводящие к необратимым изменениям коллоидно-физической структуры мышечной ткани. Внешне эти изменения проявляются в отделении сока из мяса мороженой рыбы при ее дефростации, ослабленной консистенции мяса у размороженной рыбы и сухости (жесткости) мяса после варки.

Причину этих нежелательных изменений обычно усматривали в вымораживании воды и механическом воздействии кристаллов льда на мышечную ткань рыбы, в неспособности коллоидов мяса рыбы, как и большинства коллоидных систем, полностью восстанавливать свои свойства при замораживании [17, 18, 25, 27, 30, 31, 32, 35], а также в денатурации протеинов, о которой обычно судили по понижению растворимости актомиозина [14, 23, 28, 29].

Однако, как показали исследования, проведенные в последние годы, для правильного объяснения процессов, происходящих в рыбе при холодильной обработке, необходимо учитывать, что свойства мяса рыбы меняются под действием механических процессов до замораживания и при холодильной обработке, оказывая влияние на характер кристаллообразования [1, 13, 15], на растворимость актомиозина [4, 5, 6, 12, 22, 26], на консистенцию мяса рыбы [2, 3] и другие химические и органолептические показатели.

Приведенные литературные данные позволяют заключить, что на качество мороженой рыбы оказывают влияние как условия замораживания и сопутствующие ему физические, биохимические и физико-химические изменения в мышечной ткани рыбы, так и состояние рыбы-сырца перед замораживанием.

Изучение этих вопросов представляет большой не только научный, но и практический интерес в связи с увеличивающимися масштабами производства мороженой рыбы и необходимостью его совершенствования. Поэтому нами были проведены специальные опыты по замораживанию живой (только что убитой) рыбы и на разных стадиях посмертного состояния.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для опытных работ использовали довольно широко распространенную пресноводную рыбу — щуку. Как объект для опытных работ щука весьма удобна и по тем ее изображениям, что в ней относительно большое количество мяса, причем в разных участках тела оно в достаточной мере однородно и почти не содержит мелких костей и жира, которые могли бы отрицательно влиять на результаты анализов.

Партия щуки, от которой отбирали образцы для опытов, была добыта в дельте Волги у Асграхани в конце марта 1960 г. По доставке в Москву щуку содержали

в садке живорыбной базы на Химкинском водохранилище в течение 3 месяцев (с 2/IV до конца июня). Вес отдельных экземпляров щуки составлял от 560 до 11820 г. Средний химический состав мяса щуки, по данным анализов нескольких проб, был следующий: влага — 80,2%; жир — 0,62%; белок ($N \times 6,25$) — 19,11%.

Помимо щуки, опыты проводили также на прудовом карпе, доставленном из подмосковного рыбхоза.

Вес отдельных экземпляров карпа колебался от 413 до 693 г. Средний химический состав мяса исследованной партии карпа составлял: влага 80,8%, жир — 2,91%, белок — 15,41%.

Живую рыбу доставляли с базы в лабораторию в сосудах (каннах) с водой и до начала опытов содержали в аквариуме с проточной водой и при дополнительной аэрации. Рыбу перед убоем охлаждали до температуры $0-2^{\circ}\text{C}$ путем кратковременного (примерно 15 мин) выдерживания в холодной воде. Путем охлаждения живой

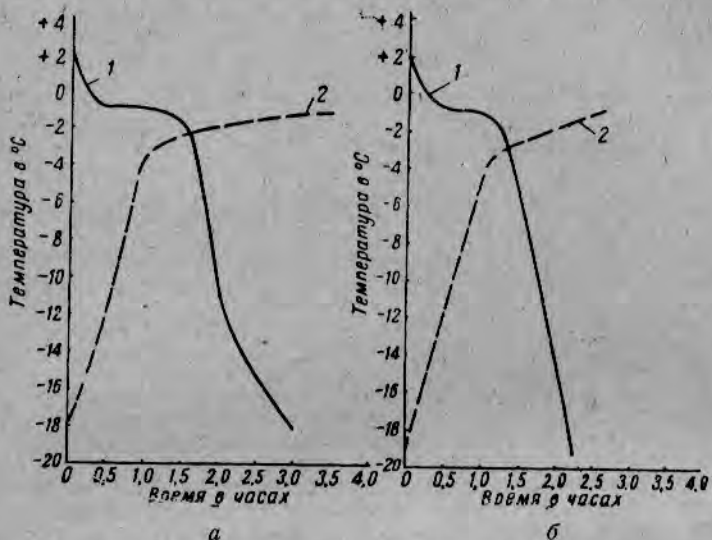


Рис. 1. Изменение температуры в толще мяса:

а — щуки весом 1440 г, б — щуки весом 880 г; 1 — при замораживании
2 — при дефростации.

рыбы, кроме ограничения ее подвижности во время убоя, стремились предотвратить изменения в убитой рыбе во время взятия от нее проб для анализов перед замораживанием.

Убитую рыбу делили на три порции; одну порцию немедленно исследовали и замораживали. Рыбу второй и третьей порции укладывали поштучно в полиэтиленовые мешочки и помещали на хранение в деревянные ящики с льдом; в ящиках рыбу пересыпали льдом в избыточном количестве, который по мере таяния пополняли. Вторую порцию рыбы сохраняли во льду в течение 1—2 суток до наступления посмертного окоченения, после чего исследовали и замораживали так же, как рыбу первой порции. Третью порцию рыбы сохраняли во льду до разрешения посмертного окоченения, а затем уже исследовали и замораживали.

Рыбу замораживали в камере низкотемпературного прилавка в потоке воздуха температурой от -26 до -28°C до температуры $-18, -20^{\circ}\text{C}$ в толще тела (у позвоночника). Температуру тела рыбы во время замораживания контролировали при помощи термометра сопротивления ВПТ конструкции НИИМРП (выпуск 1960 г.). Продолжительность замораживания рыбы в зависимости от ее величины составляла от 2 ч 15 мин до 3 ч 15 мин. Замороженную рыбу поштучно упаковывали в полиэтиленовые мешочки и выдерживали при температуре $-18, -20^{\circ}\text{C}$ в течение 3 суток для выравнивания температурного поля во всех участках тела. После этого рыбу подвергали дефростации и повторному исследованию.

Рыбу размораживали на воздухе при температуре $+16, +18^{\circ}\text{C}$ до тех пор, пока температура в толще мяса у позвоночника не достигала $0-1^{\circ}\text{C}$. Температуру рыбы во время размораживания контролировали так же, как при замораживании. На рис. 1 и 2 представлены кривые изменения температуры в теле щуки и карпа разного веса во время замораживания и дефростации. Рыбу, размороженную до температуры $0, -1^{\circ}\text{C}$, немедленно исследовали.

Чтобы проследить одновременно за изменением биохимических, физико-химических и структурно-механических свойств мяса рыбы во время холодильной обработки, при исследовании рыбы перед замораживанием и после дефростации определяли следующий комплекс показателей: содержание АТФ, растворимость актомиозина, рН, водоудерживающую способность и эластичность.

Порядок отбора проб для анализа был принят следующий. В начале опыта у каждого экземпляра свежей рыбы вырезали с одной стороны тела небольшие кусочки мяса для анализа, после чего рыбу замораживали, и в дальнейшем после ее дефростации брали для анализа соответственные кусочки мяса с другой стороны тела. Сопоставляя данные анализов кусочков мяса, взятых с обеих сторон тела одной и той же рыбы до и после замораживания, судили об изменениях свойств мяса рыбы во время холодильной обработки.

Предварительно в специальных опытах была проведена серия сравнительных анализов мяса из разных участков тела рыбы, причем было установлено, что величина отдельных показателей у одной и той же рыбы может заметно колебаться в зависимости от места взятия пробы. Так, в пробах мяса, взятого из середины спинки

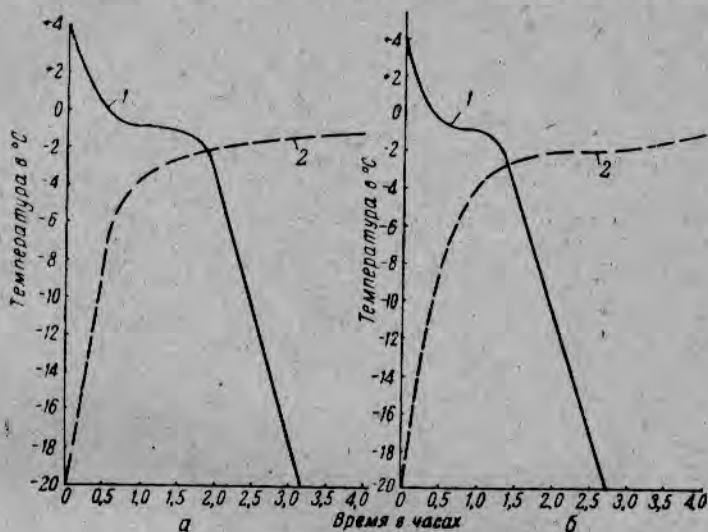


Рис. 2. Изменение температуры в толще мяса:

а — карпа весом 626 г, б — карпа весом 480 г; 1 — при замораживании, 2 — при дефростации.

рыбы, водоудерживающая способность оказалась гораздо выше (на 20—25%), а растворимость актомиозина больше (примерно в 1,5 раза), чем в пробах из приголовной и прихвостовой частей.

Упругость мяса была наиболее высокой в приголовной части рыбы, а в направлении к хвосту уменьшалась. Колебания pH были относительно небольшими, но все же в приголовной половине тушки pH мяса было несколько больше (на 0,1—0,2), чем в прихвостовой.

Учитывая эти данные, при проведении основных опытов по замораживанию и дефростации рыбы пробы мяса для исследования отбирали всегда из одних и тех же участков тела рыбы. Вследствие особенностей конфигурации тела участки взятия пробы у щуки и карпа несколько отличались. Участки на теле рыбы, принятые для взятия проб, показаны на рис. 3 и 4.

Методика определения отдельных показателей мяса рыбы приведена ниже.

Определение АТФ. Количество АТФ учитывали по наличию легко гидролизующегося фосфора (ЛГФ), как это было принято Головкиным и Першиной при изучении посмертных изменений в свежей рыбе [5, 12]. Кусочек мяса весом около 2 г растирали с кварцевым песком при добавлении небольшого количества раствора трихлоруксусной кислоты и выдерживали 20 мин при температуре 0°С для экстракции АТФ.

Экстракт отделяли центрифугированием и осаждали из него АТФ при помощи уксуснокислой ртути. Осадок промывали этиловым спиртом и растворяли в слабом растворе соляной кислоты. В отдельных порциях раствора определяли общее количество неорганического и органического фосфора (после гидролиза пробы) и отдельно неорганический фосфор. По разности между содержанием общего и неорганического фосфора находили количество легкогидролизующегося фосфора (ЛГФ). Количественный учет фосфора производили колориметрическим методом (на основе реакции образования молибденовой сини), пользуясь фотоэлектроколориметром-нефелометром ФЭК-Н-57.

Определение растворимости актомиозина. Этот показатель определяли по методике, рекомендованной Головкиным и Першиной [6, 11]. Кусочек мяса около 2 г растирали с кварцевым песком при добавлении раствора хлористого калия с pH 9,1. Смесь выдерживали 24 ч при температуре 0°С для экстракции актомиозина. Экстракт отделяли центрифугированием и осаждали из него актомиозин при

помощи ацетатного буферного раствора с рН 4,8 при десятикратном разбавлении охлажденной водой. Полученный осадок актомиозина переносили на фильтр, высушивали и взвешивали.

Определение рН мышечной ткани. Как известно, рН мышечной ткани можно определить тремя способами: путем измерения рН водной вытяжки из

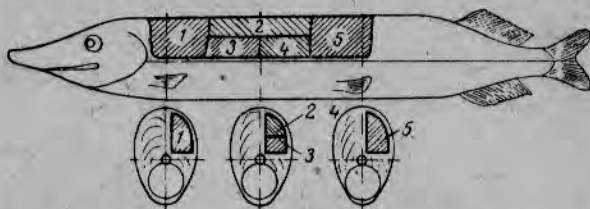


Рис. 3. Участки взятия проб мяса щуки для определения:

1 — эластичности, 2 — водоудерживающей способности, 3 — растворимости актомиозина, 4 — АТФ, 5 — рН.

измельченного мяса рыбы, путем измерения рН фарша и, наконец, непосредственно мышечной ткани. Следуя рекомендациям Лазаревского [9], мы избрали последний способ, позволяющий получить наиболее точные и надежные результаты. рН мяса рыбы

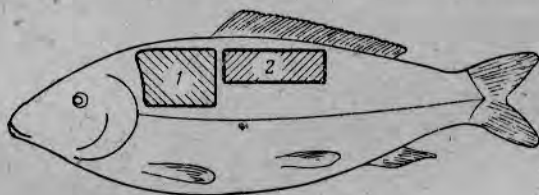


Рис. 4. Участки взятия проб мяса карпа для определения:

1 — эластичности, АТФ, растворимости актомиозина, рН, 2 — водоудерживающей способности.

определяли при помощи потенциометра со стеклянным электродом датской фирмы «Радиометр». Техника измерения была следующей: в кусочках мяса рыбы, вырезанных из определенных участков, делали небольшие проколы тонкой стеклянной палочкой и вводили в них электроды, прижимая их возможно плотнее к мясу. Затем периодически, включая и выключая прибор, делали несколько последовательных замеров рН, до тех пор пока не получали устойчивый результат. Обычно устойчивые значения рН достигались через 2—5 мин после введения электрода в мясо рыбы. рН измеряли в нескольких точках.

Определение водоудерживающей способности. В литературе описано несколько способов определения водоудерживающей способности мышечной ткани [2, 10, 13, 20], основанных на отжатии из нее сока путем центрифугирования или прессования. По имеющимся наблюдениям [21], применение центрифугирования предпочтительнее, так как позволяет получить более точные результаты и, кроме того, значительно ускоряет определение, что особенно важно при изучении гидрофильных свойств легкоизменяющихся систем, к которым относится и мясо рыбы.

При отжимании мяса на центрифуге, в зависимости от применяемых для этого приспособлений, выделяющийся сок можно учитывать по весу или объему. Способ учета сока по объему более простой и быстрый, его успешно применяли Головкин и Першина в Ленинградском техническом институте холодильной промышленности. Со своей стороны, испытав этот способ с учетом объема и веса выделившегося сока по методике, применявшейся во Всесоюзном научно-исследовательском холодильном институте Пискаревым, мы также нашли его удобным и использовали в работе.

Рис. 5. Центрифужная пробирка для определения водоудерживающей способности мяса рыбы:

1 — капилляр пробирки, 2 — решетка, на которую укладывают рыбу, 3 — пробка.

Порядок анализа был следующий. Кусок мяса весом 1—1,5 г (размером примерно 5×5×5 мм) помещали в центрифужную пробирку (рис. 5), в нижней части которой имеется градуированная капиллярная трубка объемом 0,2 или 0,4 мл (цена одного деления трубки соответственно равна 0,01 или 0,02 мл). Пробирку с испытуемым мясом вставляли в стаканчик лабораторной центрифуги и центрифугировали 10 мин при 3000 об/мин. Затем отсчитывали объем жидкости, собравшейся в капилляре.

Определение упругости мяса рыбы. Упругость (эластичность) мяса рыбы определяли на приборе Николаева по методике, описанной Воскресенским [3].

Кроме вышеуказанных анализов мяса для характеристики качественных изменений рыбы вели также наблюдения за ее органолептическими показателями до и после замораживания. При этом учитывали внешний вид рыбы, консистенцию тканей тела сырой рыбы, консистенцию сырого и вареного мяса, вкус и запах мяса после варки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты с щукой

Результаты проведенных наблюдений за изменением pH, растворимости актомиозина, содержания ЛГФ, водоудерживающей способности и эластичности мяса щуки при замораживании и дефростации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Номер образца	Вес рыбы в г	Продолжительность хранения рыбы во льду в часах	рН мяса		Актомиозин в г на 100 г мяса		ЛГФ в мг фосфора на 100 г мяса		Количество сока, выделившегося при центрифугировании в мл на 100 г мяса		Эластичность в %	
			перед замораживанием	после замораживания и дефростации	перед замораживанием	после замораживания и дефростации	перед замораживанием	после замораживания и дефростации	перед замораживанием	после замораживания и дефростации	перед замораживанием	после замораживания и дефростации
Рыба, только что убитая												
1	870	—	6,32	6,17	2,91	3,82	7,76	1,36	4,6	21,5	66	55
2	1320	—	6,42	6,22	1,86	2,19	10,63	0	4,3	12,2	81	49
3	1340	—	6,20	6,22	3,28	3,19	14,97	0,17	4,0	19,8	59	45
4	1315	—	6,18	6,13	2,79	—	9,03	0,14	5,0	19,3	74	—
5	870	—	6,00	6,01	3,82	4,21	—	—	4,0	18,7	—	—
6	897	—	6,10	5,72	4,04	3,50	—	—	4,2	19,5	—	—
Рыба в состоянии полного окоченения												
7	745	24	6,16	6,02	2,70	3,59	0	0,40	—	15,6	73	61
8	1440	20	—	—	3,15	5,17	0,52	0,57	8,1	14,9	39	43
9	880	40	6,02	5,93	5,50	4,10	0,23	0,25	6,6	14,5	77	72
10	840	46	6,01	5,99	6,12	5,72	—	—	7,8	19,4	48	52
11	1122	24	6,11	6,08	4,95	3,06	—	—	5,8	11,2	—	—
12	922	24	5,90	5,85	4,52	2,83	—	—	5,0	12,9	—	—
Рыба после разрешения окоченения												
13	900	120	6,27	6,20	4,72	2,44	0,27	0,38	7,2	8,6	36	42
14	1075	120	5,92	5,98	3,16	5,05	0,71	0,37	6,6	13,1	43	49
15	970	120	6,08	5,82	5,82	4,55	0,38	0,47	6,4	10,1	41	40
16	1300	120	6,24	6,26	3,15	2,83	—	—	6,9	11,0	—	—
17	760	120	6,12	6,16	3,57	4,64	—	—	9,4	12,0	—	—
18	1540	—	6,11	5,98	—	—	0,21	0,71	9,8	17,2	45	49
19	1817	—	5,93	5,90	—	—	0,63	0,25	9,2	15,0	40	44

Из табл. 1 видно, что у различных экземпляров живой рыбы сразу после убоя pH, содержание актомиозина и другие показатели качества мяса заметно отличались. Поскольку исследуемые рыбы были взяты из живорыбного садка не одновременно, а в разные сроки на протяжении почти 2 месяцев, можно полагать, что различие показателей мяса у разных рыб в какой-то мере было сопряжено с продолжительностью содержания рыбы в садке и связанным с ним утомлением и голоданием.

При сопоставлении величин pH у рыб, взятых из садка в разные сроки, это предположение подтверждается. Как видно из табл. 2, при большей продолжитель-

ности нахождения рыбы в садке pH ее мяса постепенно снижался. При этом наряду со снижением pH увеличивалась растворимость актомиозина (см. табл. 1).

Таблица 2

Номер образца	Вес рыбы в г	Продолжительность пребывания рыбы в садке в сутках	pH мяса
6/№	615	4	6,50
6/№	570	16	6,40
1	870	23	6,32
2	1320	41	6,42
3	1340	41	6,20
4	1315	41	6,18
5	870	61	6,00
6	897	61	6,10

У рыбы, мясо которой было с наиболее высоким pH — 6,42 (образец 2, табл. 1), обнаружено наименьшее количество актомиозина — 1,86%, а у рыбы с наиболее низким значением pH — 6,0—6,1 (образцы 5 и 6) — максимальное количество актомиозина — 3,8—4,0%. При pH мяса в пределах от 6,18 до 6,32 актомиозина в нем содержалось 2,8—3,3%.

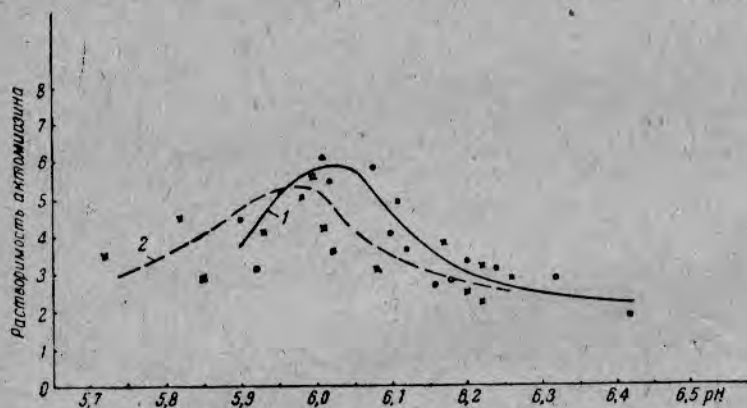


Рис. 6. Зависимость между величиной pH мяса и растворимостью актомиозина у рыбы:

1 — свежей охлажденной, 2 — дефростированной.

При хранении убитой рыбы во льду до наступления полного окоченения и далее до расслабления показатели мяса заметно менялись. У рыбы, достигшей состояния полного окоченения, pH мяса оказался в среднем на 0,2 ниже, чем у только что убитой рыбы, а после разрешения окоченения — снова несколько повысился.

Актомиозина из мяса окоченевшей рыбы было выделено больше (2,70—6,12, среднее 4,5%), чем из мяса только что убитой рыбы (1,86—4,04, среднее 3,1%), но в дальнейшем после разрешения окоченения произошло некоторое уменьшение растворимости актомиозина (3,15—5,82, среднее 4,08%).

Количество актомиозина у разных экземпляров рыбы в состоянии окоченения и после его разрешения, так же как и у только что убитой рыбы, довольно значительно колебалось. Возможно, эти колебания в какой-то мере зависели от того, что для анализа брали очень маленький кусочек мяса (около 2 г), причем в разных пробах могло находиться разное количество соединительной ткани, что влияло на результаты определения. Однако такого рода погрешности не должны были быть слишком большими, имея в виду, что пробы мяса для анализов брали всегда из точно определенного участка тела рыбы. Основная причина этих колебаний заключается, по-видимому, в другом. При сопоставлении величины pH и найденного количества актомиозина в мясе разных рыб, независимо от их состояния (только что убитая рыба, в состоянии окоченения и после его разрешения), можно видеть достаточно определенную связь между этими показателями.

Кривая на рис. 6 показывает, что у свежей и охлажденной рыбы растворимость актомиозина достигала максимума при pH мяса 6,0—6,05; при более высоких или низких значениях pH растворимость актомиозина резко снижалась.

Содержание ЛГФ в мясе только что убитой рыбы было довольно высоким (8—15 мг на 100 г мяса), но у рыбы окоченевшей, а также после разрешения окоченения были найдены очень малые и при том практически одинаковые количества ЛГФ (от 0 до 0,70 мг на 100 г мяса).

Выделение сока при центрифугировании мяса разных экземпляров только что убитой рыбы было почти одинаковым и составляло 4—5 мл на 100 г мяса.

У рыбы в состоянии окоченения потеря сока была больше и составила 5—8 мл на 100 г мяса, а у рыбы с разрешившимся окоченением оказалась еще большей — 6,4—9,8 мл на 100 г мяса. Таким образом, в ходе посмертного изменения рыбы происходило непрерывное уменьшение водоудерживающей способности мяса, что согласуется с данными наблюдений Пискарева [14].

Эластичность (упругость) мяса у рыбы после разрешения посмертного окоченения оказалась в 1,5—2 раза меньше (35—40%), чем у только что убитой рыбы (59—81%); у части окоченевшей рыбы эластичность была высокой (63—77%), как у только что убитой рыбы, а у части — низкой, подобно рыбе после окоченения (39—48%). Это позволяет предположить, что во время окоченения в какой-то момент создаются особые условия, вызывающие очень быстрые изменения в структуре мяса рыбы, что и проявляется в резком уменьшении его эластичности.

Из сопоставления показателей мяса одной и той же рыбы до и после замораживания и дефростации (табл. 1) видно, что холодильная обработка сопровождалась заметными изменениями свойств мяса рыбы, причем степень изменения зависела от качественного состояния исходной свежей рыбы. Наиболее значительно менялась водоудерживающая способность мяса, которая после холодильной обработки рыбы во всех случаях уменьшалась.

Наиболее значительное снижение водоудерживающей способности наблюдалось, когда замораживали только что убитую рыбу. В этом случае потеря сока при центрифугировании мяса после замораживания и дефростации увеличилась в 4—4,5 раза, в то время как при замораживании рыбы в состоянии окоченения — только в 2—2,5 раза, а после разрешения окоченения — в среднем в 1,5 раза. При этом важно отметить, что если перед замораживанием наиболее высокую водоудерживающую способность (или наименьшую потерю сока при центрифугировании) имело мясо только что убитой рыбы, то после замораживания и дефростации, напротив, — мясо рыбы, поступившей в обработку в состоянии окоченения или после его разрешения. Так, потеря сока при центрифугировании дефростированного мяса рыбы, замороженной сразу после убоя, составила в среднем 19 мл, замороженной в состоянии окоченения — 15 мл и после разрешения окоченения — 12 мл на 100 г.

Эластичность мяса также довольно сильно уменьшалась, когда рыбу замораживали сразу после убоя, но когда рыбу замораживали в состоянии окоченения или после его разрешения — практически не менялась. Величина эластичности мяса у разных образцов дефростированной рыбы в большинстве случаев оказалась очень близкой и мало зависела от состояния рыбы перед замораживанием.

Легко гидролизуемый фосфор (ЛГФ), в значительных количествах найденный лишь в мясе только что убитой рыбы (8—15 мг на 100 г), при ее замораживании и дефростации почти полностью разрушался. Во всех случаях в мясе дефростированной рыбы, так же как и в свежей в состоянии окоченения и после его разрешения, содержалось ничтожно малое количество ЛГФ (от 0 до 0,7 мг на 100 г). рН мяса дефростированной рыбы в большинстве случаев было несколько ниже, чем у исходной рыбы перед замораживанием. Надо, однако, отметить, что пределы колебаний крайних значений рН у отдельных образцов рыбы, замороженной в разном состоянии, после дефростации были примерно одинаковые — от 5,7—5,8 до 6,1—6,2.

Растворимость актомиозина у некоторых экземпляров рыбы после замораживания и дефростации оказалась большей, а у других, наоборот, меньшей. Прямой связи между изменением этого показателя и качественным состоянием исходной свежей рыбы на основании анализов отдельных экземпляров рыбы обнаружить не удалось. По этим анализам можно лишь отметить, что у дефростированной мороженой рыбы, так же как у свежей, проявилась некоторая зависимость между величиной рН мяса и растворимостью актомиозина (см. рис. 6).

Максимум растворимости актомиозина у дефростированной рыбы (рис. 6) наблюдался при рН—5,95—6,0, т. е. немного меньшем, чем у свежей рыбы. Средние значения рН мяса и количества актомиозина в нем, вычисленные для всей группы рыб, находившихся перед опытом в одинаковом качественном состоянии (по внешним признакам), показаны в табл. 3.

Эти средние величины не являются, конечно, вполне точными, но все же дают общее представление о тенденции изменения рН и растворимости актомиозина в рыбе при замораживании и дефростации. Из данных табл. 3 следует, что при замораживании рыбы независимо от ее исходного состояния, рН мяса незначительно понижается. Растворимость актомиозина, по данным табл. 3, при замораживании только что убитой рыбы имеет тенденцию к небольшому увеличению, а при замораживании в состоянии окоченения и после его разрешения, наоборот, к уменьшению. Однако видимый прирост или убыль в количестве актомиозина очень невелики (в пределах 10% от исходной величины) и поэтому относительно мало влияют на величину растворимости актомиозина у дефростированной рыбы. Растворимость актомиозина,

как видно из табл. 3, оказалась зависящей в основном от состояния рыбы перед замораживанием.

Таблица 3

Состояние рыбы	рН мяса рыбы		Актомиозин в г на 100 г мяса	
	перед замораживанием	после замораживания и дефростации	перед замораживанием	после замораживания и дефростации
Только что убитая	6,20	6,08	3,1	3,4
В состоянии окоченения	6,04	5,97	4,5	4,1
После разрешения окоченения . .	6,10	6,04	4,1	3,9

При органолептических исследованиях рыбы наблюдалось следующее. У щуки, замороженной сразу после убоя, после дефростации на поверхности тела выделилось значительное количество слизи, подобно тому как это бывает у свежей рыбы на ранней стадии посмертного изменения до наступления окоченения. У рыбы, которая была заморожена в состоянии окоченения и после его разрешения, этого явления не наблюдалось. Специфический запах, свойственный свежей щуке, у дефростированной рыбы как в сыром, так и вареном виде был значительно ослаблен.

При дегустации вареной рыбы¹ лучшим по виду и наиболее нежным и сочным по консистенции и вкусу было мясо рыбы, замороженной после разрешения посмертного окоченения, а также совершенно свежей, не подвергавшейся замораживанию рыбы, убитой непосредственно перед варкой. На втором месте оказалась свежая рыба, в состоянии расслабления после окоченения. Свежая рыба, в состоянии окоченения и рыба, замороженная сразу после убоя, получила худшую оценку; мясо у этой рыбы было менее вкусным и суховатым. Наихудшую оценку получило мясо рыбы, замороженной в состоянии окоченения.

Опыты с карпом

При опытах с карпом, в отличие от опытов с щукой, не представилось возможным брать от одной рыбы пробы мяса для определения всех интересующих нас показателей. Поэтому, проводя опыты с карпом, от каждой рыбы (из средней части) брали только две пробы мяса, причем сочетали определение водоудерживающей способности с определением какого-либо другого показателя — рН, растворимости актомиозина, ЛГФ или эластичности.

Водоудерживающая способность мяса была избрана в качестве ведущего показателя на основании результатов опытов с щукой, показавших его большое значение. Чтобы иметь возможность сравнивать получаемые данные и избежать по возможности неточностей, связанных с индивидуальными колебаниями величины показателей мяса у отдельных рыб, для исследования каждый раз брали несколько экземпляров рыб (6—9) в одинаковом состоянии; по полученным данным анализа отдельных рыб вычисляли средние значения показателей мяса для рыбы разного качественного состояния до и после ее замораживания. Полученные результаты анализов приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, в опытах с карпом подтвердились основные закономерности в изменениях отдельных показателей мяса рыбы при замораживании и дефростации (рН, ЛГФ, водоудерживающей способности и эластичности), установленные в опытах с щукой. При опытах с карпом эти изменения в некоторой части выявились даже еще более отчетливо (например, в отношении рН мяса), возможно, вследствие того, что экземпляры исходного живого карпа, взятые для опытов, были очень близкими по качеству, так как содержались в живорыбном садке в течение непродолжительного времени (менее 1 месяца).

В отличие от щуки, у карпа наблюдалась лишь тенденция к некоторому уменьшению растворимости актомиозина при замораживании только что убитой рыбы. Однако, обнаружившееся уменьшение растворимости актомиозина у карпа, так же как и увеличение у щуки, было относительно небольшим (в пределах 10% от исходной величины).

Образцы дефростированного мороженого карпа отличались от исходного свежего более тусклой и темной окраской. У карпа, замороженного сразу после убоя, так же как и у щуки, при дефростации на поверхности тела появилось большое количество слизи.

¹ Дегустация проводилась без предварительного уведомления дегустаторов об особенностях обработки каждого представленного им образца рыбы.

Таблица 4

Показатели	Рыба только что убитая		Рыба в состоянии расслабления после окоченения	
	перед замораживанием	после замораживания и дефростации	перед замораживанием	после замораживания и дефростации
pH	6,82—7,18	6,08—6,86	6,20—6,54	6,20—6,34
Актомиозин в г на 100 г мяса . .	7,04	6,45	6,41	6,27
	4,9—7,1	3,8—6,1	4,1—5,9	4,0—4,8
ЛГФ в мг фосфора на 100 г мяса .	5,6	5,1	5,1	4,4
	11,4—15,8	0,33—1,03	0,21—1,03	0,79—1,89
Эластичность в %	14,1	0,70	0,54	1,34
Количество сока, выделившегося при центрифугировании, мл на 100 г мяса	78—96	49—56	54—64	46—49
	88	53	58	47
	3,1—8,6	14,5—28,3	4,8—13,3	8,4—18,7
	5,2	19,4	8,7	13,0

Примечание. В числителе показаны пределы колебаний, а в знаменателе—средние значения.

Особенно показательным было изменение консистенции мяса рыбы. У только что убитого свежего карпа мясо (сырое) было плотным, упругим и при нажиме пальцами совершенно не выделяло влаги, но после замораживания и дефростации оно оказалось заметно разрыхленным и при нажиме пальцами выделяло значительное количество сока. У свежего карпа в состоянии размягчения после окоченения мясо было, хотя и упругим, но более мягким, чем у только что убитого карпа, однако после замораживания и дефростации—заметно не изменилось и при нажиме пальцами почти не выделяло влаги.

ВЫВОДЫ

1. При замораживании и дефростации рыбы изменяются биохимические, физико-химические и структурно-механические свойства ее мяса, причем степень изменения зависит от качественного состояния рыбы перед замораживанием. Наиболее значительные изменения свойств мяса наблюдаются при замораживании абсолютно свежей рыбы (сразу после изъятия ее из воды). У рыбы, находящейся в состоянии окоченения или последующего размягчения тканей, изменение свойств мяса в результате замораживания менее заметно.

2. При замораживании совершенно свежей рыбы сразу после изъятия из воды в мясе ее происходит быстрый распад АТФ и понижается pH подобно тому, как это наблюдается во время посмертного изменения свежей рыбы, сохраняемой во льду, при наступлении у нее окоченения.

3. Во время замораживания рыбы происходит значительное изменение гидрофильных свойств ее мяса (водоудерживающей способности), которое обуславливается, по-видимому, не только биохимическими процессами, но является также результатом физического действия низкой температуры на белковые системы мяса рыбы.

4. В проведенных опытах со щукой и карпом у рыбы, замороженной в различном посмертном состоянии, после дефростации мясо заметно отличалось по водоудерживающей способности и по органолептическим качествам. Лучшей по качеству (вкусу и консистенции) признана рыба, замороженная в состоянии расслабления после окоченения; мясо такой рыбы после дефростации имело наибольшую водоудерживающую способность.

5. Полученные данные показывают, что мороженый продукт хорошего качества можно получить из рыбы в состоянии расслабления после окоченения и не подвергают имеющихся мнений относительно предпочтительности замораживания рыбы до посмертного окоченения.

Этот вывод требует дополнительно проверить с учетом возможности применения различных способов дефростации мороженой рыбы, а также более длительного хранения ее с момента замораживания до дефростации.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бромлей Г. Ф. Посмертные изменения строения ткани рыбы. Известия ТИНРО. Т. 31. Владивосток; Приморское краевое издательство, 1949.
2. Воскресенский Н. А. Структурно-механические свойства мышечной ткани леща. «Рыбное хозяйство», 1955, № 5.
3. Воскресенский Н. А. Технология посола, копчения и сушки рыбы. Пищепромиздат, 1958.
4. Головкин Н., Алямовский Н., Першина Л. и Шаган О. Механохимия мышечной ткани при холодильной обработке мяса и рыбы. Сборник докладов от СССР на московской конференции Международного института холода. Госторгиздат, 1959.
5. Головкин Н. А. и Першина Л. И. О роли аденозинтрифосфорной кислоты при холодильной обработке и хранении рыбы. «Рыбное хозяйство», 1957, № 9.
6. Головкин Н. А. и Першина Л. И. Растворимость актомиозина как биохимический показатель процессов в мышцах рыбы при ее холодильной обработке. «Рыбное хозяйство», 1958, № 12.
7. Головкин Н. А., Чижев Г. Б. и Школьников Е. Ф. Холодильная технология пищевых продуктов. Госторгиздат, 1955.
8. Зайцев В. П. Холодильное консервирование рыбных продуктов. Пищепромиздат, 1956.
9. Лазаревский А. А. Объективные способы оценки свежести пресноводной рыбы. Докторская диссертация. Мосрыбвтуз, 1940.
10. Леванидов И. П. Водоудерживающая способность мяса рыбы и ее значение при посоле. Труды ВНИРО. Т. XL. Пищепромиздат, 1959.
11. Першина Л. И. О методах определения растворимости актомиозина в мышцах рыбы. Известия высших учебных заведений. «Пищевая технология», 1958, № 5.
12. Першина Л. И. Аденозинтрифосфорная кислота как фактор, характеризующий биохимические процессы при холодильной обработке рыбы. Труды ЛТИХПа. Т. V. Госторгиздат, 1958.
13. Пискарев А. И. Влияние предварительного хранения рыбы на ее гистологическую структуру и гидрофильные свойства при замораживании. Сборник докладов от СССР на московской конференции Международного института холода. Госторгиздат, 1959.
14. Пискарев А. И. и Лукьяница Л. Качественные изменения рыбы при замораживании. «Холодильная техника», 1958, № 4.
15. Пискарев А. И., Крылов Г. и Лукьяница Л. Характеристика гистологических изменений рыбы при замораживании. «Холодильная техника», 1958, № 4.
16. Технология рыбных продуктов. Под. ред. проф. Ф. С. Касаткина. Пищепромиздат, 1940.
17. Тресслер Д. Морские продукты промышленного назначения. Снабтехиздат, 1932.
18. Тэйлор Г. Замораживание рыбы. Изд. Научного института рыбного хозяйства, 1930.
19. Тухшнайф М. В. Холодильная технология. Пищепромиздат, 1938.
20. Янушкин Н. П. Изменение размороженного мяса в зависимости от продолжительности хранения до замораживания и температуры замораживания. Кандидатская диссертация, 1954.
21. Янушкин Н. П. Определение потерь мясного сока при отжати центрифугированием. Труды МТИИММПа. Вып. 8. Пищепромиздат, 1958.
22. Bito M., Amano K. Significance of the Decomposition of Adenosinetriphosphate in Fish Muscle Near the Temperature of -2°C . Advance proof. of 10th Jnt. Cong., 1959.
23. Connell J. J. Aggregation of cod myosin during frozen storage Nature, v. 183, N 4662, 1959.
24. Finn D. B. The denaturation of Fish Muscle Proteins by Freezing. Contributions to Canadian Biology and Fisheries v. 8, 1934, N 18.
25. Dr. Källert E. Die gewebeveränderung der Fischmuskeln beim gefrieren Berlin Tierärztliche wochenschrift, 1931, N 29.
26. Nikkilä O. E., Linko R. R. Denaturation of myosin during defrosting of Frozen Fish, Food Research, 1954, v. 19, N 2.
27. Plank R., Ehrenbum E., Reiter K. Das Konservierung von Fischen durch gefrierverfahren, 1916.
28. Reay G. A. The influence of freezing temperatures on haddock's muscle. Part 1. J. Soc. Chem. Ind. (London), 52 (T), 1933.
29. Reay G. A. The influence of freezing temperatures on haddock's muscle. Part 2. J. Soc. Chem. Ind. (London), 53 (T), 1934.
30. Stansby M. E. Factors to be considered in the freezing and cold Storage of fishery products. Fishery Leaflet 429. Refrigeration of Fish Part 3, 1956. United States Departament of the Interior.

31. Stansby M. E. Haw to Freeze and store Fish Refrigeration J. V. 20, 1957, N 11.
32. Stiles W. Preservation of Food Products by Refrigeration Food Investigation board, Spec. rep. London, 1923, N 7.
33. Seagran L. H. Analysis of the protein constituents of drip from thawed fish muscle. Food Research, v. 23, 1958, N 2.
34. Tanaka K. Freezing, cold storage and defrosting of whole round skip-jack. J. of the Tokyo university of Fisheries, v. 44, 1958, N 1—2.
35. Hiroshi Okuno. On the Ice Crystal Formed in the Tissues of Frozen Fish. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, V. 4, 1935, N 4.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СВЕЖЕЙ РЫБЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ЛУЧЕЙ

Канд. техн. наук А. В. КАРДАШЕВ,
инженер-технолог Ю. А. КОРЖОВА

Бактерицидное действие ионизирующих излучений было обнаружено вскоре после открытия рентгеновских лучей и радиоактивных элементов. Однако только в последние 10—15 лет его стали изучать с целью применения в пищевой промышленности для стерилизации или пастеризации различных продуктов, а также для удлинения сроков хранения плодов и овощей и дезинсекции.

Для стерилизации поверхности продукта можно применять электроны, ускоренные до высоких энергий на специальных установках; для стерилизации всей массы продукта пригодны гамма-лучи, возможный пробег которых в пищевом продукте без значительного ослабления интенсивности измеряется десятками сантиметров [20].

Некоторый суммарный эффект излучения определяется дозой, которая характеризует его ионизирующую способность и величину энергии, поглощенной материалом. Известны несколько единиц доз излучения, применяемых в настоящее время: 1) рентген — эквивалентен 87 эрг, поглощенным 1 г воздуха, 2) рад — эквивалентен 100 эрг, поглощенным 1 г вещества и 3) фэр — физический эквивалент рентгена (применяют для любого вида ионизирующего излучения) — доза, при которой энергия, поглощенная 1 г мышечной ткани, равна 93 эрг [5].

Различными путями все радиационные излучения ведут в результате к ионизации и химической диссоциации воды. В процессе облучения происходят значительные изменения водной среды, в тесной связи с которой находятся все сложные молекулы биосубстрата. При этом резко меняется окислительно-восстановительный потенциал среды, в результате чего в биосубстрате возникают некоторые реакции. Большое влияние на ход процесса радиолиза воды, кроме кислорода, оказывает рН среды, а также наличие веществ с восстановительными и окислительными свойствами.

Кроме косвенного действия через продукты радиолиза воды, излучения могут непосредственно передавать энергию атомам и молекулам веществ [8, 11, 12, 13, 16, 18, 20].

Лучевая стерилизация микроорганизмов имеет свои особенности. Стерилизующие дозы не вызывают непосредственной мгновенной гибели микроорганизмов. Облученные бактерии, дрожжи и плесени остаются некоторое время живыми и в них продолжает протекать ряд биохимических процессов. Наиболее легко и при относительно меньших дозах излучений угнетается процесс размножения, более устойчивым является процесс роста микроорганизмов. Вегетативные формы микроорганизмов более чувствительны к облучению, чем бактериальные споры; наиболее устойчивыми являются ферментативные системы микроорганизмов. Интересно отметить, что для уничтожения 50% микробов, содержащихся в субстрате, достаточны дозы в пределах от 1 тыс. до 10 тыс. р, а для полной стерилизации необходимы дозы не менее 1,5—2,0 млн. р [12, 20].

Исследований по использованию ионизирующих излучений для консервирования рыбы и морепродуктов проведено пока очень мало [20, 23, 27, 28]. В Советском Союзе такие работы проводит ВНИРО с 1957 г. [1, 2, 7, 9].

В задачи настоящего исследования входило: определение стерилизующих доз для свежей рыбы; выявление органолептических изменений рыбы в результате облучения; изучение химических и физико-химических изменений в рыбе при облучении.

Для решения этих задач было проведено большое количество опытов облучения различных видов рыбы — сазана, карпа, сома, щуки, сельди и др. В проводившихся опытах рыбу помещали в стеклянные консервные банки, которые герметизировали при атмосферном давлении, под вакуумом и с углекислым газом, после чего подвергали облучению гамма-лучами кобальта-60 дозами от 0,2 до 2,0 млн. р.

31. Stansby M. E. How to Freeze and store Fish Refrigeration J. V. 20, 1957, N 11.
 32. Stiles W. Preservation of Food Products by Refrigeration Food Investigation board, Spec. rep. London, 1923, N 7.
 33. Seagran L. H. Analysis of the protein constituents of drip from thawed fish muscle. Food Research, v. 23, 1958, N 2.
 34. Tanaka K. Freezing, cold storage and defrosting of whole round skip-jack. J. of the Tokyo university of Fisheries, v. 44, 1958, N 1—2.
 35. Hiroshi Okuno. On the Ice Crystal Formed in the Tissues of Frozen Fish. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, V. 4, 1935, N 4.
-

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СВЕЖЕЙ РЫБЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ЛУЧЕЙ

Канд. техн. наук А. В. КАРДАШЕВ,
инженер-технолог Ю. А. КОРЖОВА

Бактерицидное действие ионизирующих излучений было обнаружено вскоре после открытия рентгеновских лучей и радиоактивных элементов. Однако только в последние 10—15 лет его стали изучать с целью применения в пищевой промышленности для стерилизации или пастеризации различных продуктов, а также для удлинения сроков хранения плодов и овощей и дезинсекции.

Для стерилизации поверхности продукта можно применять электроны, ускоренные до высоких энергий на специальных установках; для стерилизации всей массы продукта пригодны гамма-лучи, возможный пробег которых в пищевом продукте без значительного ослабления интенсивности измеряется десятками сантиметров [20].

Некоторый суммарный эффект излучения определяется дозой, которая характеризует его ионизирующую способность и величину энергии, поглощенной материалом. Известны несколько единиц доз излучения, применяемых в настоящее время: 1) рентген — эквивалент 87 эрг, поглощенным 1 г воздуха, 2) рад — эквивалентен 100 эрг, поглощенным 1 г вещества и 3) фэр — физический эквивалент рентгена (применяют для любого вида ионизирующего излучения) — доза, при которой энергия, поглощенная 1 г мышечной ткани, равна 93 эрг [5].

Различными путями все радиационные излучения ведут в результате к ионизации и химической диссоциации воды. В процессе облучения происходят значительные изменения водной среды, в тесной связи с которой находятся все сложные молекулы биосубстрата. При этом резко меняется окислительно-восстановительный потенциал среды, в результате чего в биосубстрате возникает некоторые реакции. Большое влияние на ход процесса радиолитической воды, кроме кислорода, оказывает рН среды, а также наличие веществ с восстановительными и окислительными свойствами.

Кроме косвенного действия через продукты радиолитической воды, излучения могут непосредственно передавать энергию атомам и молекулам веществ [8, 11, 12, 13, 16, 18, 20].

Лучевая стерилизация микроорганизмов имеет свои особенности. Стерилизующие дозы не вызывают непосредственной мгновенной гибели микроорганизмов. Облученные бактерии, дрожжи и плесени остаются некоторое время живыми и в них продолжает протекать ряд биохимических процессов. Наиболее легко и при относительно меньших дозах излучений угнетается процесс размножения, более устойчивым является процесс роста микроорганизмов. Вегетативные формы микроорганизмов более чувствительны к облучению, чем бактериальные споры; наиболее устойчивыми являются ферментативные системы микроорганизмов. Интересно отметить, что для уничтожения 50% микробов, содержащихся в субстрате, достаточны дозы в пределах от 1 тыс. до 10 тыс. р, а для полной стерилизации необходимы дозы не менее 1,5—2,0 млн. р [12, 20].

Исследований по использованию ионизирующих излучений для консервирования рыбы и морепродуктов проведено пока очень мало [20, 23, 27, 28]. В Советском Союзе такие работы проводит ВНИРО с 1957 г. [1, 2, 7, 9].

В задачи настоящего исследования входило: определение стерилизующих доз для свежей рыбы; выявление органолептических изменений рыбы в результате облучения; изучение химических и физико-химических изменений в рыбе при облучении.

Для решения этих задач было проведено большое количество опытов облучения различных видов рыбы — сазана, карпа, сома, щуки, сельди и др. В проводившихся опытах рыбу помещали в стеклянные консервные банки, которые герметизировали при атмосферном давлении, под вакуумом и с углекислым газом, после чего подвергали облучению гамма-лучами кобальта-60 дозами от 0,2 до 2,0 млн. р.

Облученные образцы сохраняли при комнатной температуре (15—18°С) и на холоде при температуре от 0 до +5°С. Сразу после облучения и в процессе последующего хранения рыбу исследовали¹, пользуясь при этом стандартными и некоторыми специальными методами [3, 4, 10, 14, 24].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕРИЛИЗУЮЩИХ ДОЗ

Для свежей рыбы величина стерилизующей дозы зависит не только от начального общего содержания в ней микрофлоры, но и от состава ее [28].

В литературе имеются указания, что между величиной дозы облучения и количеством выживающих микроорганизмов существует определенная зависимость, подчиняющаяся экспоненциальному закону: логарифм числа микроорганизмов ($\lg n$) обратно пропорционален величине дозы [11, 20, 28]. Полученные нами данные подтверждают указанную закономерность (рис. 1).

Как видно из рис. 1, при содержании в 1 г мяса (филе) свежей рыбы 0,1—10 млн. микробных клеток после воздействия дозой 1,5 млн. р количество их снижается до единиц или десятков, иногда они вообще не обнаруживаются. В процессе хранения облученной рыбы количество микробных клеток в ней, независимо от температуры и дозы облучения, вначале возрастает, а затем опять резко снижается. Содержание микробных клеток в облученном филе сазана во время хранения² показано в табл. 1.

Количество остаточной микрофлоры в продукте при лучевой стерилизации, также как и при термической, зависит от первоначального обсеменения продукта. Однако по морфологическим признакам остаточная микрофлора в продуктах, подвергавшихся лучевой стерилизации, резко отличается от типичной остаточной микрофлоры обычных баночных консервов. Под действием облучения кокки теряют способность окрашиваться по Граму [17].

При хранении рыбы, облученной нестерилизующими дозами (до 1,5 млн. р), свойственная ей ранее микрофлора, угнетенная воздействием ионизирующего излучения (бактериостатический эффект), имеет тенденцию к восстановлению [28]. Наблюдения А. Н. Куликова (ВНИРО) и других исследователей показывают, что наиболее стойкими к облучению являются микрококки, а наименее стойкими — протеолитические микробы [11, 12, 17].

Таблица 1

Доза облучения в млн. р	Продолжительность хранения в сутках	Количество микробных клеток, обнаруженное в 1 г мяса рыбы во время хранения	
		при 0, +5°С	при 15—18°С
0,6	12	$3,8 \times 10^3$	—
	99	$6,1 \times 10^6$	—
	135	$7,0 \times 10^1$	—
1,5	15	Не обнаружены	Не обнаружены
	31	$4,3 \times 10^1$	$6,0 \times 10^1$
	99	$8,7 \times 10^3$	$4,4 \times 10^3$
	135	Не обнаружены	Не обнаружены

Микробиологические анализы рыбы до и после облучения, а также опыт продолжительного хранения облученной свежей рыбы (более 3 лет) показали, что для получения практически стерильного продукта достаточна доза облучения в 1,5 млн. р.

ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ РЫБЫ

Облучение вызывает изменение консистенции, вкуса, запаха и цвета рыбы, однако, степень изменения этих признаков у разных видов свежей рыбы неодинакова и зависит от дозы облучения. У свежей рыбы после облучения естественный

¹ В работе участвовала лаборант А. Т. Карнет.

² Микробиологические анализы выполнены А. Н. Куликовым.

вкус и аромат обычно сохранялся, но вместе с тем появлялся легкий посторонний оттенок в запахе и вкусе, который можно определить как «металлический». Этот оттенок у разных видов рыбы был выражен в разной степени. Иногда мясо свежих морских рыб после облучения приобретает также легкий запах креветок или крабов, а мясо пресноводных рыб — легкий запах подгоревшей рыбы.

Объясняется это явление образованием в рыбе небольших количеств летучих веществ в результате распада некоторой части аминокислот, аминов, амидов, жирных кислот и глицерина под действием облучения. К таким летучим веществам относятся сероводород, меркаптаны, аммиак, триметиламин и другие, которые образуются в количествах, не уловимых обычными микрометодами.

Посторонний привкус и запах, возникающий у некоторых видов рыб при облучении, во время последующего хранения и при термической обработке исчезал.

Консистенция рыбы после облучения становилась более плотной и даже сухой (треска, пикша), причем из рыбы выделялся сок. С повышением дозы облучения изменение консистенции усиливалось. Во время хранения облученной рыбы выделение сока из нее продолжалось, причем это явление было связано с автолизом. Особенно сильное выделение сока наблюдалось у сельди, сома, карпа и сазана.

Мясо рыбы с светлой окраской (треска, пикша, судак) при облучении обычно несколько темнело и приобретало оранжево-красный оттенок; в этом случае и сок, вытекающий из рыбы, был с красноватым оттенком. Цвет мяса сома, карпа, сазана, упакованного под вакуумом, после облучения становился пунцево-красным (также и сок); а цвет мяса, не подвергавшегося вакуумированию, — коричнево-красным, особенно на поверхности. Изменение цвета мяса при облучении обусловлено изменением гематиновых пигментов и находится в зависимости от дозы облучения и величины частичного давления кислорода в банке с упакованными образцами рыбы [15].

Хотя свежая рыба после облучения дозами 1,5—2,0 млн. р является практически стерильной, длительность хранения ее ограничена, так как протеолитические тканевые ферменты при таких дозах не инактивируются. Поэтому возможные сроки хранения разных видов облученной свежей рыбы зависят от активности содержащихся в ней ферментов и температурного режима хранения.

Наблюдения показали, что у облученной рыбы при хранении в результате автолиза может произойти полная деструкция тканей. Это явление наблюдалось у всех исследованных видов рыбы, но наступало в разные сроки в зависимости от вида рыбы и температуры ее хранения. Особенно сильно проявлялся автолиз при хранении облученной рыбы (треска, пикша), упакованной в банки, заполненные углекислым газом, который способствовал понижению рН рыбы.

В процессе хранения рыбы приобретенная ею при облучении окраска сохранялась.

При осмотрах облученной рыбы после длительного хранения (1—2 года) установлено, что рыба, обладающая активной ферментативной системой (карп, сазан, сельдь, салака) подвергалась типичной автолитической порче (произошла деструкция тканей и появился неприятный специфический запах — прелой листвы) у сельдевых рыб (сельди и салаки), кроме того, уже через полгода жир значительно окислился.

Данные органолептических испытаний позволяют заключить, что свежая нежирная рыба, подвергавшаяся облучению стерилизующими дозами, может храниться без значительного ухудшения качества при комнатной температуре (15—18°С) от 10 дней до 1 месяца, а при температуре 0, +5°С — от 1 до 6 месяцев в зависимости от вида рыбы.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ РЫБЫ

При исследовании азотистых веществ мяса рыбы установлено (табл. 2), что при облучении происходит уменьшение количества растворимых в воде белков и увеличение содержания небелкового азота (аминного азота, азота летучих оснований).

Уменьшение растворимости белков объясняется денатурирующим действием излучения. Пасынский [13] показал, что количество денатурированного серумальбумина при повышении дозы радиации от 0,3 до 2,5 млн. р увеличивается с 4,5 до 72,0%, т. е. почти пропорционально величине дозы. Установлено также, что с увеличением дозы возрастает количество свободных аминокислот и летучих оснований. Так, при облучении трески дозами 0,25; 0,5 и 1,0 млн. рад наблюдали [28] увеличение содержания летучих азотистых оснований соответственно на 140, 172 и 166% по сравнению с их исходным содержанием до облучения.

Проведенные нами определения свободных сульфгидрильных групп по методу, описанному Кольтгоффом и Харрисом [24], подтверждают наличие процесса денатурации белков в рыбе при облучении (табл. 3).

Как известно, по содержанию свободных сульфгидрильных групп (ССГ) можно судить о денатурационных процессах в белках. Из табл. 3 видно, что в резуль-

тате облучения свежей рыбы (только что убитой) количество ССГ увеличилось. Такой результат может быть получен только в том случае, если анализ рыбы проводили сразу после облучения, так как во время хранения облученной свежей

Таблица 2

Вид рыбы	Доза облучения в млн. р	Содержание различных форм азота в мясе свежей рыбы в % от общего азота			
		азот водорастворимых белков	азот небелковый	азот аминный	азот летучих оснований
Треска	Контроль	13,6	11,7	1,0	1,9
	0,6	10,8	12,5	2,1	2,7
	1,5	9,6	13,3	2,4	2,7
Карп	Контроль	11,2	13,2	—	—
	1,3	4,5	25,0	—	—

рыбы содержание ССГ в ней уменьшается. Так, например, в облученном свежем карпе наблюдалось уменьшение количества ССГ через 4 и 15 дней, 4 месяца, 14 месяцев и 2 года соответственно с 38,0 мг % до 37,2; 28,3; 20,5; 10,6 и 7,3 мг %.

Таблица 3

Объект исследования	Содержание свободных сульфгидрильных групп в мг на 100 г мяса рыбы		Прирост (+) или убыль (-) в % от исходного содержания
	до облучения	после облучения	
Свежая рыба:			
сом	33,0	39,8	+20
сом	36,4	39,8	+10
карп	36,4*	39,8	+10
Дефростированная рыба:			
сом	224	205	-9
карп	262	218	-16
карп	318	224	-18
сазан	232	208	-10
Фарш свежей рыбы в смеси с водой:			
сом	43,0	33,0	-15
сом	46,2	36,4	-21
карп	43,0	33,0	-23
карп	46,2	36,4	-21
Водная вытяжка из мяса сазана .	66,0	59,5	-14
Фарш дефростированной рыбы в смеси с водой:			
сом	248	158	-36
сом	228	185	-19
карп	274	218	-19
сазан	244	165	-22
сазан	215	172	-20
Фарш дефростированной рыбы в смеси с водой, вакуумированный:			
сом	228	216	-4
сазан	218	198	-9

* Величина содержания свободных сульфгидрильных групп того же порядка, что и в работе Тцукуда [19].

У дефростированной рыбы и в смеси фарша рыбы с водой содержание ССГ после облучения резко уменьшалось. Продолжительное вакуумирование (до остаточного давления 10—20 мм рт. ст.) фарша с водой перед облучением снижает

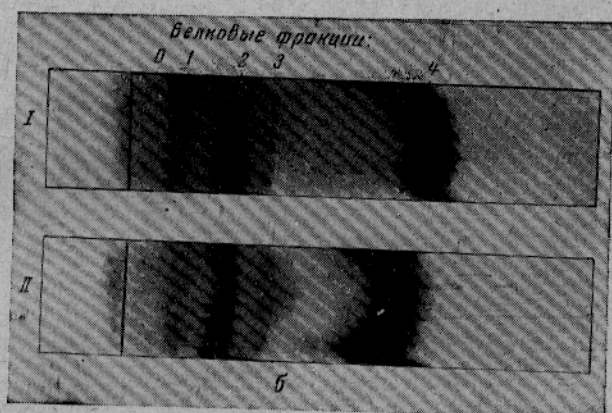


Рис. 2. Электрофореграммы водных вытяжек из мяса мороженой щуки:
 а — облучению подвергали фарш, б — облучению подвергали смесь фарша с водой (1:1). I — до облучения, II — после облучения (доза — 1,34 млн. р).

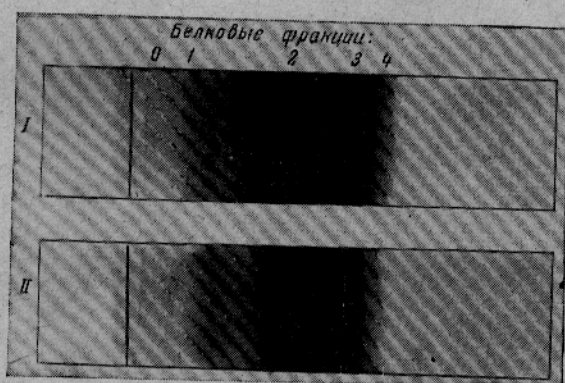


Рис. 3. Электрофореграмма водных вытяжек из мяса мороженого карпа:
 I — до облучения, II — после облучения (доза — 1,05 млн. р).

потери ССГ. Эти данные подтверждают имеющиеся в литературе сведения [7, 16, 17] об отрицательном воздействии облучения на продукт при избытке кислорода. По-видимому, образующиеся при радиоллизе воды активные радикалы (например, HO_2) воздействуют на ССГ, окисляя их в каком-то количестве до разнообразных сернистых соединений. Таким образом, при облучении могут происходить одновременно два процесса: образование ССГ и распад вновь образовавшихся и ранее имевшихся ССГ.

Для выяснения денатурационного действия облучения на отдельные фракции растворимых белковых веществ был применен метод электрофореза¹. Принцип метода электрофореза состоит в следующем. Молекулы белка содержат основные и кислые поляризующиеся группы и обычно имеют определенный электрический заряд. Величина этого заряда зависит от первоначальных свойств и вида белка, а также pH среды, в которой белок растворен. В щелочной среде (мы применяли вероналовый буферный раствор с pH 8,6) белковые вещества заряжаются отрицательно. Если поместить некоторое количество исследуемого белкового раствора на хроматографическую бумагу, пропитанную щелочным буферным раствором, и затем пропустить через бумагу постоянный электрический ток, то отрицательно заряженные молекулы белка будут перемещаться к аноду. При этом скорость перемещения заряженных молекул, т. е. расстояние, на которое они продвинулись за определенное время, будет тем больше, чем больше величина их заряда и меньше размер частиц. В результате на бумаге получается ряд полос, которые проявляют специальными красящими растворами [4, 6]. Проявленные (окрашенные) электрофореграммы (рис. 2, 3, 4) могут быть расшифрованы на денситометре для получения данных о количественном содержании отдельных фракций белка (рис. 5).

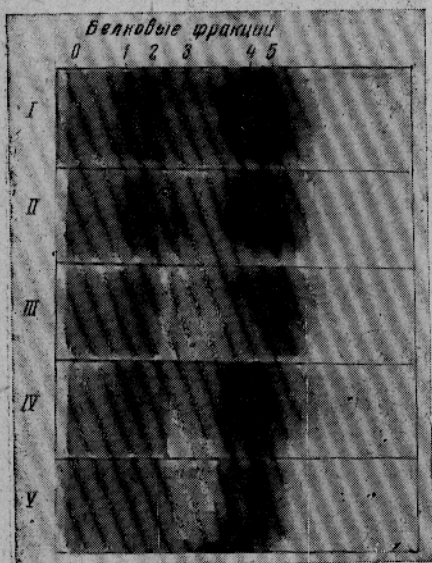


Рис. 4. Электрофореграммы водных вытяжек из мяса мороженой норвежской сельди:

I — до облучения, II — после облучения дозой 0,6 млн. p, III — после облучения дозой 1,0 млн. p, IV — после облучения дозой 1,5 млн. p, V — после облучения дозой 2,0 млн. p.

ни происходило явное изменение белковых веществ в результате их нагревания на бумаге, вследствие электролиза буферного раствора.

Из рис. 2, 3 и 4 видно, что количество белковых фракций, выделенных из водной вытяжки мяса разных рыб, было неодинаковым. Так, у щуки и карпа было выделено 4 фракции, а у сельди — 5 фракций. С повышением дозы облучения интенсивность окраски фракций 1, 2 и 3 уменьшалась, а у сельди фракции 1, 2 даже сливалась. Величина нулевой, наименее подвижной фракции обусловливается вероятно условиями центрифугирования водной вытяжки при отделении ее от фарша, но возможно также, что она зависит от агрегации белков в комплексы, не имеющие заряда, или мало подвижные из-за большой величины частиц.

Расшифровка электрофореграмм на денситометре и дальнейший подсчет площадей, ограниченных отдельными пиками (см. рис. 5), позволяет рассчитать относительное содержание отдельных белковых фракций (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что наименьшие изменения в процессе облучения претерпевают наиболее подвижные фракции, близкие альбумину (фракции 4 и 5). Только в опыте облучения фарша щуки в смеси с водой наблюдалось некоторое относительное уменьшение содержания фракций, близких к альбумину, в остальных случаях наблюдалось даже небольшое увеличение их. Менее подвижные фракции (1, 2 и 3) белковых веществ типа глобулинов, видимо, наиболее чувствительны к облучению и относительное содержание их после облучения, как правило, уменьшается. Это особенно заметно, если учесть абсолютное уменьшение содержания белков в водной вытяжке из рыбы в результате облучения (см. последнюю графу табл. 4).

Кроме изменения содержания белковых и небелковых азотистых веществ в рыбе, в результате облучения также наблюдались изменения жира. Результаты

¹ Использовали аппарат типа ЭФА-1.

определения некоторых показателей жира мяса норвежской сельди: до и после облучения¹, а также во время хранения облученной сельди (при температуре от 0 до 5°С) и контрольной мороженой сельди (при температуре минус 10—12°С), представлены на рис. 6 и 7.

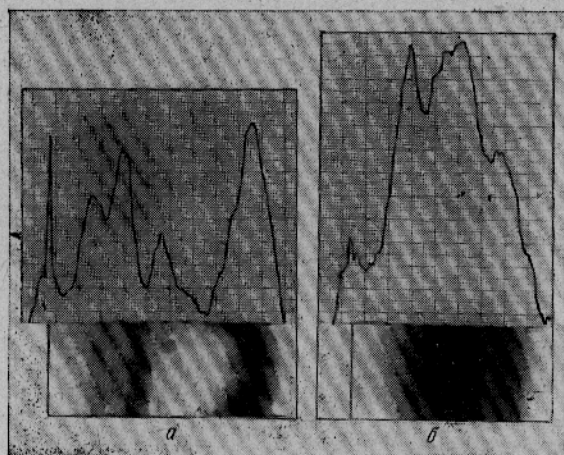


Рис. 5. Диаграммы, полученные при расшифровке электрофореграмм на денситометре. Распределение оптической плотности окрашенных отдельных фракций белка по длине электрофореграммы:

а — вытяжка из мяса щуки, б — вытяжка из мяса карпа.

Таблица 4

Доза облучения в млн. р	Содержание различных белковых фракций в водной вытяжке из мяса рыбы в % к общему количеству белковых веществ водной вытяжки ¹						Содержание растворимых белков в % к контролю
	0	1	2	3	4	5	
Щука мороженная							
Контроль	8	19,5	23	7	42,5	0	100
	1,3	9	20,0	18	9	44,0	0
Щука мороженная (фарш в смеси с водой)							
Контроль	7	13,0	25,5	8,5	46,0	0	100
	1,3	5	16,5	24,0	9,0	45,5	0
Карп мороженный							
Контроль	12	39	22,0	15	12,0	0	100
	2,2	8	74,5		17,5	0	82
Карп свежий (литературные данные [21])							
Контроль	12	40	20	23	6	0	—
Сельдь норвежская мороженная ²							
Контроль	14	18	13	11,5	11	32,5	100
0,6	9	27,5		17,5	13,5	32,5	98
1,0	11,5	25		11	20	32,5	95
1,5	9	24		13	19	35,0	91
2,0	19,5	20		9	9	33,5	89

¹ Нулевая фракция — малоподвижная; 1, 2 и 3 фракции — белковые вещества, близкие к глобулинам; 4 и 5 фракции — белковые вещества, близкие к альбуминам.

² Облученную сельдь (дефростированную) исследовали после хранения в течение 60 дней при 0, +5°С; контролем служила мороженная сельдь.

¹ Для опыта была взята мороженная сельдь.

Из рис. 6 видно, что перекисное число жира, выделенного из сельди сразу после облучения, вне зависимости от дозы облучения было значительно меньше, чем у исходной мороженой сельди. В процессе хранения облученной сельди при температуре от 0 до +5°С перекисные числа жира также имели тенденцию к уменьшению. Напротив, у мороженой сельди во время хранения (при отсутствии герметической упаковки) перекисные числа резко возрастали.

Кислотное число жира сельди (рис. 7) после облучения и в процессе хранения в течение 60 дней возрастало. При дальнейшем хранении у мороженой сельди кислотное число продолжало увеличиваться, а у облученной — обнаружило тенденцию к уменьшению.

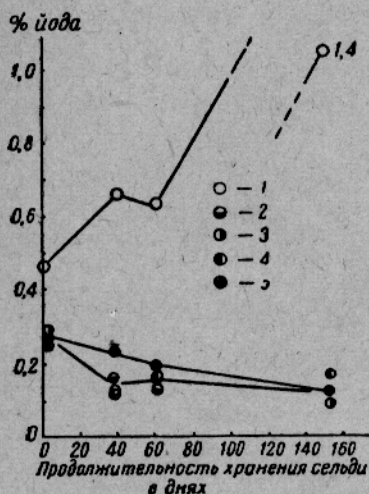


Рис. 6. Изменение перекисного числа жира в мясе мороженой сельди при ее облучении и дальнейшем хранении:

1 — до облучения, 2 — после облучения дозой 0,6 млн. р, 3 — после облучения дозой 1,0 млн. р, 4 — после облучения дозой 1,5 млн. р, 5 — после облучения дозой 2,0 млн. р.

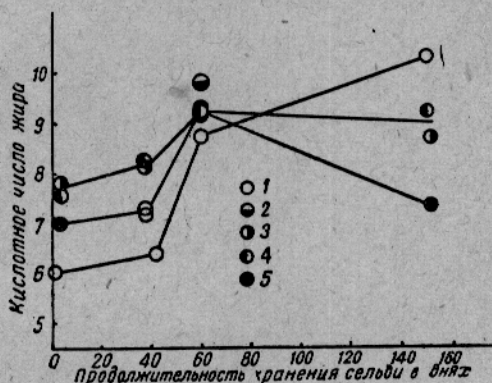


Рис. 7. Изменение кислотного числа жира в мясе мороженой сельди при ее облучении и дальнейшем хранении:

1 — до облучения, 2 — после облучения дозой 0,6 млн. р, 3 — после облучения дозой 1,0 млн. р, 4 — после облучения дозой 1,5 млн. р, 5 — после облучения дозой 2,0 млн. р.

Наряду с исследованиями изменений азотистых веществ и жира определяли pH и гидрофильность мяса рыбы, а также потери им сока и жира в результате облучения.

Под действием облучения обнаружилось значительное изменение концентрации водородных ионов мяса рыбы (табл. 5).

Таблица 5

Объект исследования	Доза облучения в млн. р	рН мяса рыбы			
		после облучения	после хранения при 0, + 5°С в течение		
			38 дней	60 дней	
Сом свежий	Контроль	6,85	—	—	
	1,0	6,65	—	—	
	1,5	6,50	—	—	
	2,0	6,20	—	—	
Шука мороженная	Контроль	6,32	—	—	
	1,3	6,45	—	—	
Сельдь норвежская вареная	Контроль	6,45	—	—	
	1,1	6,52	—	—	
Сельдь норвежская мороженная	Контроль	6,48	—	—	
	0,6	6,48	6,45	6,18	
	1,0	6,55	6,48	6,55	
	1,5	6,62	6,58	6,58	
	2,0	6,65	6,62	6,55	

У мороженой рыбы (сельдь и щука), а также у вареной сельди после облучения величина pH мяса увеличивалась, а у свежего сома, напротив, уменьшалась. Объяснить это различие пока не представляется возможным.

Во всяком случае изменение концентрации водородных ионов в мясе рыбы после облучения свидетельствует, что воздействие гамма-лучей способствует образованию каких-то новых соединений, природа которых еще не ясна.

При определении гидрофильности мяса модифицированным методом Думанского по растворяющей массе [3] установлено, что с повышением дозы облучения количество условно связанной воды уменьшается (табл. 6).

Таблица 6

Доза облучения в млн. p	Содержание связанной воды в % на сухое вещество			
	сельдь ¹		сом	
	после облучения	после хранения при 0, +5°C в течение 38 суток	после облучения	после хранения при 0, +5°C в течение 210 суток
Контроль	136	—	102*	—
1,0	130	95	192	—
1,5	122	95	175	167
2,0	117	120	132	189

¹ Сельдь норвежская мороженная.

* Исследовали только что убитую рыбу.

Вместе с тем в опыте с сомом обнаружилось, что при хранении облученной рыбы, когда проявляется значительное автолитическое действие ферментов, гидрофильность резко увеличивается. Это вызывается возрастанием количества частиц белковых фрагментов, в том числе растворимых в воде.

Опыты по выделению сока и жира из мяса необлученной и облученной мороженой сельди путем центрифугирования (рис. 8) показали, что ионизирующие излучения значительно изменяют физико-коллоидные свойства мяса рыбы. С повышением дозы облучения выделение сока и жира из рыбы увеличивалось. Это, так же как и изменение гидрофильности мяса, свидетельствует о том, что облучение сопровождается денатурацией мышечных белков. Внешним проявлением этого процесса является изменение консистенции мяса рыбы: с повышением дозы облучения мышечная ткань как бы сжималась (сокращалась) и становилась более упругой.

Во время хранения облученной сельди общее количество выделяющейся из нее жидкости (сока и жира) увеличивалось. При этом выделение сока во всех случаях было одинаковым независимо от дозы облучения, а выделение жира возрастало с повышением дозы облучения. Увеличение выделения сока и жира из облученной рыбы в процессе хранения было вызвано, по-видимому, автолитическим процессом, поскольку мясо сельди заметно размягчилось.

Для установления полноценности облученной рыбы проводятся ее физиологические испытания на животных. Проведенные до настоящего времени опыты не обнаружили наличия в облученных продуктах токсичных и канцерогенных веществ; не обнаружено также различий в усвояемости облученных и необлученных продуктов [20, 22, 25, 26].

Необходимости в исследовании на радиоактивность нет, так как теоретические предпосылки и экспериментальные данные [20] показывают невозможность образования наведенной радиоактивности у химических элементов пищевых продуктов при облучении их гамма-лучами кобальта-60.

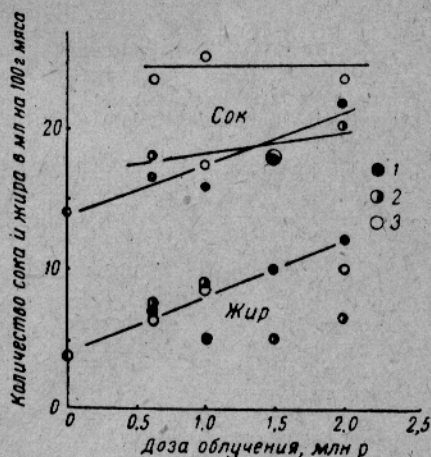


Рис. 8. Выделение сока и жира из мяса мороженой сельди после облучения и при последующем хранении:

1 — сразу после облучения, 2 — через 35 суток хранения, 3 — через 60 суток хранения.

ВЫВОДЫ

1. Ионизирующая радиация инактивирует микроорганизмы и при дозах облучения 1,5—2,0 млн. *p* свежая рыба становится практически стерильной.

2. Ионизирующие излучения при дозах 1,5—2,0 млн. *p* практически не инактивируют ферменты, поэтому в облученной рыбе при хранении протекают автолитические процессы. Кроме того, во время хранения происходят процессы коллоидного старения белковых тканей и изменения жира. В связи с этим срок хранения облученной свежей рыбы ограничивается в пределах от 2 недель до 2 месяцев в зависимости от вида рыбы и температуры.

3. Органолептические свойства рыбы при облучении несколько изменяются: появляется посторонний привкус и запахи, которые исчезают при кулинарной обработке облученной рыбы, кроме того, происходит некоторое уплотнение мяса и изменение его цвета.

4. Облучение сопровождается изменением некоторых химических, физико-химических и коллоидных свойств мяса рыбы. Степень этих изменений, так же как и органолептических показателей рыбы, зависит от многих факторов: режима облучения (величины и мощности дозы), вида рыбы и ее жирности, способа упаковки рыбы перед облучением и пр.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Биденко М. С. Использование гамма-лучей для консервирования рыбных продуктов. «Рыбное хозяйство», 1958, № 5.
2. Биденко М. С. Некоторые изменения, происходящие в мясе трески под действием гамма-излучений. Информационный сборник ВНИРО, 1960, № 6.
3. Вечер А. С. О формах и содержании воды в пластидах. Биохимия, Т. 15, Вып. 1. Изд-во АН СССР, 1950.
4. Гурвич А. Е. Электрофорез сыворотки крови на бумаге. Методические письма. Вып. 4. Изд. Института биологической и медицинской химии, АМН СССР, 1959.
5. Гусев Н. Г. и др. Гамма-излучение радиоактивных изотопов и продуктов деления. М., Изд-во физико-математической литературы, 1958.
6. Инструкция по эксплуатации аппарата для электрофореза на бумаге типа ЭФА-1. г. Фрунзе, 1959.
7. Кардашев А. В. Использование ионизирующих излучений для консервирования рыбы и рыбных продуктов. Сборник «Научно-техническая информация». Изд. ВНИРО, 1959, № 12.
8. Кузин А. М. Биохимические основы биологического действия ионизирующей радиации. Очерки по радиобиологии. Изд-во АН СССР, 1956.
9. Лагунов Л. Л., Кардашев Л. В. и др. Применение радиоактивных излучений для консервирования рыбы и рыбных продуктов. Информационный сборник ВНИРО, 1958, № 4.
10. Лазаревский А. А. Технохимический контроль в рыбообрабатывающей промышленности. Пищепромиздат, 1955.
11. Мейсель М. Н. и др. Об особенностях инактивации микроорганизмов при лучевой стерилизации. Серия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Изд-во АН СССР, 1955.
12. Мейсель М. Н. О биологическом действии ионизирующих излучений на микроорганизмы. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Т. 2. Медгиз, 1958.
13. Пасынский А. Г., Действие ионизирующей радиации на растворы белков и белковых комплексов. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Изд-во АН СССР, 1955.
14. Пиульская В. И. Экспресс-метод экстрагирования жира из жировой ткани. «Мясная индустрия», 1958, № 1.
15. Регенерация и стабилизация оксигемоглобина в мясе при облучении гамма-лучами. Экспресс-информация АН СССР. Серия Пищевая промышленность. Вып. 13 (№ 49—50), апрель, 1957.
16. Сагезинский Н. Н. и Эмануэль Н. М. Метастабильное состояние белка и нуклеиновой кислоты, возникающее под действием излучения. Доклады АН СССР, Т. 31, 1960, № 5.
17. Сокурова Е. Н. О некоторых закономерностях действия ионизирующих излучений на микроорганизмы. Изв. АН СССР, Серия биологическая, 1956, № 6.
18. Тарусов Б. Н. Физико-химические механизмы биологического действия излучений. Успехи современной биологии. Т. 44, Вып. 2(5), 1957.
19. Тцукуда Н. и Ногучи Э. Исследование содержания SH-групп в мясе карпа в зависимости от свежести рыбы. Сборник «Научно-техническая информация». Изд. ВНИРО, 1959, № 9.
20. Хеннан Р. С. Научные и технологические проблемы применения ионизирующих излучений для консервирования пищевых продуктов. Пищепромиздат, 1957.
21. Эпштейн Я. И. и др. Биохимические сдвиги в организме карпа, вызванные введением антигенов. Биохимия. Т. 25. Вып. 3. 1960.

22. Becker R. R. et al., Nutritional and biochemical effects of irradiation. Food Technology, v. 10, N. 2, 1956.
 23. Cawer J. H., Steinberg M. A., Effect of radiation pasteurization in the storage life and acceptability of some North Atlantic fish. *Commerc. Fish. Rev.*, v. 21, N 10, 1959.
 24. Kolthoff M. and Harris W. E., Amperometric Titration of Mercaptans with Silver Nitrate., *Ind. Eng. Chem. Anal.*, v. 161, N. 18, 1946.
 25. Megary V., Shipman M. E., Acceptability of irradiated foods. *J. of the Americ. Dietetic Assoc.*, v. 32, N. 11, 1956.
 26. Megary V. et al., Acceptability of irradiated foods. *J. of the Americ. Dietetic Assoc.*, v. 32, N. 2, 1956.
 27. Mijauri D. T., Irradiation Preservation of Pacific North West Fish. 1 Cod Fillets. *Food Technology*, v. 14, N. 8, 1960.
 28. Shewan L. M, and Liston J., Experiments on the irradiation of fish with 4 Mev Cathode Rays and Cobalt 60 Gamma Rays. *Aconf. 15 (p) 66 United Kingdom*, 3 june 1958. Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy.
-

ВЛИЯНИЕ ТУЗЛУКА НА КАЧЕСТВО СОЛЕНОЙ САЛАКИ

Канд. техн. наук В. А. КУЗНЕЦОВ,
Мл. науч. сотр. К. В. МАРТЕМЬЯНОВА

В настоящее время соленую продукцию из сельдевых рыб чаще всего готовят в два этапа: сначала получают соленый полуфабрикат, а затем производят его дообработку. При дообработке полуфабрикат перекладывают в другую тару и заливают тузлуком естественным или чаще искусственным. Плотность укладки рыбы в тару и соотношение между рыбой и тузлуком не нормированы.

При хранении упакованного продукта в нем наряду с ферментативными процессами, обуславливающими созревание, наблюдается также массообмен между внешней (тузлук) и внутренней (рыба) частями системы. Очевидно оба явления должны влиять на вкус, запах и пищевые качества соленого продукта. Однако на массообмен, как фактор, имеющий значение в формировании вкуса, запаха и пищевой ценности продукта, до сих пор не обращали должного внимания.

Учитывая вышесказанное, авторами были проведены специальные наблюдения за изменением органолептических свойств, веса и химических показателей соленой салаки при хранении ее в герметической таре без заливки тузлуком и с заливкой тузлуком в разных соотношениях. Опыты проводили следующим образом. От одной партии одновременно пойманной салаки были отобраны экземпляры рыбок длиной от 140 до 165 мм (средний вес одного экземпляра 17,4 г) в количестве около 15 кг¹. Рыба была только что выловлена, гонады находились во второй стадии зрелости, из чего следует, что она только недавно отнерестилась. Отобранная рыба была немедленно посолена сухой солью (15% к ее весу) в расчете на получение среднесоленого продукта с соленостью в пределах от 10 до 12%.

Состав поваренной соли помола № 0, использованной для посола рыбы, следующий: хлористого натрия 98,82%; сернокислого натрия 11,01%; сернокислого кальция 0,92%; воды 0,21%; нерастворимых в воде веществ 0,03%; хлористого кальция, хлористого магния и сернокислого магния не было обнаружено.

Посол рыбы производили в банках из органического стекла размером 160×160×210 мм (объем 5,4 л). В каждую банку помещалось 4800 г рыбы и 720 г соли.

Рыбу в количестве, необходимом для заполнения каждой банки, отвешивали с точностью до 1 г, помещали в эмалированный лоток и тщательно смешивали в нем с 576 г соли. Обваленную солью рыбу укладывали в банку взаимно-перекрещивающимися рядами спинками вниз; на верхний ряд рыбы в банке насыпали соль в количестве 144 г.

Банки с посоленной рыбой помещали в ледник, где выдерживали при температуре от +3 до 0°С. Тузлук образовывался быстро, через 1,5—2 ч после начала посола тузлук достиг верхнего ряда рыбы. В это время на рыбу положили решетку с грузом, взятым из расчета 5 г на 1 см². Через 16 ч после начала посола тузлук был перемешан для выравнивания его концентрации. Посол был прерван через 36 ч, когда соленость рыбы по предварительным расчетам должна была составлять от 10 до 12%, т. е. рыба должна была относиться к средне-соленой.

¹ Опыт был проведен 21 июня 1960 г. на экспериментальной базе НИИМРП в поселке «Ручьи» Ломоносовского района Ленинградской области.

Рыбу, вынутую из банок, помещали на 30 мин в противень для стекания тузлука, а затем укладывали в жестяные консервные банки № 3 (объем 250 см³). При укладке в банки рыбу разделили на 4 порции. Первую порцию рыбы укладывали в банки с такой плотностью, при которой в банках практически не оставалось свободного пространства. Коэффициент плотности укладки рыбы в банках был близок к единице и тузлук в банки не добавляли (опыт I).

Вторую и третью порцию рыбы (опыты II и III) укладывали в банки с таким расчетом, чтобы коэффициент плотности укладки составил соответственно 0,9 и 0,8. При этом свободное пространство в банках заполняли натуральным тузлуком, количество которого в опыте II составляло 10% и в опыте III — 20% от веса содержимого каждой банки. Таким образом, плотность укладки рыбы в банках в опыте II была примерно такая, как при хорошей рядовой укладке соленой сельди в бочки с прошивкой рядов и подпрессовкой (в бочке обычно содержится 90—92% рыбы и 8—10% тузлука), а в опыте III, — как при рядовой укладке сельди без прошивки и подпрессовки рядов (в бочке бывает 85—80% рыбы и 15—20% тузлука).

Для выявления влияния явно избыточного количества тузлука на качество продукта четвертую порцию укладывали в банки с расчетом получить коэффициент плотности укладки рыбы равным 0,6 (опыт IV). В этом случае количество тузлука в банке составляло 40% от веса содержимого. Хотя такое количество тузлука и является избыточным, но в практике при чановом посоле сельдевых рыб такой избыток возможен.

При укладке рыбы в банки вес рыбы и тузлука, помещаемых в каждую банку, точно учитывали. Данные о количестве рыбы и тузлука, помещенных в банки в разных опытах, приведены в табл. 1.

Банки, заполненные рыбой и тузлуком, герметически укупоривали на закаточной машине и далее хранили в холодильнике при температуре от -2° до $+2^{\circ}$; в процессе хранения периодически брали образцы рыбы для исследования.

Таблица 1

Номер опыта	Количество банок в опыте	Вес содержимого в банке			
		Рыба		Тузлук	
		г	%	г	%
I	12	274—276	100	0	0
II	12	246—248	90	28	10
III	10	219—221	80	55	20
IV	10	165—166	60	110—111	40

При заготовке соленой салаки для укладки в банки проводили наблюдения за изменением веса и химического состава рыбы и тузлука в процессе посола. По данным этих наблюдений был составлен баланс процесса просаливания салаки, характеризующий состояние системы рыба—тузлук в начальный и конечный моменты посола, и показывающий изменения в системе, вследствие массообмена между рыбой и тузлуком (см. табл. 2 и 3).

Таблица 2

Объект исследования	Химический состав рыбы и тузлука в %					
	влага	общий азот (N)	азотистые вещества (N×6,25)	жир	хлористый натрий	зола
Рыба						
Салака свежая	76,91	2,51	15,69	4,76	—	2,88
Салака соленая	60,50	3,01	18,81	5,88	11,50	3,05
Тузлук						
В начале посола	73,55	—	—	—	26,45	—
В конце посола рыбы (через 36 ч)	81,23	0,25	1,56	—	17,21	—

Баланс процесса просаливания салаки

Начальное состояние системы		Конечное состояние системы	
составные части	вес в г	составные части	вес в г
Рыба свежая (G_0)	14 400	Рыба соленая (G_1)	11 690
В том числе:		В том числе:	
вода ($0,7691 \cdot G_0$)	11 075	вода ($0,605 \cdot G_1$)	7 072
азотистые вещества ($0,1569 \cdot G_0$)	2 259	азотистые вещества ($10,1881 \cdot G_1$)	2 199
жир ($0,0476 \cdot G_0$)	663	жир ($0,0305 \cdot G_1$)	357
зола ($0,0288 \cdot G_0$)	415	хлористый натрий ($0,115 \cdot G_1$)	1 344
		зола ($0,0305 \cdot G_1$)	356
Соль поваренная (G_3)	2 160	Тузлук (G_2)	4 870
В том числе:		В том числе:	
хлористый натрий ($0,9882 \cdot G_3$)	2 135	вода ($0,8123 \cdot G_2$)	3 956
		азотистые вещества ($0,0156 \cdot G_2$)	76
		хлористый натрий ($0,1721 \cdot G_2$)	837
Всего	16 560	Всего	16 560

Примечание. Числовые значения G_0 , G_1 и G_3 получены в опытах. Числовое значение G_2 получено из равенства $G_0 + G_3 = G_1 + G_2$.

Из данных табл. 3 следует, что при просаливании салаки вес одной части системы (рыбы) уменьшился с 14 400 до 11 690 г, т. е. на 1310 г, а другой (тузлук + соль) — увеличился на ту же величину. Массообмен между частями системы был двусторонним: некоторые вещества перемещались из рыбы в тузлук, другие же — из тузлука в рыбу. Так, из рыбы выделилось в тузлук около 4000 г воды, 60—76 г азотистых веществ и 59 г минеральных веществ (зола); в свою очередь из тузлука перешло в рыбу 1344 г хлористого натрия. Превышение выделения веществ из рыбы в тузлук над поступлением их из тузлука в рыбу, обусловило уменьшение веса рыбы (утечка) на 2710 г, или на 18,2%.

Из веществ, участвующих в обмене между рыбой и тузлуком, особое внимание заслуживают азотистые вещества, поскольку они являются высокоценными в пищевом отношении, и потеря их при обработке рыбы снижает пищевую ценность получаемого продукта.

При просаливании салаки в течение 36 ч в тузлук перешло 3,4% всех азотистых веществ, содержащихся в свежей рыбе, что является довольно значительной величиной. Поскольку при просаливании рыбы нельзя избежать двустороннего массообмена, приходится мириться с сопряженной с ним некоторой потерей азотистых веществ. Однако при последующей дообработке, уборке, хранении и созревании соленой рыбы необходимо вести процесс так, чтобы предупредить или максимально уменьшить дальнейшую потерю рыбой азотистых веществ.

Во время посола тощая рыба, например отнерестившаяся салака, теряет значительную часть воды (36,1% от первоначального содержания). Это следует считать положительным моментом, поскольку улучшаются пищевые качества, а возможно и вкус готового продукта. Поэтому на последующих этапах дообработки и хранения соленой рыбы необходимо стремиться не только к уменьшению потери питательных, в частности, азотистых веществ, но и к предотвращению оводнения продукта.

В результате массообмена между рыбой и тузлуком к концу посола в посольных сосудах возникла система, состоящая из 70% (11 690 г) рыбы и 30% (4870 г) тузлука, т. е. занимающая среднее положение между системами рыба—тузлук в банках с упакованной рыбой в опытах III и IV. Данная система является неуравновешенной и в дальнейшем должна подвергаться изменению. Характер и степень возможных изменений могут быть выявлены при наблюдении за упакованной рыбой опытов III и IV во время ее хранения.

Соленую салаку, упакованную в консервные банки без заливки и с заливкой тузлуком в различных соотношениях, сохраняли при температуре от +2 до -2° С. Через 10, 90 и 145 дней хранения отбирали образцы рыбы всех вариантов упаковки в количестве 1—2 банок, которые подвергали исследованию. При этом определяли вес рыбы и тузлука в банках, проводили органолептические испытания рыбы, а также химические исследования рыбы и тузлука. Результаты этих наблюдений следующие.

В течение первых 90 дней хранения органолептические показатели рыбы изменялись мало, но в дальнейшем различие в органолептических свойствах рыбы, упакованной различным образом, было хорошо видно. Состояние рыбы через 145 дней хранения в разных опытах было следующим.

ОПЫТ I. Рыбки целые, слегка деформированные, вследствие плотной укладки. На поверхности рыбок имеется пленка жидкости и значительное количество белых точек (кристаллов тирозина), в особенности на голове, около плавников и на спинке (спинка как бы обсыпана мукой). Цвет брюшка светло-серебристый, спинки — темносиний. Запах свойственный созревшей рыбе. Цвет мяса на разрезе однообразный светло-серый, а под кожей — с розовым оттенком. Мясо легко отделяется от костей, а кожа от мяса. Консистенция мяса нежная, маслянистая; вкус мяса приятный, умеренно соленый, с едва уловимым оттенком горечи; привкуса сырости не ощущается. Продукт следует считать созревшим.

ОПЫТ II. Рыбки целые. На поверхности тела имеются белые точки (кристаллы тирозина), но в меньшем количестве, чем у рыбок в опыте I. Цвет спинки тусклый, синий, брюшка — светло-серебристый. Запах не вполне созревшей рыбы с оттенком сырости. Кожица легко снимается с мяса, а мясо легко отделяется от костей. Цвет мяса под кожей светло-коричневый с сероватым оттенком, на разрезе светло-коричневый. Консистенция мяса довольно плотная, нежности и маслянистости, присущих рыбе опыта I, нет. Вкус мяса хуже, чем у рыбы опыта I, — более грубый и соленый. Продукт недостаточно зрелый, но его уже можно употреблять в пищу.

ОПЫТ III. Рыбки целые, на поверхности имеется немного белых точек, гораздо меньше, чем у рыбы опыта II, и особенно, опыта I. Специфический запах, присущий созревшей рыбе, ощущается слабо. Кожа легко отделяется от мяса. Цвет мяса под кожей светло-коричневый. Мясо легко отделяется от костей, на вкус более соленое и более водянистое, чем у рыбы опытов II и I, с ощутимым привкусом сырости. Продукт несозревший.

ОПЫТ IV. Рыбки целые, по внешнему виду значительно лучше, чем в предыдущих опытах; рыбки набухли и это создает впечатление их хорошей упитанности. Белые точки (кристаллы тирозина) на поверхности рыбы имеются, также как и в опыте III. Позвоночник ослабел и при легком растяжении разрывается (у рыбы опытов I, II и III этого не наблюдалось). Кожа легко снимается. Цвет мяса под кожей светло-коричневый. Мясо более соленое, водянистое и менее вкусное, чем у рыбы других опытов. При нажиме пальцами мясо слегка расплывается. Специфический вкус и аромат почти не ощущаются. Продукт несозревший, по качеству значительно хуже, чем в остальных опытах.

Приведенные данные товароведческой экспертизы показывают следующее:

- 1) органолептические показатели (вкус, запах, консистенция) среднесоленой салаки, приготовленной из отнерестившейся рыбы, улучшаются при длительном (свыше 3 месяцев) хранении ее в помещении с температурой от +2 до -2° С;
- 2) на качество соленого продукта влияет количество тузлука, которым заливают рыбу при упаковке в тару, чем меньше тузлука, а следовательно, чем больше коэффициент плотности укладки рыбы, тем лучше органолептические качества соленого продукта;
- 3) наиболее хороший вкус, запах и консистенция оказались у среднесоленой салаки, предельно плотно уложенной в герметическую жестяную тару, без заливки тузлуком (опыт I).

ИЗМЕНЕНИЕ ВЕСА И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РЫБЫ

Образцы продукта, вынутые из холодильника, выдерживали в течение 2 ч в лаборатории с тем, чтобы их температура приблизилась к температуре помещения. После этого банки с рыбой взвешивали. Затем рыбу вынимали из банок, тузлук сливали во взвешенные склянки, пустые банки мыли, сушили и взвешивали. По разности между весом наполненных и пустых чистых банок находили вес содержимого (рыба+тузлук) каждой банки. Рыбу, вынутую из банок, обсушивали с поверхности фильтровальной бумагой и после этого взвешивали. Вычитая вес рыбы из веса всего содержимого банки, находили вес тузлука. После взвешивания рыбу целиком пропускали несколько раз через мясорубку. Фарш тщательно растирали в ступке и помещали в склянку, из которой в дальнейшем брали навески для химического анализа. При анализе рыбы определяли содержание в ней влаги, общего азота, жира, хлористого натрия и золы. Кроме того, для учета степени созревания рыбы, определяли ее буферность по методике, предложенной Л. С. Левиевой (НИИМРП).

Тузлук также подвергали анализу, причем определяли содержание в нем хлористого натрия и общего азота (пробы тузлука для анализа отвешивали на аналитических весах).

Результаты наблюдений за изменением веса и химического состава рыбы и тузлука во время хранения представлены в табл. 4 и 5.

При рассмотрении данных табл. 4 видно, что в опыте I (упаковка рыбы без тузлука) вес рыбы во время хранения уменьшился на 5—6%. Это уменьшение веса

Таблица 4

Номер опыта	Номер банки	Начальный вес ¹		Срок хранения в сутках	Вес в день анализа ¹	
		г	%		г	%
I	3	273	100	10	261	95,2
		0	0		12	4,8
	1	270	100	90	255	94,4
		0	0		15	5,6
	2	272	100	145	255	93,8
		0	0		17	6,2
II	10	247	90	10	241	87,6
		28	10		34	12,4
	1	246	90	90	244	88,7
		29	10		31	11,3
	2	248	89,5	145	239	86,3
		29	10,5		38	13,7
III	9	220	80	10	255	81,8
		55	20		50	18,2
	2	219	79,6	90	219	79,6
		50	20,4		56	20,4
	5	218	80,8	145	215	80,5
		51	19,2		54	19,5
IV	7	165	60	10	174	63,2
		110	40		101	36,8
	1	165	60	90	183	66,5
		110	40		92	33,5
	2	163	60,5	145	181	67
		107	39,5		89	33

¹ В числителе — вес рыбы, в знаменателе — вес тузлука.

частично явилось следствием того, что при взвешивании рыбы в день анализа каждую рыбку предварительно тщательно обсушивали фильтровальной бумагой, в то время как при упаковке рыбы в банки данная операция не производилась. Однако, имея в виду то, что при вскрытии банок тузлук был не только на поверхности рыбок, но и на дне банок, причем количество его по мере удлинения срока хранения постепенно увеличивалось, выше приведенное объяснение является очевидно недостаточным и можно полагать, что во время хранения происходило незначительное выделение жидкости из рыбы. Это положение необходимо в дальнейшем проверить. Если при хранении рыбы без тузлука (опыт I) вес рыбы уменьшался, то наоборот, при хранении рыбы с заливкой большим количеством тузлука (40% от веса всего содержимого банки, опыт IV) он увеличивался на 6—11%. Увеличение веса рыбы сопровождалось соответственным уменьшением веса тузлука, из чего следует, что вес рыбы увеличивался в результате постепенного поглощения ею окружающего тузлука (набухание). В результате набухания не только увеличился вес рыбы, но и улучшился ее внешний вид, рыба стала казаться более упитанной. Вместе с этим, как уже отмечалось выше, вкус рыбы и, по-видимому, также ее пищевые качества ухудшались.

В опытах II и III вес рыбы и вес тузлука в банках на протяжении 145 дней хранения незначительно колебались около исходных значений.

Данные табл. 4 указывают, что с течением времени химический состав рыбы и тузлука изменяется. В тузлуке эти изменения проявляются в уменьшении относительного содержания (в единице веса) хлористого натрия и увеличении содержания азотистых веществ. Соответственно в рыбе наблюдается уменьшение относительного содержания (в единице веса) азотистых веществ и увеличение содержания хлори-

Таблица 5

Номер опыта	Номер банки	Срок хранения в сутках	Объект исследования	Химический состав рыбы и тузлука в %				
				влага	общий азот (N)	азотистые вещества (N × 6,25)	хлористый натрий	зола
I	3	10	Рыба	60,3	3,14	20,6	11,9	2,9
	1	90	Рыба	60,6	3,08	19,3	12,0	3,0
	2	145	Рыба	60,3	3,09	19,3	11,5	3,0
II	10	10	Рыба	63,1	2,90	18,1	11,8	2,5
	10	10	Тузлук	—	0,91	5,7	14,12	—
	1	90	Рыба	62,9	2,86	18,9	12,2	2,8
	1	90	Тузлук	—	1,50	9,4	14,3	—
	2	145	Рыба	62,9	2,74	17,4	12,2	2,9
	2	145	Тузлук	—	1,70	10,6	14,5	—
III	9	10	Рыба	62,8	2,70	17,9	12,1	2,3
	9	10	Тузлук	—	0,66	4,1	15,6	—
	2	90	Рыба	63,8	2,55	15,9	12,2	3,0
	2	90	Тузлук	—	1,52	9,5	14,2	—
	5	145	Рыба	63,8	2,65	16,6	12,5	2,6
IV	5	145	Тузлук	—	1,55	9,7	14,4	—
	7	10	Рыба	64,4	2,43	16,2	13,1	2,9
	7	10	Тузлук	—	0,54	3,4	16,3	—
	1	90	Рыба	68,0	2,29	14,3	13,2	2,4
	1	90	Тузлук	—	1,09	6,8	15,3	—
	2	145	Рыба	67,3	1,92	12,0	13,4	2,3
	2	145	Тузлук	—	1,14	7,5	14,72	—

стого натрия, а также воды. При этом, чем больше тузлука было добавлено к рыбе при упаковке, тем больше оказалось относительное содержание в ней как воды, так и хлористого натрия и тем меньше относительное содержание азотистых веществ. Следовательно, в результате массообмена между рыбой и тузлуком качество рыбы ухудшается, так как она теряет очень ценные в пищевом отношении азотистые вещества и впитывает рассол (хлористый натрий и воду).

Степень изменения питательной ценности рыбы приближенно можно характеризовать количеством теряемых ею азотистых веществ. Данные о переходе азотистых веществ из рыбы в тузлук, полученные через разное время хранения ее, приведены в табл. 6.

Таблица 6

Номер опыта	Соотношение веса рыбы и тузлука при упаковке в тару в %*	Потеря азотистых веществ рыбой в % от начального содержания при хранении в днях		
		10	90	145
I	100	—	—	—
	0			
II	90	3,6	5,4	7,4
	10			
III	80	3,0	9,3	10,7
	20			
IV	60	10,1	19,3	23,0
	40			

* В числителе — рыба, в знаменателе — тузлук.

Из данных табл. 6 видно, что с увеличением продолжительности хранения рыбы количество теряемых ею в тузлук азотистых веществ непрерывно увеличивалось. При этом величина потери рыбой азотистых веществ находится в прямой зависимости

от количества тузлука, добавленного в тару при упаковке рыбы: чем больше было тузлука, тем большей оказалась потеря азотистых веществ. Так, по истечении 5 месяцев хранения в опыте II рыба потеряла 74% азотистых веществ, в опыте III — 10,7%, а в опыте IV — 23%.

Выше отмечалось, что при окончании посола салаки в посольном сосуде было 70% рыбы и 30% тузлука. Если бы рыба была оставлена до созревания в посольном сосуде, то вероятно перешло бы в тузлук более 11% азотистых веществ.

Для уменьшения потери азотсодержащих веществ соленой рыбой при хранении необходимо применять более плотную укладку рыбы в тару и в связи с этим уменьшать количество тузлука, вводимого в тару. Поскольку максимальное количество азотистых веществ содержала соленая салака, упакованная в тару, непроницаемую для воздуха, пара, воды, а также жира, и хранившаяся без тузлука (опыт I), можно сделать вывод о том, что данный вариант упаковки и хранения соленой рыбы является лучшим. Однако для сельдевых рыб его можно использовать только в том случае, если при указанной упаковке продукт не будет терять способности к созреванию.

Приведенные выше данные органолептических испытаний показывают, что соленая салака, хранившаяся в банках без тузлука (опыт I), через 145 дней хранения была созревшей, в то время как салака, залитая тузлуком (опыты II, III, IV), была недостаточно созревшей, но так как органолептические методы исследования являются субъективными, результаты их требуют подтверждения соответствующими объективными показателями. Объективно степень созревания соленой рыбы, как известно, может характеризоваться величиной буферной емкости или буферности рыбы. Л. С. Левиева (НИИМРП) установила, что по мере созревания соленой рыбы буферность ее мяса увеличивается и что несозревшая соленая салака имеет буферность ниже 130, находящаяся в начальной стадии созревания — 130—160, а созревшая — 160—200*.

Сопоставляя эти данные с результатами наших измерений буферности салаки, приведенными в табл. 7, видим, что буферность соленой салаки, упакованной в тару без тузлука, через 145 дней хранения была свойственна созревшей рыбе. В то же время буферность салаки, упакованной в тару и залитой тузлуком, была гораздо меньше и соответствовала буферности рыбы, находящейся в начальной стадии созревания. Согласно данным табл. 7 между величиной буферности рыбы и количеством тузлука, добавленного к рыбе при упаковке, имеется определенная зависимость: чем больше тузлука, тем ниже буферность рыбы. Так, если на 145 день хранения буферность соленой салаки, хранившейся без тузлука, равнялась 190, то буферность этой же рыбы, хранившейся в таре, содержащей тузлук в количестве 10, 20, 40%, составила соответственно 137, 132, 127*.

Таблица 7

Номер опыта	Соотношение веса рыбы и тузлука при упаковке в тару в %*	Буферность соленой салаки (в градусах) при хранении в днях		
		10	20	40
I	$\frac{100}{0}$	106	142	190
II	$\frac{90}{10}$	90	112	137
III	$\frac{80}{20}$	83	112	132
IV	$\frac{60}{40}$	61	98	127

* В числителе — рыба, в знаменателе — тузлук.

Исходя из найденных величин буферности рыбы и результатов товароведческой экспертизы, представляется возможным сделать вывод, что процесс созревания соленой салаки протекает как при наличии тузлука, так и без него, но при наличии тузлука процесс протекает медленнее и проявляется менее отчетливо. Это может быть следствием более медленного течения ферментативных процессов в рыбе при наличии тузлука или результатом экстракции из рыбы в тузлук части вкусовых и ароматических веществ, образующихся при созревании. Дальнейшие наблюдения за хранением соленой салаки позволят выяснить эти обстоятельства.

ВЫВОДЫ

1. Для повышения качества соленой салаки следует заготавливать мало- или среднесоленный полуфабрикат методом прерванного посола и по окончании просаливания рыбы до заданной солености упаковывать ее «насухо» (т. е. без заливки тузлуком) в водо-паро-газо- и жиронепроницаемую тару так, чтобы коэффициент плотности укладки был близок к единице.

2. В случае применения тары, проницаемой для пара и газов (например, тары из древесины), наряду с плотной укладкой рыбы для предотвращения высыхания продукта и окисления содержащегося в нем жира продукт необходимо заливать естественным тузлуком, в количестве не более 10% от веса содержимого тары.

3. При соблюдении указанных условий можно не только улучшить вкус, но и значительно увеличить пищевую ценность готовой продукции за счет уменьшения потерь азотистых веществ в результате перехода их из рыбы в тузлук.

Надо полагать, что выявленные закономерности влияния количества тузлука на качество соленой салаки в общем виде должны распространяться на все виды соленых сельдевых рыб, и задачей дальнейшей работы является экспериментальное подтверждение этого положения.

ПРИМЕНЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ЖИРА В СОЛЕНОЙ АТЛАНТИЧЕСКОЙ СЕЛЬДИ

Инженер-технолог Л. И. ЮДИНА

При хранении рыбы, особенно сельдевых, происходит окислительная порча жира, в нем накапливаются небольшие количества перекисей, альдегидов, кетонов, оксикислот и других веществ, способствующих возникновению характерных для окисленного жира вкуса и запаха. При окислении жиров разрушаются жизненно необходимые жирные кислоты, а также витамины. Кроме того, некоторые продукты окисления жиров токсичны.

Окисление жира соленой сельди чаще всего наблюдается при безстужном хранении ее, а также в верхних слоях рыбы, посоленной сухим или смешанным посолом в бочках. При длительном хранении соленой сельди в тузлуках в ней происходит окислительная порча жира. Производствo малосоленой сельди в ящиках в настоящее время также затруднено вследствие быстрой окислительной порчи жира сельди.

Полная изоляция рыбных продуктов от доступа воздуха и низкие температуры хранения могли бы предотвратить окисление жира, но подобный способ хранения не может найти широкого практического применения в промышленности.

Некоторые исследователи обрабатывали рыбу копильной жидкостью, считая, что содержащиеся в ней фенолы предохраняют рыбу от окисления [6]. Но этот способ не нашел применения в промышленности, так как копильная жидкость придает рыбе специфические запах и вкус. Кроме того, при безстужном хранении сельди антиокислительные свойства копильной жидкости проявляются незначительно. Задачей настоящей работы явилось изыскание эффективного антиокислителя, применение которого предотвратит окисление соленой сельди.

Изучением свойств антиокислителей в настоящее время занимаются во многих странах, и все данные свидетельствуют о целесообразности применения антиокислителей для предотвращения окислительной порчи пищевых и в том числе рыбных продуктов.

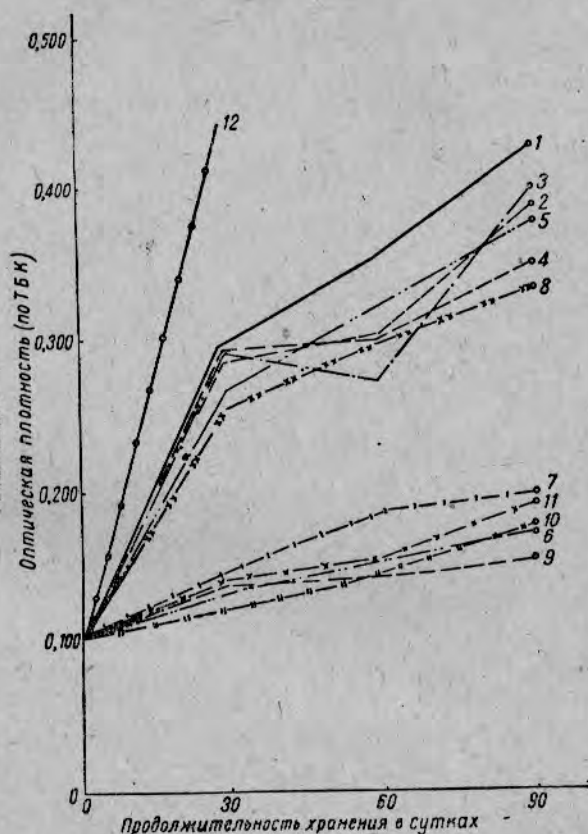
В наших опытах была использована мороженая атлантическая сельдь жирная (22,4%) I сорта (поверхность сельди светлая, без признаков окисления, запах свежей сельди). В качестве антиокислителей мы применяли следующие вещества в различных количествах к весу филе: аскорбиновую кислоту (0,02%), лимонную кислоту (0,02 и 0,03%), глютаминат натрия (0,05 и 0,1%), пропилгаллат (0,03 и 0,05%), этилгаллат (0,02 и 0,03%), а также смеси этих веществ в следующих количествах к весу филе: глютаминат натрия 0,05% и лимонная кислота 0,03%; пропилгаллат 0,05% и лимонная кислота 0,03%.

После дефростации на воздухе в течение 1,5 ч сельдь разделяли на филе и солили сухим посолом в стеклянных банках емкостью 1 л. В каждую банку помещали 800 г филе и 144 г соли (18% к весу рыбы). Предварительно было испытано несколько способов введения антиокислителей, в том числе: растворение в воде и внесение антиокислителя в виде раствора, опрыскивание рыбы из пульверизатора раствором антиокислителя, перемешивание антиокислителя с солью.

В опытах установлено, что перемешивание антиокислителя с солью наиболее удобно в применении и дает лучшие результаты по предотвращению окисления жира рыбы. Обработка рыбы по этому способу заключалась в следующем: взвешенные

количества антиокислителей перемешивали с солью, которой пересыпали филе послойно (20% соли в смеси с антиокислителями помещали на дно, 20% — сверху рыбы, а остальное количество равномерно распределяли по слою). После посола банки были закрыты пергаментом и помещены на хранение при температуре 12—18°C в течение 3 месяцев. Разделка сельди на филе и хранение при комнатной температуре (12—18°C) способствовали более быстрому течению окислительного процесса.

Ежемесячно проводили органолептическую оценку образцов, а также определяли степень окислительной порчи жира по реакции с 2-тиобарбитуровой кислотой — проба с ТБК [8], а также хроматографическим методом по Тейфелю и Фогелю [3].



Изменение оптической плотности (проба с ТБК) жира сельди, посоленной с антиокислителями, при разных сроках хранения:

1 — контроль (без добавления антиокислителя), 2 — 0,03% лимонной кислоты, 3 — 0,02% лимонной кислоты, 4 — 0,1% глютамината натрия, 5 — 0,05% глютамината натрия, 6 — 0,05% пропилгаллата, 7 — 0,03% пропилгаллата, 8 — 0,05% глютамината натрия и 0,03% лимонной кислоты, 9 — 0,05% пропилгаллата и 0,03% лимонной кислоты, 10 — 0,03% этилгаллата, 11 — 0,02% этилгаллата, 12 — 0,02% аскорбиновой кислоты.

Оптическая плотность раствора жира (проба с ТБК) возрастает по мере окисления жира. Как отмечают многие исследователи [2], проба с 2-тиобарбитуровой кислотой позволяет обнаружить процесс окисления на ранних стадиях, т. е. до появления изменений вкуса и запаха продукта. Этот метод особенно удобен тем, что при исследовании жира в продукте, его не нужно специально выделять [4]. В наших опытах на пробу с ТБК отбирали равномерно и тщательно перемешанный фарш филе сельди из отдельных банок. На анализ брали навеску фарша в 1 г, что соответствовало содержанию жира примерно 0,2 г.

Из рисунка видно, что жир окислился меньше в образцах 6, 9 и 10, в которых сельдь была посолена с пропилгаллатом и этилгаллатом.

После 3 месяцев хранения лучшие вкусовые качества были характерны для образцов 9, 10 и 6. В таблице представлены результаты анализа жира сельди образцов 1, 6, 9 и 10 после 3 месяцев хранения.

Номер образца	Образцы филе сельди	Перекисное число	Йодное число	Кислотное число	Хроматограмма на бумаге	Проба с ТБК (оптическая плотность)	Органолептическая оценка
—	Химические показатели жира сельди перед посолом	0,16	109,2	8,7	+	0,106	—
1	Контрольный (без антиокислителя)	0,96	102,4	17,4	++++	0,430	На поверхности филе верхнего ряда налет ржавчины. Окисление проникло под кожу. Поверхностное окисление отмечено во 2 и 3 рядах филе. Вкус и запах окислившегося жира
6	С добавкой 0,05 % пропилгаллата	0,34	109,1	16,8	+	0,172	Признаков окисления жира нет. Цвет мяса более темный по сравнению с контрольным образцом. Ощущается слабый фенольный запах
9	С добавкой 0,05 % пропилгаллата и 0,03 % лимонной кислоты	0,18	112,7	19,5	+	0,149	Признаков окисления жира нет. Окраска мяса светлее, чем в образце 6, но темнее контрольного. Очень слабый фенольный запах
10	С добавкой 0,03 % этилгаллата	0,21	108,5	15,7	+	0,152	Признаков окисления жира нет. Окраска мяса чуть темнее контрольного образца

Примечание. Цвет пятен хроматограммы на бумаге: + — бледно-розовый; ++ — розовый; +++ — красный; ++++ — ярко-красный.

Показатели жира определяли по стандартным методам [1]. Жир для анализов выделяли по методу В. И. Пиульской [5].

Проведенная работа позволила выявить влияние некоторых антиокислителей на течение окислительного процесса в жире соленой сельди. Результаты опыта свидетельствуют, что такие вещества как лимонная кислота и глютаминат натрия в испытанных дозировках почти не предохраняют жир сельди от окисления.

Филе сельди, обработанное лимонной кислотой и глютаминатом натрия, после 3 месяцев хранения имело явные признаки окисления жира. На поверхности филе верхнего ряда образовался желтый налет — ржавчина, кроме того, наблюдалось подкожное окисление жира. Эти образцы почти не отличались от контрольного.

Образец, который был послан с аскорбиновой кислотой, имел признаки глубокой окислительной порчи жира уже через месяц хранения. Это подтверждает имеющиеся в литературе данные о том, что аскорбиновая кислота, внесенная в соленую рыбу [7], может действовать как проокислитель.

При добавлении к соленой рыбе эфира галловой кислоты, как показал опыт, начавшийся окислительный процесс в жире замедляется. Очевидно, если эти вещества вносить при посоле свежей, только что выловленной сельди, дозировки галлатов, необходимые для предотвращения окисления жира, могут быть значительно меньше. Тот факт, что лучшие химические показатели, а также и вкусовые качества характерны для образца 9 свидетельствует о том, что смесь пропилгаллата с лимонной кислотой более эффективна в отношении стабилизации жира сельди, чем отдельно взятый пропилгаллат той же концентрации.

Сопоставление химических показателей качества жира с органолептической оценкой образцов в процессе хранения показывает, что изменения оптической плотности (пробы с ТБК) в значительной мере коррелируют с изменениями перекисных и йодных чисел, а также с изменениями органолептических показателей сельди. Если изменение числа перекисей, как указывает ряд авторов [4, 8], не всегда совпадает с изменением органолептических показателей, так как перекиси и гидроперекиси очень лабильны и быстро разрушаются, то изменение показателя оптической плотности (пробы с ТБК) на первых этапах окисления очень наглядно характеризует течение окислительного процесса.

Изменение величины йодного числа также дает относительную картину изменений в жире, так как определение йодного числа, в частности по методу Гюбля, не вскрывает всех непредельных связей, в том числе сопряженных. Изменение кислотного числа, как показали наши наблюдения, недостаточно характеризует окислительный процесс. В основном этот показатель отражает рост свободной кислотности за счет параллельно протекающего процесса гидролитического расщепления жира.

ВЫВОДЫ

1. Из исследованных антиокислителей наиболее эффективными для предотвращения окисления жира соленой сельди оказались пропилгаллат и этилгаллат при дозировках 0,02 и 0,05% к весу рыбы.
2. Эфиры галловой кислоты, как показали исследования, могут в указанных концентрациях тормозить уже начавшийся процесс окисления жира.
3. При посоле свежей сельди концентрации антиокислителей могут быть значительно меньше.
4. Применение этих веществ в промышленности будет способствовать выпуску соленой сельди высокого качества.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаревский А. А. Технохимический контроль в рыбообрабатывающей промышленности, Пищепромиздат, 1955.
2. Ловачев Л. Н., Хомутов Б. И., Колесник Ю. А. К вопросу определения степени окислительных превращений в пищевых жирах, Известия высших учебных заведений, «Пищевая технология», 1959, № 5.
3. Новикова Е. И. Хроматографический метод определения качества жира, «Рыбное хозяйство», 1958, № 8.
4. Переплетчик Р. Р., Новикова Е. И. Новый метод оценки степени окисления жира, «Рыбное хозяйство», 1959, № 10.
5. Пиульская В. И. Экспресс-метод экстрагирования жира из жировой ткани. «Мясная индустрия», 1958, № 1.
6. Суржин С. Н. Посол волжской сельди с применением копильной жидкости. Труды ВНИРО. Т. 9. Пищепромиздат, 1939.
7. Marcuse R. Zur Wirkung von Ascorbinsäure auf die Fettautoxydation bei Salzheringen, Die Fischwaren und Feinkostindustrie, R N 8, 1957, 134—135.
8. Ryan B. A. Measurement of Rancidity in Fishery products by 2 Thiobarbituric Acid method, Commercial Fisheries Review, v. 21, 1959, N 1, p. 21—23.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРЯНОСТЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ РЫБЫ

Канд. техн. наук Т. И. МАКАРОВА, мл. науч. сотр. Т. В. СЕРГЕЕВА

При производстве рыбных продуктов — пряной и маринованной рыбы, пресервов и консервов — широко применяют различные виды импортных и отечественных пряностей, однако состав и свойства многих пряностей пока еще очень мало изучены. Вследствие этого оценка качества пряностей производится до сих пор в основном по их органолептическим признакам, а при дозировании пряностей при обработке рыбы не учитывается возможное непостоянство их химического состава и в связи с этим различное действие на рыбу, обуславливающее необходимый пряный аромат и вкус.

В процессе хранения пряности постепенно утрачивают присущий им особый аромат, но пока еще не установлены возможные сроки хранения пряностей при различных условиях, в течение которых они остаются пригодными для обработки рыбы. Имеются мнения, что пряности не только влияют на вкус и запах рыбы, но также оказывают бактерицидное и антиокислительное действие и, кроме того, могут влиять на ход процесса созревания соленых сельдевых рыб. Однако достоверных данных, подтверждающих возможность проявления указанных свойств пряностей при обработке рыбы, не имеется.

Литературные сведения о наличии бактерицидных веществ в составе пряностей отдельных видов (например, аллил-горчичного масла в семенах горчицы, а также фенолов в эфирных маслах гвоздики, душистого перца и некоторых других пряностей) недостаточны по тем соображениям, что для обработки рыбы используют не отдельные виды пряностей, а сложные смеси пряностей многих видов. При этом смеси пряностей добавляют к рыбе в очень малых количествах и вместе с рядом других веществ — поваренной солью, сахаром, уксусной кислотой и антисептиком, которые могут влиять на микробиологические и биохимические процессы в рыбных продуктах в гораздо большей степени, чем пряности.

Это свидетельствует о необходимости изучения состава и свойств различных пряностей с целью выяснения всех особенностей действия их на рыбу и установления правильного использования и хранения их.

Авторами были проведены опыты по изучению изменения свойств основных видов отечественных пряностей при хранении и определению их антиокислительной способности, а также по выяснению влияния некоторых пряностей на созревание соленой сельди.

ИЗМЕНЕНИЕ ПРЯНОСТЕЙ ПРИ ХРАНЕНИИ

Образцы отечественных пряностей для опытных работ были получены со склада Мосрыбокомбината, где они хранились в течение 2—3 месяцев. Установить точно место и время заготовки полученных образцов пряностей не представилось возможным, но все же удалось выяснить, что все пряности были получены от соответствующих растений последнего урожая и до поступления на Мосрыбокомбинат хранились в складах заготовительных организаций около 6 месяцев. При направлении Рыбокомбинату часть пряностей была подвергнута измельчению (дроблению или размолу) в соответствии с требованиями технических условий на поставку отечественных пряностей для нужд рыбной промышленности.

Для опытов были получены 12 образцов отечественных пряностей, в том числе: анис (семена) молотый; айрный корень молотый; горчичное семя цельное; зубровка мелкокорезаная; калган (лапчатка, корень) молотый; кориандр (семена) дробленый; лавровый лист цельный; можжевельные ягоды молотые; мята молотая; тмин (семена) цельный; укропное семя цельное; хмель (шишки) цельный.

Пряности были заложены на опытное хранение во ВНИРО в таком виде (цельные, дробленные или молотые), в каком они были получены от Мосрыбокомбината. Исключение составил только тмин, который был получен в цельном виде, но при закладке на опытное хранение разделен на две партии, при этом тмин одной партии был подвергнут размолу на лабораторной мельнице.

Пряности были упакованы в плотные 4-слойные мешки из крафтбумаги. Хранили пряности в прохладном, сухом помещении при температуре воздуха в пределах от 7—8 до 18—20° С.

Наряду с отдельными видами пряностей хранили также смеси измельченных пряностей, составленные по двум рецептам, предусмотренным инструкциями по приготовлению пряной и маринованной сельди [4, 5]. Состав этих смесей приведен в табл. 1. Как видно из табл. 1 в состав смеси № 1 входили только отечественные пряности, а в состав № 2 — отечественные и частично импортные пряности. Смеси пряностей были приготовлены непосредственно перед закладкой их на опытное хранение.

Таблица 1

Рецепт смеси пряностей № 1		Рецепт смеси пряностей № 2	
составные части	количество в г на 100 г смеси	составные части	количество в г на 100 г смеси
Айрный корень	10,6	Анис	12,2
Анис	7,0	Гвоздика	1,6
Горчичное семя	1,4	Кориандр	46,1
Зубровка	2,8	Корица	3,1
Кориандр	25,2	Лавровый лист	1,6
Лавровый лист	2,8	Перец:	
Лапчатка (калган)	7,0	душистый	15,4
Можжевельные ягоды	7,0	черный	7,7
Перец красный (жгучий)	10,0	красный	7,7
Тмин	7,0	Тмин	4,6
Укропное семя	1,4		
Хмель	3,6		
Шалфей (или мята)	4,2		

При закладке на опытное хранение образцы пряностей по внешнему виду, вкусу и запаху удовлетворяли требованиям технических условий и при испытании на рыбе (соленой сельди) по специальной методике, разработанной У. Г. Павловой и С. Н. Суржиным (ВНИРО), были признаны вполне удовлетворительными.

Для объективной характеристики пряностей при закладке их на хранение во всех образцах было определено содержание влаги, золы, общей и нерастворимой в соляной кислоте (10%-ной), и эфирных масел. Содержание влаги и золы определяли стандартными методами [3]; эфирные масла — двумя способами:

1) прямым методом по Гиззбергу [1] — путем перегонки навески пряностей 50—100 г с паром и учета объема отогнанного эфирного масла;

2) косвенным методом по Зеху [2] — путем перегонки небольшой навески пряностей (0,2 г) с паром и последующего окисления органических веществ в отгоне

Таблица 2

Вид пряностей	При закладке на хранение				
	В расчете на сухое вещество				
	влаги в %	зола в %		эфирные масла	
		общая	нерастворимая в HCl	прямое определение в %	косвенное определение в мл 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$
Анис (молотый)	9,18	6,79	1,02	2,10	25,6
Аирный корень (молотый)	9,80	2,97	0,37	3,70	43,5
Горчичное семя (целиком)	6,37	3,95	0,16	0,32	7,8
Зубровка (мелкорезаная)	8,06	5,98	3,23	нет	21,6
Калган (молотый)	10,69	3,85	0,98	нет	1,7
Кориандр (дробленый)	9,57	6,83	0,48	0,50	12,8
Лавровый лист (целиком)	8,35	4,07	0,09	2,40	23,3
Можжевельные ягоды (молотые)	9,81	2,87	нет	0,32	7,5
Мята (молотая)	10,76	14,19	6,76	1,55	16,3
Тмин (целиком)	10,30	7,17	0,75	4,50	37,9
Тмин (молотый)					
Укропное семя (целиком)	8,53	8,64	1,21	1,70	27,5
Хмель (целиком — „шишки“)	7,91	10,81	3,57	0,22	8,9
Смесь отечественных пряностей по рецепту № 1	8,94	6,34	0,58	0,82	5,8
Смесь импортных и отечественных пряностей по рецепту № 2	9,10	6,17	0,23	1,55	38,9

Продолжение табл. 2

Вид пряностей	Через 5 месяцев хранения			Через 7 месяцев хранения		
	влаги в %	эфирные масла в расчете на сухое вещество		влаги в %	эфирные масла в расчете на сухое вещество	
		прямое определение в %	косвенное определение в мл 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$		прямое определение в %	косвенное определение в мл 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$
Анис (молотый)	5,66	1,60	20,9	6,37	1,50	13,6
Аирный корень (молотый)	6,47	3,42	44,1	6,12	3,03	35,8
Горчичное семя (целиком)	5,89	0,32	4,6	5,10	нет	3,6
Зубровка (мелкорезаная)	5,97	нет	8,5	5,83	нет	7,7
Калган (молотый)	8,52	0,05	1,1	8,54	нет	0,5
Кориандр (дробленый)	6,47	0,37	6,6	6,57	0,27	2,6
Лавровый лист (целиком)	6,88	2,15	20,1	6,19	2,77	27,5
Можжевельные ягоды (молотые)	5,73	0,27	—	5,39	0,28	3,6
Мята (молотая)	9,79	1,22	8,0	8,87	0,88	7,2
Тмин (целиком)	—	4,55	—	5,32	4,22	35,0
Тмин (молотый)	7,52	2,27	19,2	5,32	1,76	14,9
Укропное семя (целиком)	7,30	1,62	12,9	7,44	1,55	12,0
Хмель (целиком — „шишки“)	5,82	0,21	6,6	6,32	0,21	6,0
Смесь отечественных пряностей по рецепту № 1	6,46	0,53	4,6	6,07	0,37	4,1
Смесь импортных и отечественных пряностей по рецепту № 2	6,64	1,07	27,3	6,43	1,02	23,9

бихроматом калия. Результаты определения эфирных масел во втором случае выражали условно в мл 0,1 н. раствора бихромата калия на 1 г пряностей (число окисляемости), поскольку коэффициенты пересчета расхода бихромата на процентное содержание эфирных масел для отечественных пряностей пока не установлены.

При определении эфирных масел прямым способом цельные пряности предварительно грубо измельчали в ступке, а дробленые и молотые подвергали непосредственному исследованию. При анализе кошерным методом навеску пряностей предварительно растирали до получения однородной массы¹.

В процессе хранения пряностей периодически контролировали их качество, причем проводили как органолептические, так и химические испытания. При химических анализах определяли содержание в пряностях влаги и эфирных масел.

Опытное хранение пряностей продолжалось в течение 7 месяцев. Изменения внешнего вида и вкуса пряностей к концу хранения не обнаружено, но специфический аромат у многих образцов пряностей заметно ослабел. Значительно слабее стал аромат у зубровки, кориандра, айрного корня, можжевельных ягод, тмина и укропа. Это ослабевание аромата объясняется испарением летучих душистых веществ из пряностей во время хранения.

Результаты химического анализа пряностей, представленные в табл. 2, показывают, что при прямом определении эфирные масла не обнаружены в зубровке и калгане. В то же время при кошерном определении в отгоне из этих пряностей содержались летучие вещества, способные окисляться бихроматом. Большое количество таких летучих веществ оказалось в зубровке.

Для других пряностей при первичном анализе их перед закладкой на хранение наблюдались несоответствие между количеством эфирных масел, обнаруженных прямым методом, и числом окисляемости, установленным при кошерном определении. Так, например, горчичное семя, кориандр, можжевельные ягоды и хмель, в которых содержание эфирных масел, определенное прямым способом, составило всего 0,22—0,50%, имели относительно высокие числа окисляемости — от 7,5 до 12,8, в то время, как у тмина, аниса, айрного корня и лаврового листа, содержавших в среднем в 10 раз больше эфирных масел — от 2,1 до 4,5%, число окисляемости было всего в 3—4 раза выше — от 23,3 до 43,5. Судя по этим данным, специфический аромат пряностей обуславливается не только содержащимися в них эфирными маслами, но и летучими веществами другого рода, причем у некоторых пряностей, как например у зубровки, они имеют решающее значение.

Через 5 месяцев хранения у всех дробленых или молотых пряностей содержание эфирных масел, определяемое прямым методом, заметно снизилось. Особенно значительной оказалась потеря эфирных масел у молотого тмина (50%), затем у мяты, кориандра и аниса (20—25%), а также у смеси отечественных и импортных пряностей по рецептам № 1 и 2 (около 30%). Небольшая потеря эфирных масел наблюдалась также у молотого айрного корня и можжевельных ягод (до 10—15%).

При повторном анализе в конце хранения через 7 месяцев обнаружилось дальнейшее снижение количества эфирных масел в измельченных пряностях. К концу хранения содержание эфирных масел, определяемое прямым способом, у молотого тмина оказалось почти в 3 раза меньше исходного, у дробленого кориандра и молотой мяты — в 2 раза меньше, а у молотого аниса, айрного корня и можжевельных ягод — на 25—30%.

В отличие от измельченных пряностей, у пряностей, хранившихся в цельном виде, исключая горчичное семя, содержание эфирных масел (определяемое прямым способом) к концу хранения почти не изменилось. Отрицательное влияние измельчения пряностей на сохранность содержащихся в них эфирных масел особенно отчетливо проявилось на примере тмина, в котором при закладке на хранение было найдено 4,50% эфирного масла, через 5 месяцев хранения в неизмельченном тмине — 4,55%, а в измельченном — 2,27% и спустя 7 месяцев соответственно — 4,22% и 1,76%.

Число окисляемости у всех видов, как цельных, так и измельченных пряностей при хранении значительно снизилось. При этом в некоторых случаях, как например у аниса, лаврового листа и тмина, числа окисляемости снижались пропорционально уменьшению количества эфирных масел, в то время как у других пряностей — укропного семени, можжевельных ягод, кориандра и хмеля — значительно интенсивнее.

Чтобы установить зависимость между процентным содержанием эфирных масел, определяемых прямым способом, и количеством бихромата, идущего на окисление отгона пряностей, по данным табл. 2 было подсчитано для всех случаев количество мг эфирного масла, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора бихромата. Результаты этих подсчетов приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3 коэффициенты отношения между количествами эфирного масла и бихромата для многих видов пряностей (анис, кориандр, можжевельные ягоды, укропное семя, мята) оказались непостоянными и при хранении пряностей увеличивались. Это известным образом указывает на то, что содержащиеся в пряностях различные летучие вещества испаряются с разной скоростью и, таким образом, состав ароматических веществ в пряностях не является постоянным. Устойчивые коэффициенты были получены только для айрного корня, лаврового листа, тмина и смеси пряностей рецепта № 2. Следует отметить, что в айрном корне, лавровом листе и тми-

¹ При анализах недостаточно измельченного материала результаты параллельных определений были неустойчивые.

не содержалось относительно наибольшее количество эфирных масел и они вероятно превалировали над содержащимися в них другими более легко летучими веществами иного характера.

Таблица 3

Вид пряностей	Количество из эфирного масла, соответствующее 1 мл 0.1 н. $K_2Cr_2O_7$		
	в начале хранения	через 5 месяцев хранения	через 7 месяцев хранения
Анис (молотый)	0,82	0,77	1,10
Аирный корень (молотый)	0,85	0,78	0,85
Горчичное семя (целиком)	0,41	0,70	0
Зубровка (мелкорезаная)	0	0	0
Калган (молотый)	0	0	0
Кориандр (дробленый)	0,39	0,56	1,04
Лавровый лист (целиком)	1,03	1,07	1,01
Можжевельные ягоды (молотые)	0,43	—	0,64
Мята (молотая)	0,95	1,52	1,22
Тмин:			
молотый	1,19	1,18	1,18
целиком	1,19	—	1,20
Укропное семя (целиком)	0,62	1,25	1,29
Хмель (целиком-шишки)	0,25	0,32	0,35
Смесь пряностей по рецепту № 1	1,41	1,15	0,90
Смесь пряностей по рецепту № 2	0,40	0,40	0,42

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРЯНОСТЕЙ

Для выяснения способности пряностей предотвращать или тормозить окисление рыбного жира проведены опыты по хранению жира сельди в контакте с отдельными видами пряностей — анисом, аирным корнем, горчичным семенем, калганом, кориандром, лавровым листом, можжевельными ягодами и тмином, а также со смесями пряностей, составленными по рецептам № 1 и 2 (см. табл. 1).

Жир, взятый для опытов, был получен из внутренностей мороженой каспийской сельди путем вытопки их с водой при температуре 50° С (на водяной бане). После отстаивания выделенный жир центрифугировали для отделения белковых частиц и воды, а затем фильтровали через бумажный фильтр. Пряности добавляли к жиру в измельченном виде в количестве 2 г на 25 г жира. Данное соотношение жира и пряностей было выбрано с учетом возможного в практике отношения веса пряностей к весу жира рыбы при изготовлении пряной продукции из сельди средней жирности (12%).

Смесь точно отвешенных жира и пряностей помещали в тарированные чашки Петри диаметром 9 см; в чашках испытуемую смесь располагали слоем толщиной 4—5 мм. В тонком слое с большой активной поверхностью создавались наиболее благоприятные условия для окисления жира и соответственно для выявления антиокислительного действия пряностей.

Чашки с смесью жира и пряностей, а также с контрольным чистым жиром закрывали крышками и хранили в темноте при комнатной температуре. Для каждого варианта смеси жира с пряностями и контрольного чистого жира одновременно были поставлены на хранение 4 чашки.

Во время хранения вели наблюдения за изменением веса жира в чашках и периодически проводили анализы жира. Жир для анализа освобождали от пряностей фильтрованием через бумажный фильтр на фарфоровой воронке под разрежением. При анализе определяли органолептические показатели жира (цвет, консистенцию, запах, вкус), кислотное и йодное число, число перекисей и содержание оксикислот.

Исходные показатели взятого для опыта жира были следующие:

цвет	светло-желтый
запах и вкус	нормальные, свойственные доброкачественному рыбному жиру
кислотное число	4,6
йодное число	139,6
число перекисей	0,035
содержание оксикислот	0,8%

Таблица 4

№ пп.	Вид пряности, добавленной к жиру	Органолептические показатели жира во время хранения в сутках		
		13	60	80
1	Анис	Цвет соломенно-желтый; запах слегка окислившегося жира; вкус приятный без горечи	Цвет оранжевый; консистенция густая; запах окислившегося жира со своеобразным оттенком	Консистенция менее густая, чем в образцах 2—5 и 7—11; запах сильно окислившегося жира
2	Аирный корень	Цвет светло-желтый; запах рыбьего жира со специфическим сладковатым оттенком; вкус резко горький	Цвет оранжево-желтый; консистенция густая; запах сильно окислившегося жира с пряным оттенком; вкус резко горький	Консистенция густая; запах сильно окислившегося жира
3	Горчичное семя	Цвет желтый; запах нормальный, рыбьего жира; вкус горький	Цвет оранжевый; консистенция густая; запах окислившегося жира	То же
4	Қалған (лапчатка)	Цвет светло-желтый; запах окислившегося жира; вкус не приятный, резко горький	Цвет соломенно-желтый; консистенция густая; запах сильно окислившегося жира	.
5	Кориандр	Цвет соломенно-желтый; запах своеобразный, острый; вкус — сильная горечь	Цвет оранжевый; консистенция очень густая; запах сильно окислившегося жира	.
6	Лавровый лист	Цвет темно-зеленый; запах специфический пряный; вкус, слегка горький	Цвет оранжевый; консистенция менее густая и запах окислившегося жира менее выражен, чем в других образцах	Консистенция более жидкая, чем в образце 1; запах окислившегося жира
7	Можжевеловые ягоды	Цвет светло-желтый; запах слегка окислившегося жира; вкус неприятный, едкий (жгучий)	Цвет интенсивно желтый, консистенция густая; запах сильно окислившегося жира; вкус резко горький	Консистенция густая; запах сильно окислившегося жира
8	Тмин	Цвет светло-желтый; запах нормальный, рыбьего жира; вкус горький	Цвет темно-оранжевый; консистенция густая; запах окислившегося жира	То же
9	Смесь отечественных пряностей по рецепту № 1	Цвет желтый; запах специфический пряный; вкус горький	Цвет оранжевый, консистенция густая; запах сильно окислившегося жира	.
10	Смесь отечественных пряностей по рецепту № 2	Цвет соломенно-желтый; запах слегка окислившегося жира; вкус приятный без горечи	Цвет оранжевый; консистенция густая; запах окислившегося жира	.
11	Контрольный жир (без пряностей)	Цвет светло-желтый; запах окислившегося жира; вкус — заметная горечь	Цвет желтый; консистенция густая; запах окислившегося жира	.

Результаты наблюдений за изменением свойств жира при хранении в контакте с пряностями приведены в табл. 4 и 5. Как видно из данных этих таблиц уже через 2 недели хранения все образцы жира, находившегося в контакте с пряностями, значительно изменились, однако в большинстве случаев в меньшей степени, чем контрольный образец жира без пряностей.

Полученные данные позволяют заключить, что жир при хранении изменялся не только в результате окисления, но также вследствие растворения в нем веществ, входящих в состав пряностей. При переходе составных веществ пряностей в жир изменялся его цвет, вкус и запах (см. табл. 4).

Переход веществ из пряностей в жир отразился и на его химических показателях (табл. 5) и, в частности, на йодном числе и числе перекисей, что хорошо видно на примере жира, хранившегося в контакте с порошком из горчичных семян. Данный образец жира через 2 недели хранения по приросту веса, кислотности и содержанию оксикислот был очень близок к контрольному образцу чистого жира, в то же время йодное число и число перекисей значительно возросли. Такое несоответствие в изменении разных показателей жира можно объяснить только тем, что из горчичных семян перешли в жир какие-то вещества, способные реагировать с йодом и йодистым калием, что и привело к получению повышенных результатов при определении йодного числа и числа перекисей. Аналогичное явление хорошо видно и на опыте с жиром, находившимся в контакте с тмином.

Таблица 5

Вид пряностей, добавленных к жиру	Изменение веса и химических показателей жира во время хранения в сутках									
	13					60				
	прирост веса жира в %	кислотность	йодное число	число перекисей	оксикислоты в %	прирост веса жира в %	кислотность	йодное число	число перекисей	оксикислоты в %
Анис	0,3	5,4	119,1	0,21	6,2	5,6	9,9	96,3	4,30	48,7
Аирный корень	1,5	5,4	126,3	0,64	6,0	7,4	11,3	80,6	5,49	5,8
Горчичное семя	1,8	5,3	133,6	5,80	8,6	7,5	14,5	80,8	7,36	—
Калган	2,2	5,8	121,3	1,33	7,6	7,7	12,4	75,8	4,36	53,7
Кориандр	2,4	6,7	121,8	0,79	7,2	7,2	13,5	81,8	4,13	54,1
Лавровый лист	0,2	4,8	130,6	0,15	2,2	5,0	8,4	96,4	5,57	31,1
Можжевельные ягоды	2,1	5,6	125,8	0,73	7,2	7,4	10,5	82,2	5,94	42,6
Тмин	1,3	4,9	135,5	5,95	7,5	6,5	13,2	81,9	6,13	—
Смесь отечественных пряностей по рецепту № 1	2,1	6,0	125,6	0,73	6,5	7,5	13,3	80,3	4,27	52,3
Смесь импортных и отечественных пряностей по рецепту № 2	0,3	5,6	125,4	0,19	5,6	3,9	11,1	108,1	3,47	14,3
Контрольный жир без пряностей	1,6	5,2	119,1	0,78	9,6	7,9	12,5	73,8	5,03	44,9

Таким образом, йодное число и число перекисей не могут служить достаточно достоверными показателями степени изменения жира, находившегося в контакте с пряностями. Для суждения об антиокислительном действии пряностей приходится исходить из изменения веса жира, содержания в нем оксикислот и его органолептических признаков (консистенция, запах). Судя по этим показателям, наибольшее антиокислительное действие проявила смесь пряностей рецепта № 2, содержавшая импортные пряности (гвоздику, корицу, черный и душистый перец). Из испытанных отдельных видов отечественных пряностей довольно высокое антиокислительное действие оказали лавровый лист и анис. Что касается остальных видов пряностей (аирный корень, горчичное семя, тмин, кориандр, калган, можжевельные ягоды), то их защитное действие оказалось сравнительно небольшим и уменьшалось с удлинением срока хранения жира.

При сопоставлении данных об изменении свойств жира с результатами анализа добавленных к нему пряностей (см. табл. 2, графы 5 и 6) не обнаружилось прямой связи между антиокислительным действием пряностей и содержанием в них эфирных масел. Так, тмин и аирный корень, содержавшие наибольшее количество эфирных масел (4,5 и 3,7%) в опытах с жиром оказались мало эффективными антиокислителями, в то время как анис, лавровый лист и смесь отечественных и импортных пряностей рецепта № 2, содержавшие вдвое меньше эфирных масел (1,5—2,4%), проявили довольно высокое антиокислительное действие. Антиокислительное действие пряностей обуславливается, по-видимому, наличием в их составе каких-то особых соединений. При сопоставлении результатов наблюдений за антиокислительным действием пряностей с литературными данными о составе эфирных масел различных

пряно-ароматических растений [6] установлено, что антиокислительные свойства при-суши в основном тем пряностям, в составе эфирных масел которых преобладают соединения типа фенолов и альдегидов (эвгенол, анетол, метилгваякол, изовалериановый, коричный и анисовый альдегиды); углеводороды и спирты, входящие в состав масел пряностей, по-видимому, не обладают антиокислительными свойствами.

ВЛИЯНИЕ ПРЯНОСТЕЙ НА СОЗРЕВАНИЕ СОЛЕНОЙ СЕЛЬДИ И КИЛЬКИ

Приготавливая пряную и маринованную сельдь из соленого полуфабриката по различным рецептурам, некоторые работники производства нашли, что продукция, приготовленная с применением отечественных пряностей, при выдерживании для созревания приобретала товарную готовность быстрее, чем приготовленная с применением импортных пряностей. Отсюда возникло представление, что отдельные виды отечественных пряностей и, в частности, калган, айрный корень и можжевельные ягоды, способны ускорять созревание соленой сельди.

Для проверки этого предположения проведены специальные опыты, в которых изучалось действие на соленую сельдь трех вышеуказанных видов пряностей по отдельности, а также смеси отечественных пряностей по принятой рецептуре [5]. Для опытов брали несозревшую среднесоленую тихоокеанскую сельдь; содержание жира в мясе сельди составляло в среднем около 11% (у отдельных экземпляров колебалось от 8 до 14%) и соли — 13,5%. Сельдь отмачивали в воде до содержания соли в мясе около 11%, после чего разделяли ее на тушку (удаляли голову, внутренности и хвостовой плавник). Разделанные тушки укладывали в стеклянные консервные банки (емкостью 0,5 л) и пересыпали при этом отдельными видами измельченных пряностей (в чистом виде или в смеси с сахаром) или смесью различных отечественных пряностей (с сахаром) по указанному в табл. 6 рецепту № 1.

Таблица 6

Пряности	Расход пряностей, сахара и соли в г на 100 кг рыбы								
	приготовление сельди с пряностями из соленого полуфабриката				пряный посол полярной сельди		пряный посол каспийской ильи		
	рецепт № 1		рецепт № 2		рецепт № 1	рецепт № 2	рецепт № 1	рецепт № 2	рецепт № 3
	для пересыпки рыбы в бочках	для приготовления залива-ки	для пересыпки рыбы в бочках	для приготовления залива-ки					
Айрный корень	75	—	—	—	75	—	80	50	—
Анис	50	—	80	—	50	90	100	—	—
Гвоздика	—	—	10	25	—	10	—	—	75
Горчичное семя	10	—	—	—	10	—	—	10	—
Донник	—	—	—	—	—	—	—	50	—
Дягиль	—	—	—	—	—	—	—	50	—
Зубровка	20	—	—	—	20	—	100	50	—
Имбирь	—	—	—	—	—	—	—	—	35
Кориандр	250	100	300	75	350	320	100	100	40
Корица	—	—	20	—	—	20	—	—	75
Лавровый лист	20	—	10	—	20	15	50	50	110
Лавровые стебли	—	10	—	—	10	—	200	100	—
Лапчатка (калган)	50	25	—	—	75	—	100	80	—
Можжевельные ягоды	50	20	—	—	70	—	—	100	—
Мускатный орех	—	—	—	—	—	—	—	—	35
Мускатный цвет	—	—	—	—	—	—	—	—	20
Перец черный (горький)	—	—	50	25	—	55	—	—	110
Перец душистый	—	—	100	50	—	105	—	—	190
Перец красный стручковый (жгучий)	70	20	50	—	90	50	70	60	—
Тмин	50	25	30	—	75	40	—	—	—
Укроп	10	—	—	—	10	—	—	—	—
Хмель	25	—	—	—	25	—	—	50	—
Шалфей (или мята перечная)	30	—	—	—	30	—	—	—	—
Всего пряностей	710	200	650	175	910	705	800	750	690
Сахар	300	100	350	75	400	450	500	500	445
Соль	—	—	—	—	11 500	11 500	14 000	14 000	14 000

Рыбу, пересыпанную пряностями, заливали 10%-ным соевым раствором, приготовленном на отваре соответствующей пряности или смеси пряностей (см. табл. 6), после чего банки с рыбой герметически закрывали лакированными жестяными крышками.

Соотношение рыбы и заливки при расфасовке в банки составляло 4:1 (400 г рыбы и 100 мл заливки). Дозировка как отдельных пряностей, так и смеси пряностей (без сахара) была во всех случаях 0,9% к весу рыбы, как это принято на практике при изготовлении пряной сельди с отечественными пряностями, причем 80% всего количества пряностей расходовали на пересыпку рыбы при укладке в банки и 20% на приготвление заливки. В случае добавления к рыбе вместе с пряностями сахара, его брали всегда в одном и том же количестве — 0,4% к весу рыбы. Рыбу, пряности и сахар на каждую банку точно отвешивали.

Одновременно с образцами сельди с пряностями были заготовлены контрольные образцы сельди без пряностей без добавления и с добавлением к рыбе сахара (0,4%).

Заготовленные образцы сельди с пряностями и контрольные без пряностей сохраняли в холодильнике при температуре $-1, -2^{\circ}\text{C}$ в течение 5 месяцев. Во время хранения через 32, 84 и 147 дней производился осмотр и химическое исследование всех образцов сельди. При осмотре рыбы обращали внимание на ее внешний вид и окраску, консистенцию, вкус и запах мяса. При химическом исследовании, пользуясь общепринятыми методами [3], определяли содержание в мясе влаги, соли, общего и небелкового азота, азота аминокислот и летучих оснований. Результаты этих анализов приведены в табл. 7.

Органолептические испытания показали, что айрный корень, калган и можжевельные ягоды по-разному действуют на соленую сельдь.

Айрный корень придает мясу сельди особый приятный, пряный аромат, но в больших дозировках сообщает также привкус горечи. Внешний вид сельди под действием айрного корня не менялся и сельдь хорошо сохраняла свойственную ей первоначальную серебристую окраску. Консистенция мяса у сельди с айрным корнем во время хранения оставалась неизменно плотной и, таким образом, можно полагать, что айрный корень способствует известному уплотнению мяса.

Калган (лапчатка) воздействует в основном на вкус рыбы и сообщает ему особый пряный оттенок, хорошо гармонирующий с букетом созревающей сельди. Вместе с тем он способствует сохранению плотной консистенции мяса сельди, но в меньшей степени, чем айрный корень и, кроме того, влияет на окраску поверхности рыбы (кожи и разрезом мяса), сообщая ей красноватый оттенок.

Можжевельные ягоды способствуют заметному размягчению мяса сельди, в связи с чем улучшаются ее вкусовые качества за счет большей нежности и сочности мяса. Запах и вкус мяса сельди под действием можжевельных ягод приобретает не сильный, но приятный своеобразный пряный оттенок.

Судя по вкусу и консистенции мяса соленой сельди, находившейся в контакте с отдельными пряностями, и контрольной без пряностей, айрный корень и калган несколько задерживали созревание сельди, а можжевельные ягоды, наоборот, ускоряли созревание сельди. Сельдь, обработанная смесью отечественных пряностей по установленной рецептуре, созревала немного медленнее контрольной сельди без пряностей.

Химические исследования показали (см. табл. 7), что айрный корень и калган тормозят процесс расщепления белков, а следовательно и созревание соленой сельди. Добавление к сельди смеси отечественных пряностей также вызывало некоторое замедление образования небелковых азотистых веществ, а добавление можжевельных ягод, напротив, небольшое ускорение. Таким образом, данные химического исследования известным образом подтвердили результаты органолептической оценки сельди.

Ускоряющее действие сахара на созревание сельди заметно обнаружилось как при органолептическом, так и химическом исследовании, только в опытах с сельдью, обработанной айрным корнем; в остальных случаях добавление сахара вызывало некоторое улучшение вкуса мяса сельди, но не повлияло на консистенцию мяса и накопление в нем продуктов расщепления белков.

Кроме лабораторных опытов обработки соленой сельди пряностями, проводили наблюдения за созреванием тихоокеанской и атлантической сельди с пряностями, а также полярной сельди и каспийской кильки пряного посола, приготовленных в производственных условиях с применением различных рецептур пряностей¹.

Тихоокеанскую и атлантическую сельдь с пряностями готовили из соленого полуфабриката в маринадном отделении кулинарного цеха Мосрыбкомбината. Исходная соленая сельдь была незрелой и содержала соли около 13%; содержание жира в мясе атлантической сельди составляло 15—16%, а тихоокеанской сельди — 11—12%. Перед обработкой пряностями атлантическую сельдь промывали в слабом тузлуке, а тихоокеанскую слегка отмачивали в воде с целью некоторого снижения солености (до 11—12%). Промытую или отмоченную сельдь укладывали в 100-литровые заливные бочки с пересыпкой пряностями по рядам, укупоривали и заливали пряно-соевым раствором, содержащим 9% соли; на 100 кг рыбы расходо-

¹ Опытные партии продукции готовили под руководством научного сотрудника ВНИРО У. Г. Павловой.

Таблица 7

Образец сельди	Продолжительность хранения в днях	Химический состав мяса сельди в %			Белковые фракции в % от общего азота			Азот аминокислот в % от всего небелкового азота
		влага	соль	общий азот	небелковый азот	азот аминокислот	азот летучих оснований	
Исходная соленая сельдь (после отмочки)	—	58,3	11,2	3,18	26,1	11,4	0,4	43,7
Контрольная сельдь без пряностей и сахара	32	58,9	10,6	2,77	34,2	15,0	0,5	43,8
	84	61,7	10,5	2,38	50,9	21,5	0,6	42,2
	147	61,5	8,9	2,66	45,1	19,4	0,6	43,0
То же, с сахаром	32	62,9	9,3	2,80	22,7	10,6	0,5	46,7
	84	63,4	9,4	2,45	49,4	20,5	0,9	41,5
	147	60,3	8,9	2,55	47,1	20,0	0,7	42,4
Сельдь с айрным корнем	32	63,3	10,0	2,97	17,2	7,4	0,5	43,0
	84	62,7	9,9	2,83	24,1	9,9	0,9	41,4
	147	63,9	8,4	2,60	35,1	13,9	0,6	39,6
То же, с сахаром	32	61,2	9,3	2,76	22,8	9,9	0,6	43,8
	84	62,9	9,8	2,83	38,9	10,4	0,5	26,7
	147	67,6	8,0	2,57	43,6	14,3	0,8	32,6
Сельдь с калганом	32	66,7	9,9	2,54	26,2	7,2	0,5	27,5
	84	65,6	9,3	2,72	31,0	12,0	0,5	38,7
	147	64,6	8,4	2,70	31,6	13,7	0,5	43,3
То же, с сахаром	32	60,8	10,0	2,85	15,4	7,3	0,4	47,4
	84	62,0	9,9	2,81	27,7	12,7	0,4	45,8
	147	63,5	8,2	2,52	31,5	13,9	0,6	44,1
Сельдь с можжевельными ягодами	32	64,1	9,1	2,66	26,8	12,1	0,4	45,1
	84	60,4	8,8	2,59	43,2	13,3	0,7	30,8
	147	63,8	9,1	2,57	46,2	15,8	0,6	34,2
То же, с сахаром	32	61,6	9,2	2,69	31,2	14,0	0,5	44,9
	84	58,8	10,2	2,99	43,2	17,0	0,7	40,0
	147	65,9	9,4	2,64	48,9	20,2	0,9	41,3
Сельдь со смесью отечественных пряностей по установленной рецептуре	32	58,3	10,3	2,98	32,1	14,0	0,4	43,6
	84	63,2	10,2	2,83	40,7	16,9	0,8	41,5
	147	60,1	9,3	2,78	41,8	19,1	0,5	45,7

вали 10 л заливки. Приготовленную сельдь с пряностями выдерживали для созревания в холодном складе при температуре от -5 до $+5^{\circ}\text{C}$ в течение 3—4 месяцев.

Сельдь обрабатывали пряностями по двум принятым в практике рецептурам, приведенным в табл. 6. Параллельно были заготовлены контрольные образцы соленой сельди без пряностей: отмоченную сельдь укладывали в бочки и заливали чистым солевым раствором (без пряностей и сахара) с тем же содержанием соли, что в заливке для сельди с пряностями (9%).

Пряную полярную сельдь готовили из мороженого сырца на Мосрыбкомбинате. Исходная мороженная сельдь имела жирность около 18%. Сельдь дефростируют на воздухе при температуре $12-13^{\circ}\text{C}$, затем промывали водой и после стечки перемешивали на столе со смесью соли, сахара и пряностей. Обваленную пряно-солевою сельдь укладывали рядами в 100-литровые заливные бочки и дополнительно пересыпали по рядам пряно-солевой смесью.

При обваливании сельди было израсходовано 60% и для пересыпки сельди в бочках 40% от общего количества пряно-солевой смеси, взятой для посола сельди. Пряный посол сельди осуществляли с применением двух рецептур пряностей, одна из которых содержала только отечественные, а другая также и импортные пряности [5]. Состав применявшихся рецептур пряно-солевых смесей показан в табл. 6.

Наполненные сельдью бочки выдерживали для осадки рыбы в помещении маринадного цеха в течение суток, после чего докладывали сельдью такой же заготовки и укупировали. В дальнейшем посоленную сельдь до созревания хранили в холодном складе при температуре от 0 до $+5^{\circ}\text{C}$.

Пряную каспийскую кильку готовили на промысловом судне (сейнере), добывавшем кильку на электросвет у восточного побережья Каспия (в районе Баутино) в конце августа — начале сентября. Кильку выгружали из конусной сети в ванну, наполненную 10%-ным раствором соли, охлажденным льдом до температуры 8—10° С. Кильку промывали (охлаждали) в солевом растворе в течение примерно 5 мин, а затем после кратковременной стечки перемешивали с смесью пряностей, соли и сахара и укладывали в 100-литровые заливные бочки. Через 12—13 ч, когда рыба в бочках достаточно осела, производили докладку и укупорку бочек.

По доставке на берег в г. Баутино, спустя примерно 15 ч после заготовки, бочки с килькой были помещены в камеру холодильника с температурой +2, —2° С, где находились несколько дней, затем они были перевезены на рефрижераторном судне в Астрахань и оттуда доставлены в Москву на холодильник Мосрыбокомбината, где хранились до полного созревания рыбы. Образцы пряной кильки готовили по трем рецептурам, приведенным в табл. 6: в состав двух опытных рецептов (№ 1 и № 2), предложенных У. Г. Павловой (ВНИРО), входили только отечественные пряности; рецепт № 3, включавший в основном импортные пряности, был заимствован из технологической инструкции по пряному бочковому посолу кильки [4, 5].

Одновременно с образцами пряной кильки был заготовлен контрольный образец соленой кильки без пряностей и сахара, однако она получилась более соленой (соленость 14%), чем пряная килька (около 10,5%), вследствие трудности точного дозирования соли при обработке рыбы на судне в ночное время (по условиям лова кильки на электросвет).

Во время выдерживания на холодильнике для созревания все образцы сельди и кильки периодически осматривали и подвергали химическому исследованию.

Ввиду невозможности представить данные всех проведенных химических исследований в табл. 8 показаны результаты только наиболее интересных анализов различных образцов сельди и кильки в конце хранения.

Таблица 8

Объект исследования	Вид пряностей, добавленных к рыбе	Содержание в мясе (тушках) рыбы					
		в % к весу рыбы			в % от общего азота		
		влага	соль	общий азот	небелковый азот	азот аминокислот	азот летучих оснований
Соленая атлантическая сельдь с пряностями, хранение 123 суток при —5, +5° С	Контрольная сельдь без пряностей	53,5	10,6	3,13	30,4	11,8	0,7
	Смесь отечественных пряностей	49,2	10,3	3,35	25,7	9,6	0,4
	Смесь импортных и отечественных пряностей	50,6	10,9	3,40	26,8	8,2	0,5
Соленая тихоокеанская сельдь с пряностями, хранение 100 суток при 0, +5° С	Контрольная сельдь без пряностей	62,3	9,0	2,67	19,3	8,1	0,8
	Смесь отечественных пряностей	59,4	8,6	2,61	21,6	7,6	0,6
	Смесь импортных и отечественных пряностей	61,5	9,7	2,66	21,0	9,8	0,6
Полярная сельдь пряного посола, хранение 80 суток при 0, +5° С	Смесь отечественных пряностей	53,3	9,4	3,16	20,4	7,6	0,4
	Смесь импортных и отечественных пряностей	53,0	10,1	3,12	21,9	6,1	0,5
Каспийская килька пряного посола, хранение 115 суток при 0, —2° С	Контрольная килька без пряностей	65,2	14,0	2,97	33,4	10,8	0,5
	Смесь отечественных пряностей по рецепту № 1	70,7	10,6	2,59	41,0	18,3	0,4
	То же, по рецепту № 2	70,1	10,3	2,62	41,4	12,4	0,7
	Смесь импортных пряностей	70,2	10,9	2,78	40,0	15,0	0,6

Примечание. У сельди анализу подвергалось чистое мясо, у кильки — тушки без головы, внутренностей и хвостового плавника.

Органолептические испытания и химические исследования, (см. табл. 8) не обнаружили существенного отличия в скорости созревания различных образцов пря-

ной сельди и кильки в зависимости от применявшихся рецептур пряностей. У образцов продуктов, приготовленных по рецептурам, включавшим импортные пряности, к концу хранения консистенция мяса слегка плотнее, чем у приготовленных с применением только отечественных пряностей, однако содержание небелкового азота и азота аминокислот в мясе было практически одинаковым.

В опыте с жирной атлантической сельдью контрольная соленая сельдь созревала несколько быстрее, чем обработанная пряностями, но в опыте с маложирной тихоокеанской сельдью, разницы между скоростью созревания контрольной соленой сельди и сельди, обработанной пряностями, не наблюдалось. Килька пряного посола созревала быстрее кильки простого посола, однако более быстрое созревание пряминой кильки скорее может быть связано с более низкой ее соленостью, чем с особым действием пряностей.

К концу хранения через 3—4 месяца качество всех контрольных образцов соленой сельди и кильки было пониженным, вследствие появления привкуса и запаха окисленного жира и желтоватого налета на поверхности, чего не наблюдалось ни у одного образца сельди и кильки, обработанных пряностями.

ВЫВОДЫ

1. Применяемые при обработке рыбы как отечественные, так и импортные пряности не только сообщают ей особый пряный аромат и острый вкус, но в некоторой степени задерживают окисление жира рыбы.

2. Антиокислительная способность различных смесей пряностей, употребляемых при изготовлении пряминой сельди и кильки, не одинакова. Смеси, содержащие импортные пряности, как-то: гвоздику, корицу, душистый и горький (черный) перец, оказывают большее антиокислительное действие, чем смеси, содержащие только отечественные пряности.

Из испытанных 8 видов наиболее употребительных отечественных пряностей наиболее высокой антиокислительной способностью обладали анис и лавровый лист, в то время как тмин и айрвый корень, содержавший гораздо больше эфирных масел, оказывали слабое антиокислительное действие.

Антиокислительная способность пряностей зависит от их химического состава и обуславливается, по-видимому, наличием в них главным образом веществ типа фенолов и альдегидов.

3. Отдельные виды пряностей в больших дозировках способны задерживать (айрный корень, калган) или, напротив, ускорять (можжевельные ягоды) процесс созревания соленых сельдевых рыб. Однако при добавлении к сельдевым рыбам (во время посола или при дообработке соленого полуфабриката) небольших количеств обычно употребляемых смесей различных пряностей они практически не влияют на ход процесса созревания. Замедление созревания соленой сельди при обработке отдельными пряностями (айрный корень, калган) можно объяснять наличием в их составе дубильных веществ, вызывающих свертывание белков и соответственно уплотнение мяса рыбы.

4. Состав и свойства пряностей не являются постоянными. При хранении пряностей, особенно дробленых или молотых, в негерметичной упаковке (в крафтмешках) из них довольно быстро улетучиваются эфирные масла и другие душистые вещества, вследствие чего качество пряностей постепенно ухудшается и они теряют способность придавать рыбе необходимый пряный вкус и аромат. Из числа отечественных пряностей особенно быстро теряют ароматические вещества и ухудшаются в качестве при хранении в раздробленном (измельченном) виде зубровка, тмин, анис, кориандр и мята. Эти пряности не следует заготавливать и длительно хранить на предприятиях в измельченном виде, как это нередко практикуется в промышленности.

5. Для объективной характеристики качества пряностей следует определять содержание в них эфирных масел прямым способом, а также определять общее количество летучих ароматических и вкусовых веществ (растворимых и нерастворимых в воде) по окисляемости отгона с паром бихроматом (число окисляемости). Последний способ может быть особенно полезным при анализе пряностей, не содержащих эфирных масел или содержащих их в относительно малых количествах (например, зубровка, калгана, горчичного семени, хмеля, можжевельных ягод).

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гаммерман А. Ф. Курс фармакогнозии. Медгиз, 1948.
2. Лазаревский А. А. Технохимический контроль в рыбообрабатывающей промышленности. Пищепромиздат, 1939.
3. Лазаревский А. А. Технохимический контроль в рыбообрабатывающей промышленности. Пищепромиздат, 1955.
4. Сборник технологических инструкций по замораживанию, охлаждению, посолу, маринованию, вялению, копчению и сушке рыбы, изготовлению балычных изде-

лий переработке икры осетровых и частиковых рыб, утилизации отходов
Пищепромиздат, 1949.

5. Сборник технологических инструкций по обработке рыбы. Пищепромиздат, 1959.

6. Щукин А. А. Применение отечественного растительного сырья для замены импортных пряностей. Сборник «Научные чтения 1952 г.» Изд. Техсовета Минлегпищепрома СССР. Гизлегпром, 1953.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ФЕНОЛОВ КОПЧЕНОЙ РЫБЫ

Канд. техн. наук А. И. ЮДИЦКАЯ, мл. науч. сотр. Т. М. ЛЕБЕДЕВА

В последние годы применяют ряд новых способов копчения пищевых продуктов и, в частности, электрокопчение, а также мокрое и комбинированное копчение рыбы. При этом качество рыбы, выкопченной новыми способами, не всегда идентично качеству рыботоров обычного копчения, привычных для потребителя. В связи с этим большую важность приобретает вопрос изыскания объективных методов оценки качества копченой рыбы. При этом одинаково необходимы как упрощенные быстрые методы анализа для целей производственного контроля, так и методы, которые можно применять в исследовательской работе.

Определение содержания бромлирующихся веществ в копченой рыбе, применяемое до сих пор при проведении исследовательских работ, как известно [3, 9, 13, 14], не всегда дает результаты, совпадающие с оценкой качества копченой рыбы по ее органолептическим признакам (цвет, запах, вкус). По нашим наблюдениям, содержание бромлирующихся веществ в рыбе, выкопченной различными способами, может значительно колебаться и, кроме того, бромлирующиеся вещества могут содержаться в исходном сырье, т. е. в свежей или мороженой рыбе.

Еще менее надежным показателем является содержание в копченой рыбе летучих органических кислот, поскольку до копчения в рыбе содержится довольно значительное количество этих веществ, быстро увеличивающееся по мере ее хранения.

Настоящая работа была предпринята с целью изыскать новый метод объективной характеристики качества копченой рыбы. При этом прежде всего стояла задача выяснить качественный состав веществ, диффундирующих в рыбу из дыма в процессе копчения и, в первую очередь, фенолов, поскольку связь их с органолептическими свойствами копченого продукта установлена.

Основываясь на классических методах анализа органических веществ [1, 7, 10], мы наметили теоретически возможные схемы выделения фенолов из копченой рыбы и их дальнейшего разделения, которые проверили рядом специальных опытов, и уточнили метод анализа применительно к особенностям исследования изучаемых нами объектов (копченой рыбы).

В результате большого количества опытов были разработаны следующие два метода выделения фенолов из копченой рыбы: выделение общей смеси фенолов и выделение раздельно летучих и нелетучих фенолов.

Выделение общей смеси фенолов из копченой рыбы. 100 г измельченной рыбы (мясо вместе с кожей, только мясо или кожа) помещают в банку с притертой пробкой емкостью 1 л, приливают 200 мл дистиллированной воды, добавляют 20 г хлористого натрия¹ и 50 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, перемешивают и оставляют стоять 1 ч.

Затем приливают 100 мл серного эфира и периодически взбалтывают смесь в течение часа. Эфирную вытяжку сливают через марлю в делительную воронку емкостью 1 л и повторяют экстракцию рыбной массы эфиром еще 2 раза. После этого делают пробу на полноту выделения фенолов, для чего берут 1 мл жидкой части остатка, добавляют к нему 0,5 мл фосфатного буферного раствора (рН 9,2) и несколько капель раствора реактива Джиббса (в присутствии фенолов появляется синее окрашивание).

При положительной реакции проводят еще одну экстракцию рыбной массы 50 мл эфира. Все эфирные вытяжки соединяют вместе и отстаивают в делительной воронке в течение часа, после чего осторожно сливают нижний водно-белковый слой.

К эфирной вытяжке приливают 25 мл 5%-ной соляной кислоты, энергично взбалтывают смесь и затем оставляют в покое в течение 15 мин. Отделившийся солянокислый раствор, содержащий остатки белковых частиц, сливают. Очищенную

¹ Добавление хлористого натрия способствует коагуляции белков и более полному извлечению фенолов.

эфирную вытяжку переносят в колбу и отгоняют избыток эфира (на водяной бане) с расчетом получить около 50 мл концентрированного экстракта. Затем вытяжку переводят в делительную воронку на 250 мл, споласкивая колбу 2—3 раза небольшим количеством (несколько мл) эфира, добавляют 30 мл 5%-ного раствора едкого натра и энергично встряхивают (50 раз).

После полного разделения слоев и осветления эфирного слоя нижний щелочной раствор фенолов сливают в колбу с притертой пробкой (250 мл) и повторяют обработку эфирного раствора щелочью еще 2 раза, соединяя вместе все порции щелочных растворов.

К щелочному раствору в колбе по каплям приливают 10%-ный раствор соляной кислоты до кислой реакции (по лакмусу), охлаждают жидкость (при нейтрализации происходит разогревание) до комнатной температуры (15—18°С) и переносят в делительную воронку емкостью 250 мл, споласкивая колбу 2 мл 10%-ной соляной кислоты. Приливают в воронку 30 мл эфира, встряхивают содержимое (50 раз) и после отстаивания сливают водный слой в другую делительную воронку (емкостью 250 мл), а эфирный слой количественно переносят в колбу с притертой пробкой (емкостью 250 мл). Экстрагируют водный раствор эфиром еще 2 раза и проверяют на полноту выделения фенолов.

К эфирной вытяжке добавляют безводный сернокислый натрий (5 г на 100 мл) и оставляют на ночь для обезвоживания. Затем фильтруют вытяжку через бумажный фильтр, промывают фильтр 2 мл эфира и отгоняют из вытяжки эфир на водяной бане до получения остатка около 5 мл. Остаток количественно переносят в тарированную колбочку (10—15 мл) с притертой пробкой и быстро продуванием испаряют из него эфир. Далее взвешивают полученную смесь фенолов и хранят ее до анализа в темноте при температуре минус 4—5°С.

Выделение раздельно летучих и нелетучих фенолов из копченой рыбы. 50 г измельченной рыбы (мясо вместе с кожей, только мясо или кожа) помещают в круглодонную колбу (емкостью 0,5 л), приливают 5 мл 10%-ной серной кислоты и 75 мл дистиллированной воды и перемешивают. Затем производят отгонку с водяным паром (при нагревании колбы на солевой бане) в течение 50—60 мин; дистиллят собирают в колбу на 100 мл.

Остаток после дистилляции переносят в круглодонную колбу емкостью 1 л, а в освободившуюся отгонную колбу помещают вторую порцию рыбы (50 г), которую обрабатывают так же как первую порцию. Остаток после второй дистилляции присоединяют к первому остатку. Обе порции дистиллята переносят в делительную воронку емкостью 1 л, добавляют 20 г хлористого натрия и 50 мл 10%-ной соляной кислоты, перемешивают встряхиванием, добавляют 75 мл эфира и снова встряхивают (50 раз). После отстаивания в течение 15 мин сливают водный слой в другую воронку и повторяют экстракцию его эфиром еще 2 раза, после чего проверяют на полноту извлечения фенолов (см. Первый метод).

Эфирные вытяжки соединяют, промывают 25 мл 10%-ной соляной кислоты при встряхивании (50 раз), отстаивают в течение 15 мин и затем сливают сернокислый раствор. Далее эфирную вытяжку концентрируют, экстрагируют 5%-ным раствором едкого натра и обрабатывают далее так же, как при выделении фенолов по первому методу. В результате получают смесь летучих фенолов, т. е. перегоняющихся с водяным паром.

Остаток после отгона летучих фенолов, собранный в круглодонную колбу емкостью 1 л, подщелачивают 10%-ным раствором едкого натра (до щелочной реакции на лакмус) и подвергают перегонке с паром на солевой бане до получения 200 мл дистиллята; дистиллят не используют, так как в нем содержатся только летучие основания. После этого содержимое колбы количественно переносят в банку с притертой пробкой емкостью 2 л, добавляют 20 г хлористого натрия и 50 мл 10%-ной соляной кислоты, хорошо перемешивают смесь и оставляют стоять 30 мин при периодическом перемешивании. Затем производят трехкратную экстракцию фенолов из жидкости серным эфиром (порциями по 75 мл) и дальнейшую обработку эфирных вытяжек производят как описано в первом методе выделения фенолов из рыбы. В результате получают смесь нелетучих, т. е. не перегоняющихся с паром фенолов.

Продолжительность процесса выделения фенолов из рыбы описанными способами около 20 ч.

Пользуясь разработанными методами, мы выделяли фенолы из ряда образцов копченой рыбы (различных способов копчения), а также из мороженой и соленой рыбы, используемой для копчения.

Пробы рыбы для исследования брали только от продукции 1 сорта в количестве 3—5 кг. Часть проб копченой рыбы подвергали первичной обработке (измельчение и смешивание с соляной кислотой и хлористым натрием) тотчас после копчения, а часть обрабатывали на вторые сутки после копчения. Были исследованы следующие образцы рыбы:

- 1) треска мороженная — получена на холодильнике Мосрыбокомбината;
- 2) салака мороженная — получена на холодильнике Киевского рыбокомбината;
- 3) ставрида мороженная — получена на холодильнике Киевского рыбокомбината;
- 4) лещ мороженный — получен на холодильнике Мосрыбокомбината;

5) сельдь атлантическая соленая, отмоченная — получена в копильном цехе Мосрыбокомбината;

6) треска обычного горячего копчения (в камерной печи) — получена на Мосрыбокомбинате;

7) салака обычного горячего копчения (в камерной печи с дровяным костром) — получена на Ленинградском консервном заводе «Пищевик»;

8) лещ обычного холодного копчения — получен на Мосрыбокомбинате;

9) салака горячего электрокопчения — получена на Киевском рыбокомбинате. Режим обработки рыбы: подсоленную для вкуса рыбу подсушивали 10—12 мин инфракрасными лампами, затем подвергали копчению в поле тока напряжением 55—60 кВ в течение 4—5 мин (дым получали при сжигании сосновых опилок в полочном дымогенераторе), после чего проваривали инфракрасными лучами 15—20 мин и охлаждали (10—15 мин);

10) мелкая ставрида горячего электрокопчения — получена на Киевском рыбокомбинате. Режим обработки такой же, как у предыдущего образца (салаки электрокопчения);

11) сельдь атлантическая полухолодного электрокопчения — получена на Киевском рыбокомбинате. Режим обработки рыбы: отмоченную сельдь подсушивали при помощи инфракрасных ламп в течение 10 мин, затем коптили 10 мин в поле тока напряжением 55—60 кВ при температуре дыма 35—38°С, после чего подвяливали 12 ч на воздухе при температуре 25—30°С;

12) сельдь атлантическая комбинированного копчения — получена на Мосрыбокомбинате. Режим обработки рыбы: отмоченную сельдь погружали на 1—2 сек в копильный препарат завода «Вахтан», после чего коптили как обычно дымом в течение 20 ч.

При исследовании мороженой и соленой рыбы во всех случаях было выделено значительное и сильно колеблющееся количество смесей веществ, в которых, как показал дальнейший качественный анализ, не содержалось фенолов. Очевидно эти вещества входят как примеси и в смеси фенолов, выделяемые из копченой рыбы.

У мороженой салаки (при анализе по второму методу) количество выделенных летучих веществ составило от 5,0 до 35,5 мг% на сухое вещество, а у охлажденной салаки от 10,3 до 15,7 мг%; количество нелетучих веществ составляло соответственно 114,9—1248,7 и 18,8—1781,8 мг% на сухое вещество. У мороженой трески содержание летучих веществ колебалось от 18,5 до 63,5 мг% и нелетучих — от 62,6 до 70,7 мг%. В отмоченной соленой сельди было найдено 48,6 мг% летучих и 79,6 мг% нелетучих веществ.

Смеси веществ, выделенные из мороженой и соленой рыбы, представляли собой светло-коричневую мажеобразную массу с кристаллическими включениями и имели резкий специфический запах, непохожий на запах копчености. Смеси летучих веществ обычно были более светлого цвета; смеси нелетучих веществ иногда были жидкими. Химическая природа веществ, входящих в эти смеси пока неизвестна, но можно полагать, что это вещества липидного происхождения.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие смеси фенолов, выделенные из рыбы различных способов копчения. Из представленных данных видно, что количество смесей фенолов, выделенных из рыбы, в разных случаях колебалось, причем колебания не имели какой-либо закономерности.

Чтобы проверить разработанную методику выделения фенолов из рыбы проделали следующий модельный опыт. К 400 г фарша из мяса (с кожей) мороженой трески добавили по 5 мг чистых гваякола, фенола (карболовой кислоты), трикрезола и метилгваякола с расчетом получить концентрацию фенолов в фарше 5 мг%. Хорошо перемешанную смесь выдерживали трое суток при минус 4—5°С и затем анализировали по второму методу. При этом, сделав три параллельных определения, получили в разных случаях от 19,7 до 216,0 мг% смеси летучих веществ и от 20,0 до 200,0 мг% смеси нелетучих веществ (на влажное вещество). Таким образом, количество выделенных из фарша летучих и нелетучих веществ оказалось намного больше количества фенолов, добавленных в фарш. В то же время качественный анализ выделенных смесей обнаружил наличие в них всех добавленных в фарш фенолов. Отсюда может быть сделан вывод о том, что присутствующие в смеси примеси не мешают обнаружению фенолов.

При органолептической характеристике смесей фенолов, выделенных из копченой рыбы, во всех случаях у них отмечался запах копчености (табл. 1). Фракция летучих веществ была светло-коричневого цвета, мажеобразной консистенции и легко возгонялась. Нелетучие вещества были темно-коричневого цвета, мажеобразные или жидкие, возгонялись и имели более резко выраженный запах копчености, чем летучие вещества.

В фракции летучих веществ, выделенной из мелкой рыбы горячего электрокопчения и сельди комбинированного копчения, содержались кристаллы; в нелетучей фракции кристаллов иногда не было.

Для качественного анализа смесей фенолов, выделенных из копченой рыбы, мы выбрали метод одномерной нисходящей распределительной хроматографии на бумаге, описанный в литературе [2, 4, 5, 6, 11, 12] и апробированный во ВНИИМП [1]. По принятому методу исследуемую смесь фенолов соединяют с диазосульфокисло-

Образцы рыбы	Количество параллельных анализов	Среднее содержание бромлирующих веществ в рыбе в мг % на сухое вещество ¹	Количество смесей фенолов, выделенных из рыбы (в мг % на сухое вещество)		Органолептическая характеристика смесей фенолов	
			летучие	нелетучие	летучие	нелетучие
Треска горячего копчения	5	2,7	6,9—93,2	11,0—94,4	Светло-коричневая вязкая масса, возгоняющаяся, со специфическим запахом копчености	Мазобразная возгоняющаяся масса, со специфическим запахом и запахом копчености
Салака:						
обычного горячего копчения	9	12,0	6,9—65,1	82,6—410,7	То же, но в летучих ощущается довольно сильный запах копчености	
горячего электрокопчения	9	2,6	3,3—50,6	34,2—1632,1	Светло-коричневая мазеобразная с кристаллами масса, слегка возгоняющаяся, сильный запах копчености, также посторонний запах	Темно-коричневая мазеобразная масса, запах копчености и окислившегося жира. Сильно возгоняется
Лещ холодного копчения	2	6,5	15,3—22,9	37,3—94,0	То же	То же
Сельдь комбинированного копчения:						
а) после погружения в коптильный препарат	3	5,37	8,3—14,3	7,6—149,8	Желтоватые кристаллы с резким специфическим запахом, легкий запах копчености, сильно возгоняются	Коричневая мазеобразная масса, возгоняющаяся, запах копчености и окислившегося жира
б) после докапчивания дымом в течение 20 ч	5	6,1	6,2—96,2	14,8—1579,8	Мазеобразная или кристаллическая коричневая масса со специфическим запахом и небольшим запахом копчености	Мазеобразная с кристаллами темно-коричневая масса, возгоняющаяся. Легкий запах копчености и окислившегося жира

¹ Бромлирующие вещества в рыбе определяли ускоренным методом, описанным в книге А. А. Лазаревского „Технохимический контроль в рыбообрабатывающей промышленности“, Пищепромиздат, 1955.

той для получения смесей натриевых солей фенилазокрасителей, которые наносят на подготовленную определенным способом бумагу и проявляют при помощи метилэтилкетона. При прохождении проявителя по бумаге отдельные азокрасители перемещаются на различные расстояния, образуя специфически окрашенные пятна.

В результате отработки метода была установлена следующая техника анализа смесей фенола.

Специальную хроматографическую бумагу марки «Б» (быстрая) Ленинградской бумажной фабрики № 2 нарезают на полоски шириной 16,5 и длиной 46 см. Полоски смачивают 4%-ным раствором карбоната натрия, высушивают в подвешенном состоянии и затем размечают как показано на рис. 1. На линии $a-b$ намечают несколько



Рис. 1. Разметка полоски бумаги для хроматографирования.

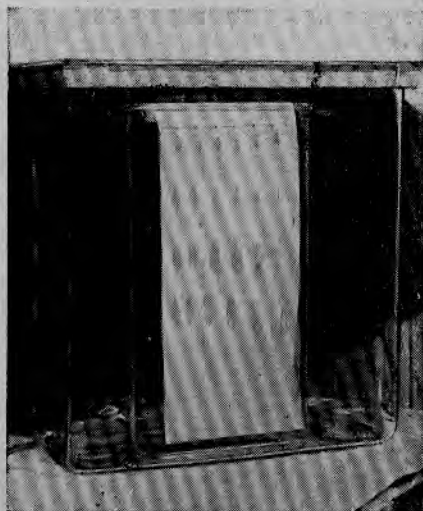


Рис. 2. Камера для проявления хроматограмм.

точек по числу испытуемых в опыте смесей фенолов. Для удобства нанесения смесей фенолов полоску бумаги зажимают в специальной рамке.

Смеси фенолов, выделенные из копченой рыбы, для перевода в фенилазокрасители растворяют в 0,25—1 мл эфира и смешивают с 0,25—1 мл свежеприготовленного 0,5—1%-ного раствора диазосульфокислоты в 5%-ном едком натре. Полученную смесь фенилазокрасителей тотчас наносят на стартовую линию $a-b$, подготовленную полоску хроматографической бумаги при помощи автоматической ультрамикропипетки.

Количество эфира для растворения смеси фенолов и концентрацию диазосульфокислоты подбирают в зависимости от количества полученной смеси фенолов и содержания в ней примесей. При этом следует учитывать, что на хроматографическую бумагу надо наносить испытуемую смесь в таком количестве, чтобы содержание отдельных фенолов в ней было не менее 5 γ . Необходимые уточнения производят опытным путем.

После нанесения смесей фенилазокрасителей бумагу вынимают из рамки, загибают по линии cd и обрезают часть ее по линии ef . Верхний конец бумаги закладывают в специальную лодочку, закрепляют предметными стеклами и подвешивают в герметически закрывающейся камере (рис. 2), на дне которой устанавливают открытые бюксы с водой, насыщенной метилэтилкетон. Бумагу выдерживают в камере для насыщения парами воды и метилэтилкетона в течение 1,5 ч.

По окончании насыщения бумаги открывают камеру и заливают в лодочку метилэтилкетон, насыщенный водой, после чего крышку камеры снова закрывают и оставляют бумагу в камере для проявления хроматограммы. Проявление считают оконченным, когда передний край проявителя, перемещающегося вниз по бумаге, достигнет черты $g-h$ (см. рис. 1). Обычно проявление продолжается 1—1,5 ч при температуре 12—25° С. Проявленную хроматограмму быстро вынимают и подвешивают для просушки на воздухе.

Насыщение воды метилэтилкетон и последнего водой производят следующим образом: смесь метилэтилкетона и воды (1:1) встряхивают в течение нескольких минут в делительной воронке и затем разделяют слои. Полученный при этом нижний слой воды, насыщенный метилэтилкетон, используют для насыщения бумаги, а верхний слой метилэтилкетона, насыщенного водой, — для проявления хроматограммы.

На высохшей хроматограмме карандашом очерчивают контуры пятен, соответствующие отдельным компонентам испытуемой смеси, после чего измеряют расстояния от точки нанесения испытуемой смеси на бумагу (линия $a-b$) до переднего края каждого пятна (a). Затем для каждого пятна рассчитывают коэффициент подвижности (R_f), представляющий отношение расстояния переднего края пятна от точки нанесения смеси (a) к фронту продвижения проявителя (b), т. е. к расстоянию от переднего края проявителя до линии нанесения смеси:

$$R_f = \frac{a}{b}$$

Полученные значения R_f для каждого из компонентов испытуемой смеси сравнивают с коэффициентами подвижности чистых фенолов (свидетелей), хроматографирование которых производят параллельно с анализом испытуемых смесей. Хроматографирование свидетелей можно осуществлять на той же полоске бумаги, на которую наносят испытуемую смесь.

Поскольку величина R_f отдельных фенолов колеблется в зависимости от температуры, времени проявления хроматограммы и качества (плотности) бумаги, этот показатель, так же как и специфическая окраска пятен, не всегда бывает достаточным для идентификации фенолов. Так как мы во всех случаях отмечали постоянство относительного расположения отдельных пятен на хроматограмме, то вычисляли также дополнительно подвижность R'_f , которую рассчитывали по уравнению:

$$R'_f = \frac{a}{c}$$

где: a — продвижение данного фенола от линии нанесения в см;

c — продвижение гваякола от линии нанесения в см.

Гваякол был выбран в качестве эталона ввиду его постоянного наличия в испытуемых смесях, отчетливости окраски и малой подвижности.

Хроматограммы чистых фенолов показали, что пятна, получаемые на бумаге, достаточно четко различаются по окраске и фронту продвижения от исходной точки (табл. 2).

Таблица 2

Фенол	Средние хроматографические характеристики фенолов					
	окраска фенолазо-производного	R_f чистого фенола	в смесях чистых фенолов		в смесях, выделенных из копченой рыбы	
			R_f	R'_f	R_f	R'_f
Гваякол	Оранжево-розовая	0,15	0,17	1,0	0,12	1,0
Фенол (карболовая кислота)	Лимонно-желтая	0,25	0,31	2,0	0,24	1,6
м-Крезол	Охристая	0,41	0,39	2,5	0,36	2,7
о-Крезол		0,43	0,44	2,8		
п-Крезол	Розовато-желтая	0,82	0,53	3,0	0,68	4,3
Метилловые эфиры пирогаллюла	Малиновая	0,10	—	—	0,06	0,4
Фенол-х	Желтая	—	—	—	0,05	0,3
Фенол-у	Розовая	—	—	—	0,28	1,8
Пирокатехин	Красно-коричневая . . .	0,0	—	—	0,0	0,0

Только два фенола (о-крезол и м-крезол) имеют примерно одинаковую окраску фенолазопроизводных при почти совпадающей их подвижности. Поэтому при идентификации фенолов эти крезолы приходилось обычно объединять и считать совместно присутствующими.

При хроматографировании смесей чистых фенолов значения коэффициентов подвижности для фенолов получились несколько иными, чем при исследовании каждого фенола в отдельности (табл. 2). Поэтому не было неожиданным отклонение в величинах коэффициентов подвижностей фенолов, полученное при исследовании смесей, выделенных из копченой рыбы.

Хроматографирование большого количества проб смесей фенолов, выделенных из копченой рыбы, показало, что результаты анализа в некоторой степени зависят от количества посторонних примесей в смеси. Как правило, на хроматограммах пятна проявлялись более резко, когда количество выделенной из рыбы смеси фенолов было относительно небольшим, т. е. при меньшем содержании примесей. Поэтому при анализе каждого образца копченой рыбы для выделения фенолов следует брать не менее двух проб, а каждую выделенную смесь фенолов хроматографировать не менее 2 раз.

При хроматографировании смесей фенолов, выделенных из фарша рыбы при проведении описанного выше модельного опыта, были обнаружены все добавленные в фарш чистые фенолы (рис. 3). При этом отмечалось хорошее совпадение результатов анализа всех трех проб смесей, параллельно выделенных из фарша.

Таким образом, модельный опыт показал правильность как разработанного нами метода выделения смесей фенолов из рыбы, так и применимость выбранного метода качественного анализа к исследованию смесей, выделяемых из копченой рыбы.

Так как на хроматограммах наблюдалась различная интенсивность окраски пятен фенолазакрасителей для разных образцов исследуемой рыбы, мы связали это явление с различной концентрацией фенолов в рыбе и разработали метод визуальной оценки интенсивности пятен на хроматограмме.

Для обозначения наличия следов фенола в испытуемой смеси был принят балл 1, для слабой окраски — 2, средней — 3 и сильной — 4. Отсутствие пятна (т. е. фенола) обозначали через 0.

В табл. 3 представлены результаты анализа ряда образцов рыбы, выкопченной различными способами, с балльной оценкой содержания в них отдельных фенолов по интенсивности окраски пятен на хроматограммах. При хроматографическом исследовании смесей веществ, выделенных из мороженой и соленой рыбы, свободных фенолов в них не обнаружено, что согласуется с отмеченным отсутствием запаха копчености у этих смесей.

По данным наших наблюдений, основанных на большом количестве опытов, в мелкой рыбе обычного горячего копчения содержится наибольшее количество различных фенолов. Так, в ней были обнаружены (см. табл. 3): гваякол, фенол (карболовая кислота), мета-, орто- и пара-крезолы, неидентифицированные фенолы — x и y , а также ряд метиловых эфиров пирогаллола. Эти эфиры проявляются на хроматограмме в виде одного ярко-малинового пятна, так как подвижность и окраска их фенолазопроизводных одинакова. Кроме того, в салаке горячего копчения были обнаружены следы пирокатехина, но так как в большинстве проб этого фенола не было, мы не включили его в табл. 3.

Большее количество фенолов в салаке горячего копчения по сравнению с треской горячего копчения объясняется, вероятно, большей ее удельной поверхностью. Хроматограммы смесей фенолов, выделенных из копченых салаки и трески, представлены на рис. 4, 5 и 7.

Сравнение состава смесей фенолов, полученных из салаки обычного горячего копчения (рис. 4) и салаки электрокопчения (рис. 6), показывает, что во втором продукте содержится меньшее число фенолов. Кроме того, судя по интенсивности пятен (см. табл. 3, рис. 6), в салаке электрокопчения содержится больше гваякола и значительно меньше m - и o -крезолов, а также метиловых эфиров пирогаллола.

Состав смесей фенолов, полученных из ставриды и салаки горячего электрокопчения, полностью совпал и, что особенно интересно, полностью совпадала интенсивность окраски пятен на хроматограммах. Это обстоятельство подтверждает правильность применения нами способа балльной оценки и доказывает возможность использования ее для сравнения различных образцов копченой рыбы.

Из рыб холодного копчения был исследован только один образец леща, в котором были обнаружены только гваякол, фенол m -, o - и p -крезолы.

В сельди полухолодного электрокопчения были обнаружены гваякол, фенол, m - и o -крезолы и метиловые эфиры пирогаллола.

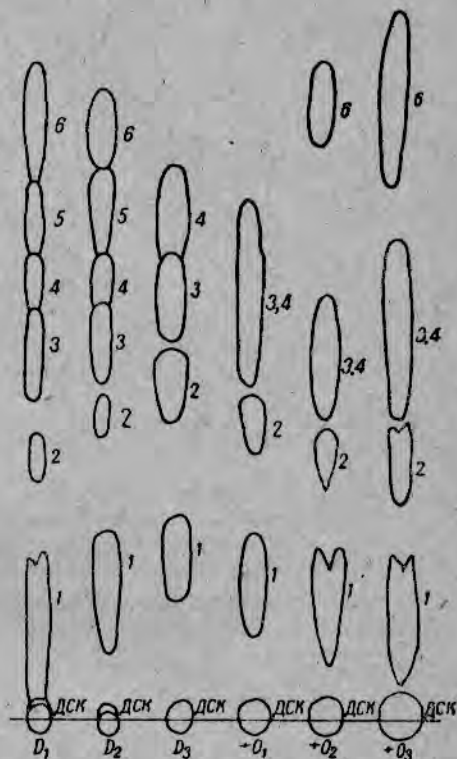


Рис. 3. Хроматограмма смесей фенолов, выделенных из рыбы в модельном опыте (фарш из мяса мороженой трески с добавлением пяти чистых фенолов).

Здесь и далее:

D — смесь летучих фенолов, O — смесь нелетучих фенолов, $ДСК$ — коричневый, избыток диазосульфокислоты; 1 — оранжево-розовый, гваякол; 2 — лимонно-желтый, фенол (карболовая кислота); 3 — охристый, m -крезол; 4 — охристый, o -крезол; 5 — винно-красный, метилгваякол; 6 — розово-желтый, p -крезол. Показаны результаты трех параллельных определений.

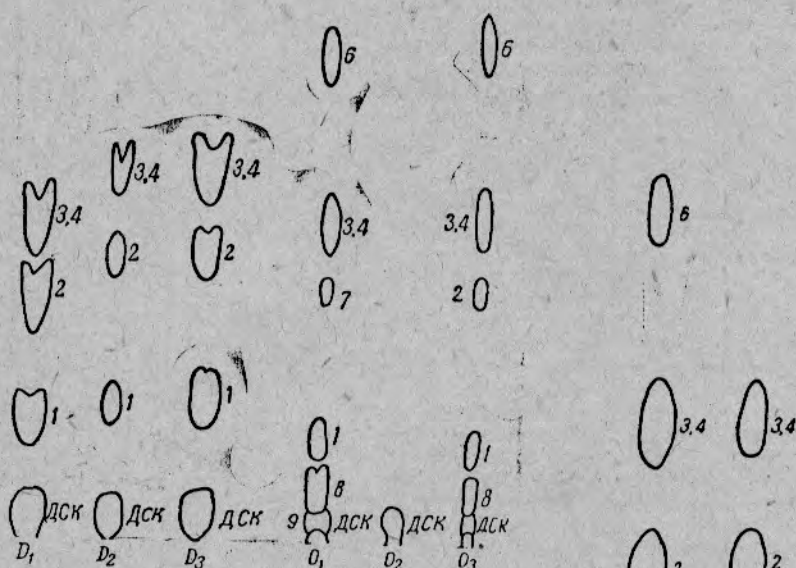


Рис. 4. Хроматограмма смесей фенолов, выделенных из салаки обычного горячего копчения:

7 — розовый, фенол-у; 8 — малиновые, метиловые эфиры пирогаллола; 9 — желтый, фенол-х (обозначения 1-6 см. рис. 3).

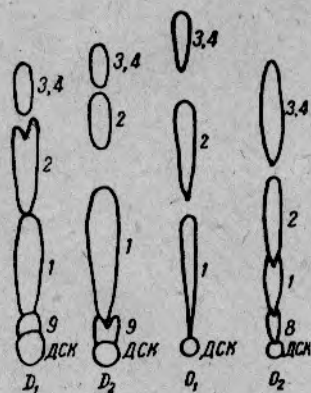


Рис. 6. Хроматограмма смесей фенолов, выделенных из салаки горячего электрокопчения (обозначения см. в подписи к рис. 3, 4, и 5).

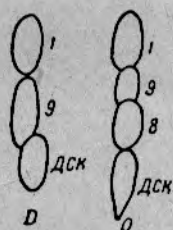


Рис. 5. Хроматограмма смеси фенолов, выделенной из трески обычного горячего копчения.

(Собозначения см. рис. 3 и 4).

Таблица 3

Вид рыбы	Балльная оценка интенсивности пятен фенолазо-производных на хроматограммах смесей фенолов, выделенных из копченой рыбы						
	гвая- кол	фенол	м- и о-кре- золы	п-кре- зол	мети- ловые эфиры пиро- галлола	фенол- х	фенол- у
Треска обычного горячего копчения . .	2,7	2,8	1,2	—	2,2	0,7	—
Салака обычного горячего копчения . .	2,0	1,0	2,2	0,6	1,5	0,6	0,4
То же, после хранения в течение 1 месяца при —15°C	1,0	0,7	1,1	1,1	2,7	1,6	1,1
Салака горячего электрокопчения . . .	2,7	1,4	0,9	—	0,8	0,6	—
Ставрида горячего электрокопчения . .	3,0	1,5	0,7	—	0,6	0,5	—
Лещ обычного холодного копчения . .	2,7	3,3	2,0	0,3	—	—	—
Сельдь: полухолодного электрокопчения .	3,0	2,0	1,5	—	1,0	—	—
комбинированного копчения: а) после погружения в коптиль- ный препарат	3,0	2,0	1,8	—	—	—	—
б) после докапчивания дымом в течение 20 ч	2,2	1,9	1,8	0,3	—	1,5	—

Интересно, что в сельди комбинированного копчения после операции погружения рыбы в коптильный препарат были обнаружены только 4 фенола: гваякол, фенол, м- и о-крезолы, а после докапчивания дымом добавились еще два — п-крезол и фенол-х.

ВЫВОДЫ

1. Предлагаемый новый метод исследования копченой рыбы позволяет выявить состав фенолов, проникающих в рыбу при разных способах и режимах копчения. На основании получаемых этим методом данных в дальнейшем можно будет установить, какие фенолы имеют решающее значение в образовании у рыбы вкуса и запаха копчености, а также разработать объективный метод контроля качества копченой рыбы.

2. Полученные к настоящему времени данные исследования рыбы обычного, электрического и комбинированного копчения показывают, что способ копчения существенно влияет на фенольный состав копченой рыбы.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бауер К. Анализ органических соединений. Изд-во ИЛ, 1953.
2. Блок Р. и др. Хроматография на бумаге. Изд-во ИЛ, 1954.
3. Курко В. И., Кельман Л. Ф. и Перова П. В. Новое в копчении мясных продуктов. Сб. ЦИНТИ. № 3. Пищепромиздат, 1959.
4. Линстед Р. и др. Современные методы исследования органической химии. Изд-во ИЛ, 1959.
5. Панасюк В. Г. Исследование фенолов, получаемых при термическом разложении гидролизного лигнина. «Журнал прикладной химии», 1957, № 7.
6. Шлееде Д. Разделение простых фенолов хроматографией на бумаге. Реферативный журнал «Химия и химическая технология», 1956, № 1.
7. Шрайнер Р. и Фьюсон Р. Систематический качественный анализ органических соединений. Изд-во ИЛ, 1950.
8. Юдицкая А. И., Лебедева Т. М. и Воскресенский Н. А. Электрокопчение рыбы. Информационный сборник ВНИРО. № 4. Изд. журнала «Рыбное хозяйство», 1959.
9. Юдицкая А. И. Новые английские работы в области электрокопчения. Изд. ГОСИНТИ, 1959.
10. Braus H., Middleton F. M., Ruchhöft C. C. Sysematic Analysis of Organic Industrial Wastes. Analytical Chemistry. V. 24, 1952, N 12.
11. Freeman J. H. Separation and Identification of Polymetilol Phenols by Paper Chromatography. Analytical Chemistry, V. 24, 1952, N 6.

12. Hosfeld R. L. Paper Partition Chromatography of Simple Phenols. Journal of American Chemical Society, V. 73, 1951.
 13. Pettet A. E., Lane P. L. A Study of the Chemical Composition of Wood Smoke. Journal of the Society of Chemical Industry, V. 59, 1940, N. 6.
 14. Shewan J. M. Some of Principles Involved in the Smoke-Curing of Fish. Chemistry and Industry, 1945, p. 48.
-

ГИСТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТКАНЕЙ РЫБЫ

Канд. техн. наук А. И. ЮДИЦКАЯ

Изучение проникновения и распределения в рыбе во время копчения различного рода веществ, образующихся при сжигании древесного топлива, представляет значительный интерес. Однако подобные исследования весьма затруднены из-за отсутствия методов обнаружения и определения малых количеств отдельных химических веществ в тканях рыбы.

К наиболее перспективным методам в настоящее время относятся микроскопические и гистохимические методы анализа.

Исследуя ткани копченой рыбы под микроскопом, мы установили возможность обнаружения этим способом двух групп веществ, проникающих в рыбу при копчении. Одни из этих веществ, способные к полимеризации, оседают на поверхности кожи рыбы, образуя пленку толщиной 10—20 мк, и частично проникают в кожу, окрашивая ее в коричневый цвет. Другой вид веществ проходит через кожу (через межволоконные промежутки и чешуйные пазухи) и концентрируется в верхнем слое мышц на глубине 300—350 мк. Эти вещества в результате описанной нами ранее гистохимической реакции вызывают синее окрашивание подкожного слоя мышц при обработке его гематоксилин-эозином при особых условиях¹.

Накапливание под кожей лишь части веществ, проникающих в рыбу из дыма и проходящих по всей ее толще, можно объяснить только их относительно высоким молекулярным весом. При исследовании относительной субмикроскопической плотности тканей рыбы установлено, что верхний подкожный слой мышц отличается меньшей плотностью по сравнению с остальной частью мышечной ткани, что и обуславливает накопление в нем копильных веществ с более крупными частицами.

Проведенные недавно опыты еще раз подтвердили специфичность принятой нами гистохимической реакции и диффузионный характер проникновения копильных веществ в ткани рыбы.

На Ленинградском консервном заводе «Пищевик» были взяты образцы свежей (охлажденной) салаки, а также коптившейся горячим копчением, в течение различного времени — 15, 30 и 45 мин.

Отобранные образцы немедленно помещали в 10%-ный раствор формалина и далее обрабатывали в соответствии с условиями выполнения вышеупомянутой гистохимической реакции.

На рис. 1 представлены снимки окрашенных гематоксилин-эозином срезов ткани салаки, свежей и коптившейся различное время. Как видно на рис. 1, а, у свежей салаки подкожный слой мышц не отличается по окраске от более глубоких слоев.

У салаки, коптившейся в течение 15 мин (рис. 1, б), видна неширокая, относительно светлоокрашенная зона подкожного слоя мышц, содержащего копильные вещества. Через 30 мин копчения (рис. 1, в) и в еще большей степени через 45 мин (рис. 1, г) количество копильных веществ, проникших в рыбу, увеличивается и соответствует этому зона темноокрашенного подкожного слоя мышц становится ярче и шире.

Таким образом, мы наблюдали как постепенно, по мере увеличения продолжительности копчения рыбы, в верхнем слое мышечной ткани накапливались копильные вещества, что свидетельствует о диффузионном характере их проникновения в рыбу.

На приведенных снимках срезов салаки, коптившейся 30 и 45 мин, границы зоны синего окрашивания очень резки, что обусловлено наличием септы, отделяющей подкожный мышечный слой от более глубоких слоев мышц; если такой септы нет, то границы синей зоны бывают размыты.

У свежей (необработанной) рыбы синее окрашивание мышечной ткани гематоксилином, называемое базофилией, возникает обычно в связи с изменением ее состояния в результате гидролитических процессов, протекающих под действием микроорганизмов или тканевых ферментов. Базофилия, наблюдаемая нами у копченой рыбы,

¹ См. журнал «Рыбное хозяйство», 1959, № 2.

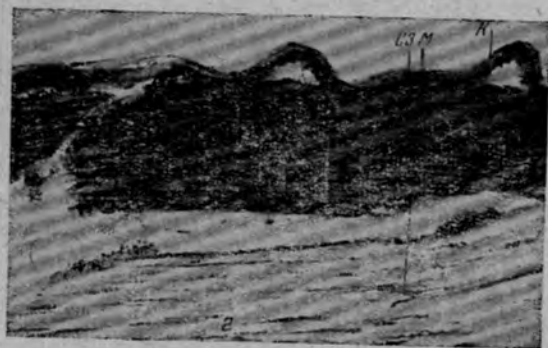
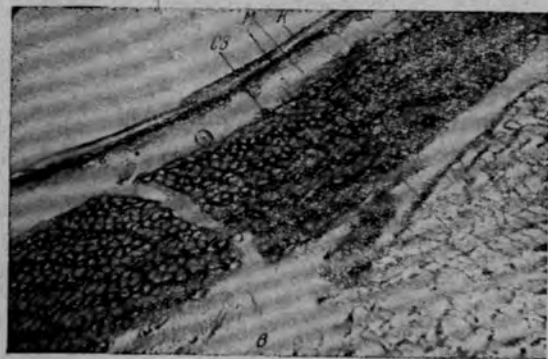
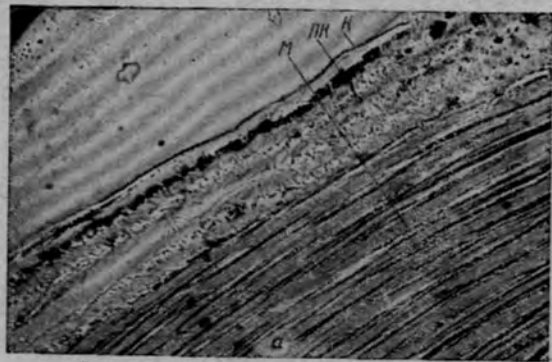


Рис. 1. Микрофотография окрашенных срезов салаки:

а — свежей, б — коптившейся 15 мин, в — коптившейся 30 мин, г — коптившейся 45 мин. К — кожа, М — мышцы, СЗ — зона синего окрашивания, ПК — подкожная клетчатка.

вызывается проникновением в рыбу копильных веществ дыма, способных вызывать изменение реакции среды (рН) в ее тканях.

Это подтверждается проведенными нами наблюдениями за изменением рН тканей салаки до и после копчения. рН тканей измеряли в спинно-плечевой части рыбы на поверхности кожи и с нижней стороны ее, прилегающей к мышцам, на поверхности подкожных мышц и в глубине мышц — на расстоянии 1—1,5 мм от поверхности,

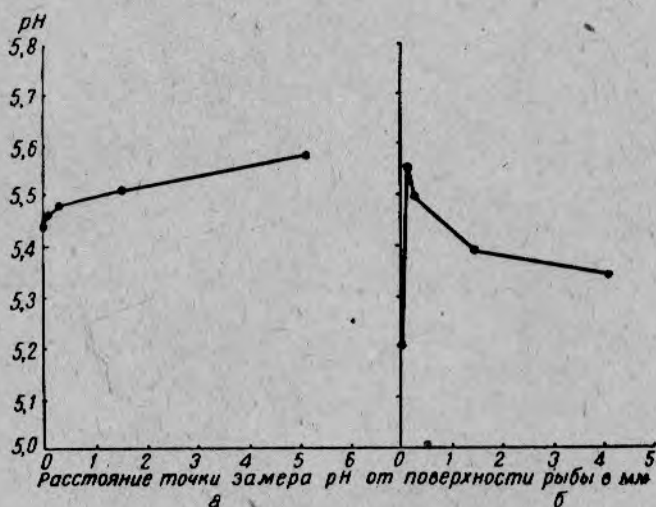


Рис. 2. рН тканей салаки на разном расстоянии от поверхности рыбы:

а — охлажденной подсолонной, б — обыкновенного горячего копчения через сутки после приготовления.

а также в середине тела у позвоночника. При этом рН определяли с точностью до 0,05, пользуясь потенциометром датской фирмы «Радиометр» со специальными электродами для замера на плоской поверхности.

Расстояние от места измерения рН в мышцах до поверхности рыбы измеряли микрометром. рН кожи и мышц определяли с обеих сторон тела рыбы; в каждом опыте исследовали по 5 рыб. Копченую рыбу исследовали, как правило, на другой день после приготовления, а в некоторых опытах также после 2 суток хранения при температуре -15°C .

Результаты определения рН охлажденной и копченой салаки (средние данные 5 опытов) приведены в таблице и на рис. 2 и 3.

Исследованные участки кожи и мышц	рН тканей салаки			
	охлажденной подсолон- ной	обыкновенного горячего копче- ния (через сутки после приготовления)	электрокопчения	
			через сутки после приготовления	через 2 суток после приготовления (хра- нились при -15°C)
Кожа:				
наружная поверхность	5,45	5,20	5,44	5,13
со стороны мышц	5,47	5,56	5,68	5,77
Мышцы:				
непосредственно под кожей . .	5,48	5,50	5,51	5,24
на глубине 1—1,5 мм	5,51	5,39	5,39	5,40
в середине тела у позвоночни- ка	5,58	5,34	5,42	5,71

Из таблицы и рис. 2 видно, что у свежей (охлажденной) рыбы перед копчением pH в разных участках кожи и мышц почти одинаков, но все же несколько увеличивается по направлению от поверхности к середине тела рыбы. У копченой же рыбы (см. таблицу и рис. 2 и 3) как обычного, так и электрокопчения в подкожном слое мышц имеется отчетливый сдвиг pH в щелочную сторону.

В более глубоких слоях мышц у рыбы обычного горячего копчения, в отличие от охлажденной рыбы, наблюдалось постепенное снижение pH (т. е. увеличение кислотности), а у рыбы электрокопчения сначала понижение, а затем снова повышение pH. Эта особенность в изменении pH глубинных слоев мышц у рыбы электрокопчения особенно отчетливо проявилась в том случае, когда копченую рыбу исследовали после двухсуточного хранения при температуре -15°C .

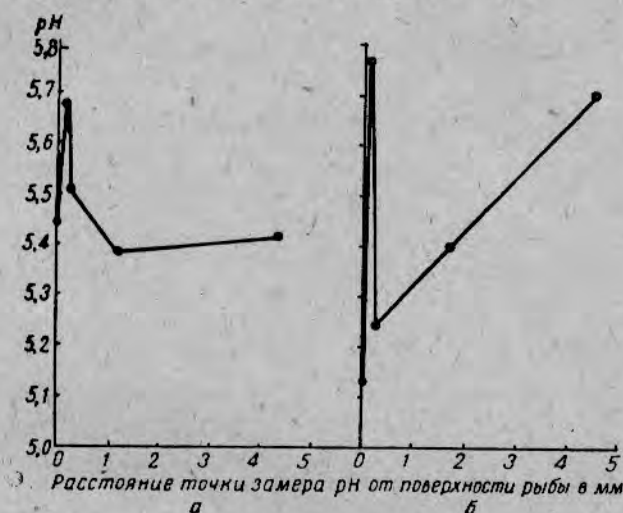


Рис. 3. pH тканей у салаки электрокопчения на разном расстоянии от поверхности рыбы:

а — рыбу исследовали через сутки после копчения, б — рыбу исследовали после двухсуточного хранения при температуре -15°C .

Повышение pH верхнего слоя мышц копченой рыбы можно объяснить тем, что накапливающиеся в этом слое копильные вещества дыма вступают в химическое взаимодействие с веществами тканей рыбы, главным образом белками, причем образуются соединения со свойствами оснований.

Различие в значениях pH мышц у рыбы обычного и электрического копчения является, по-видимому, следствием того, что состав и глубина проникновения копильных веществ в рыбу при разных способах копчения неодинаковы. Это подтверждается различием органолептических показателей (в частности, вкуса) у рыб обычного и электрического копчения, а также найденным нами различием в составе выделенных из них фенолов¹.

ВЫВОДЫ

1. Пользуясь гистохимическим методом, можно проследить за накоплением копильных веществ дыма в тканях рыбы (в коже и подкожном слое мышц) во время копчения.
2. Накопление копильных веществ в подкожном слое рыбы, обнаруживаемое при помощи гистохимической реакции (посинение мышечной ткани при окрашивании гематоксилин-эозином), сопровождается повышением pH верхнего слоя мышц.
3. Изменение pH тканей рыбы в результате проникновения в них копильных веществ свидетельствует о наличии химического взаимодействия между копильными веществами и веществами, входящими в состав тканей рыбы.

¹ См. статью А. И. Юдицкой и Т. М. Лебедевой в настоящем сборнике Трудов ВНИРО, а также в журнале «Рыбное хозяйство» № 9 за 1960 г.

ИЗМЕНЕНИЯ РЫБЫ, ВЫСУШЕННОЙ МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИИ, ПРИ ХРАНЕНИИ В РАЗНЫХ УПАКОВКАХ

Мл. науч. сотр. К. В. МАРТЕМЬЯНОВА

Разработка и внедрение новых более совершенных методов сушки пищевых продуктов имеет большое народнохозяйственное значение.

Работами ряда отечественных и зарубежных исследователей показано, что лучшим методом сушки различных пищевых продуктов является сушка в замороженном состоянии под вакуумом, т. е. методом сублимации.

Промышленное освоение сушки пищевых продуктов методом сублимации в известной мере сдерживается тем, что вопрос о лучших способах упаковки и сохранения высушенных продуктов пока еще полностью не разработан. При хранении сушеной рыбы на воздухе в комнатных условиях (при температуре 15—18° С) она быстро желтеет, появляется запах и привкус затхлости и окислившегося жира, наблюдается также огрубение консистенции. Попытки упаковывать сушеную рыбу в пакеты из целлофана, полупергамента и парафинированные коробки не дали положительных результатов [5].

С учетом этого была проведена специальная работа по изучению изменения свойств рыбы, высушенной сублимацией, при хранении ее в герметичной таре, укуренной под вакуумом и с заполнением инертными газами, а также в упаковках из пленочных материалов. В качестве сырья для опытов использовали целую мороженую рыбу — судака и леща — и мороженое филе этих же рыб. Рыбу и филе замораживали при —20, —25° С. Перед сушкой мороженую рыбу разделявали следующим образом:

замороженную в целом виде рыбу распиливали дисковой пилой, причем тушку разрезали поперек на кусочки — «стеки» толщиной 1,5—2 см; остаток внутренностей в нарезанных кусочках тушки зачищали вручную ножом;

мороженое филе разрезали вручную ножом на пластины толщиной 1—1,5 см.

Разделанную рыбу немедленно укладывали на противни, загружали в сублиматор и подвергали сушке¹.

В момент загрузки в сублиматор температура рыбы была —3, —5° С. Период самозамораживания рыбы в сублиматоре с понижением температуры до —11° С продолжался 2 ч; сушка сублимацией при температуре ниже 0° С длилась 31 ч; тепловая сушка при постепенном повышении температуры рыбы от 0 до 45° — 18 ч. Остаточное давление в сублиматоре в начале сушки составляло 3 мм рт. ст., а к концу сушки понизилось до 1,5 мм рт. ст. Сушку закончили, когда вес рыбы в сублиматоре по показаниям контрольных весов установился постоянным.

Убыль в весе рыбы к концу сушки составляла: судака 76,3% и леща 77,7%.

Высушенную рыбу хранили в различных упаковках при комнатной температуре 15—18° С. Способы упаковки применяли следующие.

Герметичная упаковка в стеклянных консервных банках (емкостью 0,5 л): под вакуумом; без вакуума; с заполнением банок азотом; с заполнением банок углекислым газом.

Негерметичная упаковка: в целлофановых пакетах; в полиэтиленовых пакетах; в обертке из специальной упаковочной бумаги с двухсторонним покрытием СПИ-200 и альгинатной пленкой; в обертке из фольги с односторонним покрытием СПИ-200.

Образцы упаковочной бумаги и фольги с покрытием СПИ-200 и альгинатом были получены в Московском технологическом институте мясной и молочной промышленности.

Техника заполнения банок с рыбой углекислотой и азотом была следующая: банки с уложенной рыбой неплотно закрывали крышками, оставляя небольшой зазор, помещали в вакуум-аппарат и вакуумировали при остаточном давлении 10 мм рт. ст. После этого в вакуум-аппарат постепенно подавали из баллона сжатый газ до тех пор, пока в аппарате достигалось атмосферное давление, затем открывали воздушный клапан на аппарате и пропускали через него свободный ток газа в течение 15 мин, чтобы достигнуть полного насыщения рыбы газом. После насыщения газом банки с рыбой быстро вынимали из аппарата, при этом плотно надвигали на них крышки и сейчас же закатывали.

От исходной мороженой рыбы и от сушеной рыбы тотчас после приготовления и в процессе хранения брали пробы для исследования.

При химическом исследовании особое внимание уделяли характеристике азотистых веществ рыбы, поскольку белки являются основными питательными веществами в рыбе и от их состояния зависит структура и гидрофильные свойства мышечной ткани. Учитывая это, при химическом анализе определяли содержание в рыбе общего, белкового и небелкового азота, а также азота водорастворимых и соластворимых белков. Перечисленные формы азота определяли общепринятыми методами [3]. Кроме того, определяли содержание влаги, кислотность спирто-эфирной вытяжки и набухае-

¹ Образцы сушеной рыбы заготавливали в сублимационном цехе Ростовского консервного завода «Смычка».

мость сухой рыбы. Набухаемость сухой рыбы учитывали по приросту ее веса после замачивания в воде в течение 30 мин.

Наряду с химическими исследованиями проводили наблюдения за структурно-механическими свойствами рыбы, причем учитывали следующие показатели: эластичность, эластическую и пластическую прочность. При определении этих показателей руководствовались методикой, разработанной Н. А. Воскресенским [2].

Исследованию химических и структурно-механических свойств рыбы сопутствовало ее органолептическое испытание. При органолептической оценке учитывали внешний вид и запах сухой рыбы, а также внешний вид, консистенцию, запах и вкус отваренной рыбы и бульона. Перед варкой сушеную рыбу замачивали в воде в течение 30 мин; отваривали рыбу в кипящей подсоленной (1% соли) воде в течение 20—30 мин.

ИЗМЕНЕНИЯ РЫБЫ ПРИ СУШКЕ

В табл. 1 представлены результаты химического анализа мяса судака и леща до и после сушки.

Как видно из этой таблицы, в результате сушки соотношение различных форм азотистых веществ в рыбе заметно не изменилось.

Таблица 1

Объект исследования	Содержание в рыбе						
	в % от веса рыбы			в % от общего азота			
	влаги	общего азота (N)	белка (N x 6,25)	белкового азота	азота водорастворимых белков	азота солеворастворимых белков	азота нерастворимых белков
Судак:							
мороженный	78,55	3,23	20,19	90,4	19,5	11,1	59,8
сушеный	4,44	14,19	88,69	91,0	18,6	12,8	59,6
Лещ:							
мороженный	79,13	3,02	18,88	91,1	15,6	12,9	62,6
сушеный	4,50	13,09	81,81	91,6	16,3	15,5	59,8

Прирост веса кусочков сушеной рыбы при замачивании в воде составил от 165 до 195% (вес замоченной рыбы составлял соответственно 265—295% к весу сухой рыбы).

Поскольку вес мороженой рыбы при сушке уменьшился в среднем в 4,3 раза, а вес сушеной рыбы после замачивания увеличился только в 2,7—2,9 раза, можно заключить, что в результате сушки значительно изменились гидрофильные свойства мяса рыбы.

При сопоставлении данных наблюдений за содержанием разных форм белковых веществ в рыбе до и после сушки (табл. 1) с результатами определения набухаемости сушеной рыбы можно прийти к выводу, что сушка не вызывает типичной денатурации отдельных белковых разновидностей, входящих в состав мяса рыбы, но приводит к нарушению общих свойств всей коллоидной белковой системы, образующей мышечную ткань рыбы.

Изменение мышечной ткани при сушке подтверждается и результатами определения содержания различных форм воды (свободной и связанной)¹, а также структурно-механических свойств исходной мороженой и замоченной в воде сушеной рыбы (табл. 2 и 3).

Как видно из данных табл. 2, в результате сушки произошло уменьшение количества связанной и соответственно увеличилось количество свободной воды в рыбе.

Показатели структурно-механических свойств мяса рыбы после сушки изменялись по-разному: эластичность у сушеной и замоченной рыбы по сравнению с мороженой возросла; пластическая прочность у леща увеличилась, а у судака несколько уменьшилась; эластическая прочность в обоих случаях значительно уменьшилась.

Внешний вид высушенной рыбы, как судака, так и леща был хороший; куски рыбы сохранили первоначальную форму, окраска их светлая и структура мелко пористой. При замачивании в воде сушеная рыба приобретала вид, сходный с дефростированной мороженой рыбой; при нажатии пальцами на замоченные кусочки рыбы жидкость из них почти не отделялась.

¹ Свободной мы называем воду, отделяющуюся из рыбы при прессовании под давлением 40—45 кг/см². Связанную воду определяют по разности между всей водой и свободной.

Таблица 2

Объект исследования	Содержание различных форм воды в % от веса рыбы			Распределение различных форм воды в % от общего содержания ее в рыбе	
	общая	свободная	связанная	свободная	связанная
Судак:					
мороженный	78,55	3,66	74,87	4,7	95,3
сушеный, замоченный в воде . . .	69,88	8,59	61,29	12,3	87,7
Лещ:					
мороженный	79,13	8,70	70,43	11,0	89,0
сушеный, замоченный в воде . . .	72,60	16,00	56,60	22,1	77,9

Таблица 3

Объект исследования	Пластическая прочность в г/см ²	Эластическая прочность в г/см ²	Эластичность в %
Судак:			
мороженный	118	266	50
сушеный, замоченный в воде	98	78	57
Лещ:			
мороженный	94	646	63
сушеный, замоченный в воде	161	233	74

В отваренном виде (после замачивания) образцы сушеной рыбы по внешнему виду, консистенции и запаху не отличались от контрольных образцов отваренной мороженой рыбы, но на вкус были несколько менее клейкими и сочными.

ИЗМЕНЕНИЯ СУШЕНОЙ РЫБЫ ПРИ ХРАНЕНИИ

Опытное хранение сушеной рыбы, упакованной в герметичную тару (стеклянные консервные банки), продолжалось 12 месяцев, а упакованной в пакеты из различных пленок — 6 месяцев.

Изменение веса и влажности рыбы. Вес и влажность рыбы, упакованной в герметичные консервные банки, во всех случаях на всем протяжении хранения оставались неизменными.

Рыба, упакованная в пакеты из полиэтилена и других оберточных материалов, во время хранения несколько увлажнилась и увеличилась в весе. Наиболее сильно увлажнилась рыба, упакованная в пакеты из целлофана; содержание влаги в ней к концу хранения (через 6 месяцев) повысилось с 4,5 до 8—9%, т. е. почти в 2 раза.

В пакетах из полиэтиленовой пленки увлажнение рыбы было наименьшим и к концу хранения влажность находившейся в них рыбы составляла около 6%. Рыба, хранившаяся в обертках из бумаги и фольги с покрытиями альгинатом и СПИ-200, занимала промежуточное положение; в конце хранения влажность ее составляла около 7%. Максимальный прирост веса рыбы наблюдался при упаковке ее в пакеты из целлофана и достигал 5,5—6,5% от начального веса.

Способность рыбы к набуханию и характер распределения воды в замоченной рыбе. Набухаемость рыбы во время хранения в большинстве случаев понижалась и к концу хранения была меньше исходной в среднем на 20—25%.

Определенной зависимости между величиной набухаемости рыбы и разными способами ее упаковки установить не удалось. У образцов рыбы, упакованных в герметичную тару, уменьшение набухаемости обнаружилось в основном, начиная с 9 месяцев хранения и позднее, в то время как при упаковке рыбы в целлофан, полиэтилен и другие защитные материалы заметное понижение набухаемости рыбы наблюдалось уже через 3 месяца хранения.

Общее количество воды в замоченной сушеной рыбе (70—78%) во всех случаях было ниже влагосодержания, свойственного свежей и мороженой рыбе (78—79%), причем несколько колебалось, независимо от сроков хранения сушеной рыбы.

При определении содержания свободной воды в замоченной рыбе результаты получены не вполне отчетливые. При опытах с рыбой, упакованной в консервные

банки под вакуумом, в течение первых 3—6 месяцев хранения наблюдалось некоторое увеличение относительного количества свободной воды, а в последующем, наоборот, — уменьшение. Это явление не находит пока объяснения. Можно лишь отметить наличие некоторой зависимости между общим количеством воды в замоченной рыбе и содержанием в ней свободной воды. В тех случаях, когда общее содержание воды в замоченной рыбе было наибольшим, т. е. достигало 75—78%, содержание свободной воды оказалось наименьшим и составляло 5—8% от веса замоченной рыбы или 8—10% от общего количества воды в замоченной рыбе. У замоченной рыбы, содержащей 70—74% воды, количество свободной воды достигало 15—17% от веса рыбы или 20—23% от общего количества воды.

Структурно-механические свойства рыбы. Результаты наблюдений за изменением структурно-механических свойств рыбы, представленные в табл. 4, показывают, что по мере удлинения срока хранения сушеной рыбы как эластичность, так пластическая и эластическая прочность замоченной рыбы увеличивались, т. е. наблюдалось постепенное упрочение структуры продукта, вызывающее ухудшение вкуса и консистенции отваренной рыбы (появление сухости и жесткости).

Таблица 4

Вид рыбы и способ упаковки	Эластичность рыбы в 0/0				
	месяцы хранения				
	0	3	6	9	12
Судак:					
в банке под вакуумом	57,2	74,7	69,7	78,6	98,7
в пакете из целлофана	57,2	94,0	99,3	—	—
Лещ:					
в банке под вакуумом	73,5	74,7	75,8	75,8	86,3
в пакете из целлофана	73,5	—	93,9	—	—

Продолжение табл. 4

Вид рыбы и способ упаковки	Пластическая прочность в г/см ²				
	месяцы хранения				
	0	3	6	9	12
Судак:					
в банке под вакуумом	98	172	242	—	232
в пакете из целлофана	98	—	186	—	—
Лещ:					
в банке под вакуумом	161	274	337	269	223
в пакете из целлофана	161	161	227	—	—

Продолжение табл. 4

Вид рыбы и способ упаковки	Эластическая прочность в г/см ²				
	месяцы хранения				
	0	3	6	9	12
Судак:					
в банке под вакуумом	78	304	—	1002	1007
в пакете из целлофана	78	—	406	—	—
Лещ:					
в банке под вакуумом	233	468	—	1082	1002
в пакете из целлофана	233	680	1162	—	—

Изменение азотистых веществ. Результаты наблюдений за изменением содержания различных форм азотистых веществ в рыбе при хранении приведены в табл. 5 и 6. Из данных этих таблиц видно, что при хранении сушеной рыбы в герметичной таре (консервных банках) в течение года расщепления белковых веществ и изменения их растворимости (денатурации) не происходило.

Иная картина наблюдалась при хранении рыбы в пакетах из целлофана и полиэтиленовой пленки. В этих случаях как в судаке, так и в леще содержание растворимых белков к концу хранения (через 6 месяцев) заметно уменьшилось, а количество нерастворимых белков в рыбе соответственно увеличилось.

Вид упаковки	Продолжительность хранения рыбы в месяцах	Содержания различных форм азота в сушеном мясе судака в % от общего азота				
		н-белковый азот	белковый азот	азот водорастворимых белков	азот солераст-воримых белков	азот нерастворимых белков
Исходная проба сушеной рыбы	—	11,3	88,7	14,9	16,2	57,6
Герметичная упаковка в банки:						
без вакуума	3	10,2	89,8	14,5	—	—
	6	9,6	90,4	14,3	15,6	60,5
	9	9,5	90,5	14,2	16,1	60,2
	12	9,5	90,5	16,2	16,5	57,8
под вакуумом	3	10,7	89,3	15,1	17,9	56,3
	6	10,2	89,8	15,0	16,8	58,0
	9	9,3	90,7	13,8	15,0	61,9
	12	8,8	91,2	15,5	16,0	59,7
с азотом	3	10,3	89,7	14,4	—	—
	6	10,5	89,5	13,8	—	—
	9	9,8	90,2	14,9	15,7	59,6
	12	10,0	90,0	15,2	16,7	58,1
с углекислотой	3	10,5	89,5	15,3	15,3	59,0
	6	9,3	90,7	15,3	16,9	58,5
	9	9,4	90,6	14,7	13,1	62,8
	12	10,3	89,7	14,4	17,3	58,0
Негерметичная упаковка:						
в целлофане	3	9,6	90,4	14,3	17,1	58,9
	6	10,1	89,9	13,0	15,3	61,6
в полиэтилене	3	9,8	90,2	13,6	19,5	57,1
	6	10,7	89,3	11,2	15,9	62,2

Изменение жира. Чтобы иметь представление об изменении жира, определяли кислотность эфирной вытяжки из рыбы, а также контролировали наличие перекисей в жире хроматографическим методом [6]. Данные этих анализов представлены в табл. 7 и 8.

Из табл. 7 видно, что кислотность эфирной вытяжки в процессе хранения рыбы возрастала. У леща, имевшего более высокую жирность, кислотность вытяжки во всех случаях была выше, чем у судака.

У рыбы, разделанной на «стеки», кислотность вытяжки была выше, чем у разделанной на «филе», это можно объяснить тем, что в разделанной на «стеки» рыбе содержалось больше жира, поскольку жир в значительном количестве локализовался у позвоночника, под кожей и со стороны брюшной полости рыбы, т. е. в таких местах, которые при разделке рыбы на «филе» удаляли.

У образцов рыбы, сохранявшихся в пакетах и обертках из различных упаковочных материалов, кислотность эфирной вытяжки, как правило, была значительно выше, чем у образцов рыбы, сохранявшихся в герметичной таре и особенно в укупоренной под вакуумом или с заполнением инертными газами. Поскольку влажность сушеной рыбы была очень небольшая, неблагоприятная для действия гидролитических ферментов, следует полагать, что постепенное накопление свободных кислот в рыбе при хранении происходило в основном в результате окисления жира.

Окисление жира в сушеной рыбе во время хранения подтверждается проводившимися пробами на наличие перекисей.

Из табл. 8 видно, что образование перекисей, т. е. окисление жира в сушеной рыбе, происходило при всех испытанных способах ее упаковки, причем наиболее интенсивным оно было при упаковке рыбы в пакеты из целлофана, а наиболее слабым — при упаковке рыбы в герметичные банки с заполнением их азотом.

Органолептические свойства рыбы. При органолептическом испытании рыбы в сухом и замоченном виде выявлено следующее.

Рыба (судак и лещ), упакованная в герметичные банки под вакуумом, а также с заполнением банок азотом на шестом месяце хранения слегка изменилась в цвете, причем на кусках рыбы в отдельных

Таблица 6

Вид упаковки	Продолжительность хранения в месяцах	Содержание различных форм азота в сушеном леце (стеки) при хранении в 0/0 от общего азота				
		небелковый азот	белковый азот	азот водорастворимых белков	азот содерастворимых белков	азот нерастворимых белков
Исходная проба сушеной рыбы	—	10,1	89,9	16,9	15,6	58,0
Герметичная упаковка в банки:						
без вакуума	3	10,6	89,4	16,9	15,5	57,0
	6	10,5	89,5	15,0	—	—
	9	9,5	90,5	16,5	15,9	58,1
	12	11,1	88,9	15,2	16,6	57,1
под вакуумом	3	10,7	89,3	16,7	16,2	56,4
	6	10,5	89,5	17,8	14,2	57,5
	9	9,3	90,7	18,2	—	—
	12	11,6	88,4	16,1	14,5	57,8
с азотом	3	11,2	88,8	17,3	14,4	57,1
	6	10,3	89,7	17,9	13,1	58,7
	9	9,3	90,7	17,2	15,3	58,2
	12	10,7	89,3	16,6	15,8	56,9
с углекислотой	3	10,2	89,8	16,8	—	—
	6	10,5	89,5	16,3	14,8	58,4
	9	10,0	90,0	14,7	15,1	60,2
	12	10,9	89,1	15,9	15,5	57,8
Негерметичная упаковка						
в целлофане	3	10,7	89,3	15,4	14,6	59,3
	6	10,7	89,3	14,9	17,1	57,3
в полиэтилене	3	10,8	89,2	15,2	14,7	59,3
	6	10,3	89,7	14,4	13,8	61,5

Таблица 7

Вид разделки и способ упаковки рыбы	Изменение кислотности эфирной вытяжки (в мг КОН на 10 г рыбы) при различной продолжительности хранения в месяцах							
	судак				лещ			
	3	6	9	12	3	6	9	12
Стеки								
Герметичная упаковка в банки:								
без вакуума	9,1	8,2	14,3	13,2	15,1	14,2	17,5	17,5
под вакуумом	6,7	9,8	11,0	11,9	12,1	16,9	14,3	17,0
с азотом	8,1	8,2	9,7	14,6	16,5	15,0	16,7	17,8
с углекислотой	8,1	7,9	11,6	11,9	14,8	13,7	14,6	16,7
Негерметичная упаковка:								
в целлофане	10,1	13,9	—	—	19,5	22,4	—	—
в полиэтилене	9,1	11,2	—	—	19,2	20,2	—	—
Филе								
Герметичная упаковка в банки								
под вакуумом	6,7	6,8	7,8	10,0	5,4	10,1	9,7	8,6
Негерметичная упаковка:								
в целлофане	9,4	9,6	—	—	9,4	13,1	—	—
в полиэтилене	5,4	7,9	—	—	13,5	12,3	—	—
в бумаге с покрытием альгинатом и СПИ-200	8,4	11,5	—	—	8,7	17,0	—	—
в фольге с покрытием СПИ-200	7,4	10,7	—	—	12,4	11,8	—	—

Вид рыбы и способ упаковки	Результаты испытания жира рыбы на наличие перекисей при продолжительности хранения в месяцах				
	0	3	6	9	12
Судак—стеки					
В банках:					
без вакуума	+	++	++	++	+++
под вакуумом	+	++	++	+++	+++
с азотом	+	+	++	++	++
с углекислотой	+	++	+++	+++	++++
В пакетах из целлофана	+	+++	++++	Не определяли	
Лещ—стеки					
В банках:					
без вакуума	+	++	++	+++	+++
под вакуумом	+	++	++	+++	+++
с азотом	+	+	++	++	++
с углекислотой	+	++	+++	+++	+++
В пакетах из целлофана	+	+++	++++	Не определяли	

Примечание. + — следы, окраска пятна слабая, желтая; ++ — реакция слабо положительная, окраска пятна желтая; +++ — реакция положительная, окраска пятна темно-желтая; ++++ — реакция резко положительная, окраска пятна интенсивно бурая.

местах или по всей поверхности появился слегка желтоватый оттенок. К концу хранения через 12 месяцев пожелтение рыбы несколько усилилось, но в общем было незначительным, при замачивании и варке рыбы в воде желтоватый оттенок исчезал и отваренная рыба имела хороший внешний вид. Вкус у отваренного судака к концу хранения через 12 месяцев заметно не изменился. У отваренного леща спустя 6 месяцев хранения появился легкий привкус горечи, который к концу хранения через 12 месяцев несколько усилился.

Изменения консистенции и запаха у отваренной рыбы в случае хранения сушеной рыбы в банках, заполненных азотом, не отмечалось.

Рыба, упакованная в банки под вакуумом, к концу хранения в отваренном виде имела более слабый «рыбный» запах и слегка измененную, несколько суховатую консистенцию.

Рыба, упакованная в банки без вакуума и с заполнением банок углекислым газом сохранялась хуже, чем упакованная в банки, закатанные под вакуумом или заполненные азотом. В этих случаях уже через 3 месяца хранения рыбы появились признаки ухудшения ее качества — пожелтение поверхности, а также легкий запах окисленного жира. В дальнейшем эти дефекты у сушеной рыбы постепенно усиливались. К концу 12-го месяца хранения у судака цвет мяса в слое, прилегающем к позвоночнику и брюшной полости, был желтой окраски, а у леща, кроме того, наблюдалось побурение поверхностного слоя мяса под кожей, но в общем куски сушеной рыбы сохранили еще удовлетворительный внешний вид. После 6 месяцев хранения окраска замоченной рыбы была нормальной, но при более длительном хранении пожелтение рыбы при замачивании не исчезало.

Отваренный судак 3- и 6-месячного хранения имел нормальный вкус, запах и консистенцию, но спустя 9 месяцев хранения у него появился уже явный привкус и запах лежалой сушеной рыбы, а также изменилась консистенция, она стала более сухой и грубой. В отваренном леще после 3 месяцев хранения ощущался уже привкус окислившегося жира, а в хранившемся более длительное время — явный привкус горечи. Консистенция отваренного леща после 3 и 6 месяцев хранения была нормальной, а в дальнейшем так же, как и у судака становилась все более грубой и сухой.

Рыба, упакованная в пакеты из целлофана, уже через 3 месяца хранения была явно неудовлетворительного качества. Консистенция у замоченной и отваренной рыбы была плотная и резиновая. Рыба сильно пожелтела и приобрела заметный запах окислившегося жира, вкус стал неприятный — долго лежавшей сушеной рыбы.

Рыба, упакованная в пакеты из полиэтилена, сохранялась несколько лучше, чем упакованная в пакеты из целлофана. В этом случае к концу 3-го месяца хранения внешний вид сушеной рыбы был еще удовлетворительный и пожелтение наблюдалось в виде очагов на отдельных участках кусков.

Однако окраска замоченной и отваренной рыбы все же была желтоватой, появился заметный запах лежалой рыбы и консистенция была грубоватой.

Через 6 месяцев хранения качество рыбы, находившейся в пакетах из полиэтилена, так же как и в пакетах из целлофана, ухудшилось: поверхность пожелтела.

а в отдельных местах побурела, консистенция стала жесткой и грубой, появился запах лежалой рыбы и окисленного жира и неприятный привкус, т. е. рыба была явно негодной в пищу.

Рыба, упакованная в фольгу с покрытием СПИ-200, через 3 и 6 месяцев хранения имела примерно такое же качество, как упакованная в пакеты из полиэтилена.

Хуже всего сохранялась рыба, упакованная в оберточную бумагу с двусторонним покрытием альгинатом и СПИ-200. В этой упаковке через 3 месяца хранения куски рыбы были сплошь желтые с интенсивными бурыми пятнами, проникшими вглубь мяса. Запах был очень неприятный — долго лежавшей, затхлой рыбы и сильно окисленного жира; кроме того, ощущался посторонний оттенок в запахе и вкусе рыбы, воспринятый ею, по-видимому, от упаковочного материала. Консистенция отваренной рыбы была очень жесткая, а вкус весьма неприятный.

ВЫВОДЫ

1. При сушке замороженной рыбы методом сублимации происходят изменения ее структурно-механических и гидрофильных свойств.

При замачивании сушеной рыбы в воде первоначальные свойства исходной мороженой рыбы полностью не восстанавливаются.

2. В процессе хранения сушеной рыбы набухаемость ее постепенно уменьшается. Эластичность, пластическая и эластическая прочность увеличиваются. Также изменяются свойства жира рыбы, в результате чего органолептические показатели сушеной рыбы ухудшаются.

Основными дефектами, возникающими в сушеной рыбе при хранении, являются пожелтение мяса, появление запаха и привкуса «лежалой» рыбы и окислившегося жира, а также ухудшение консистенции (становится более грубой).

3. Скорость изменения качества сушеной рыбы зависит от условий хранения. При увлажнении рыбы во время хранения, вследствие поглощения паров воды из окружающей среды, ускоряется изменение ее физических, физико-химических и химических свойств, что способствует более быстрому ухудшению ее органолептических свойств.

Окисление жира у рыбы, высушенной методом сублимации, практически происходит одновременно во всей толще кусков мяса, поэтому при хранении на воздухе сушеная рыба быстро прогоркает. При этом жирная рыба (лещ) прогоркает быстрее, чем толстая (судак).

4. Из испытанных способов упаковки сушеной рыбы лучшие результаты получены при герметичной упаковке в консервные банки, заполненные азотом или закатанные под вакуумом. В этих упаковках сушеная рыба по истечении 12 месяцев хранения при температуре 15—18°С почти не изменилась и качество ее было вполне удовлетворительное. При этом у рыбы, помещенной в атмосферу азота, натуральный рыбный аромат сохранился лучше, чем у рыбы, находившейся под вакуумом.

В герметичных банках, укупоренных без вакуума, а также заполненных углекислым газом, сублимированная рыба вполне удовлетворительно сохранялась 6 месяцев, а спустя 9 месяцев качество ее заметно понизилось. Таким образом, хранение в такой упаковке следует считать возможным не более 7—8 месяцев.

Допустимые сроки хранения сублимированной рыбы в пакетах из различных упаковочных материалов значительно меньше, чем в герметичной таре. В пакетах из полиэтилена, показавших наилучшие результаты, сублимированную рыбу можно хранить при температуре 15—18°С не более 2—2,5 месяца.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Воскресенский Н. А. Технология посола, копчения и сушки (глава XI, Сушка рыбы под вакуумом). Пищепромиздат, 1958.
2. Воскресенский Н. А. Влияние сушки методом сублимации на изменение свойств мышечной ткани рыбы. Труды ВНИРО. Т. XL. Пищепромиздат, 1959.
3. Лазаревский А. А. Технохимический контроль в рыбообрабатывающей промышленности. Пищепромиздат, 1955.
4. Макарова Т. И., Воскресенский Н. А. и Мартемьянова К. В. Влияние различных способов сушки на сохранение нативных свойств мяса рыбы. Труды ВНИРО. Т. XXIX. Пищепромиздат, 1954.
5. Мартемьянова К. В. Влияние вакуума на скорость высушивания и качество сушеной рыбы. Труды ВНИРО. Т. XXIX. Пищепромиздат, 1954.
6. Мартемьянова К. В. Опытное хранение рыбы, высушенной методом сублимации. Труды ВНИРО. Т. XXXV. Пищепромиздат, 1958.
7. Новикова Е. И. Хроматографический метод оценки жира. «Рыбное хозяйство», 1958, № 8.

ПРОТАМИНЫ ИЗ МОЛОК ЛОСОСЕВЫХ

Канд. техн. наук Н. Е. НИКОЛАЕВА, техник Л. В. СЫСОЕВА

В последние годы при изготовлении ряда лекарственных препаратов широко применяют протамины. Способность протаминов образовывать соединения с высшими белками использована при изготовлении антидиабетических препаратов — инсулинов протамин, гормональная активность которых снижается медленнее, чем активность чистого инсулина.

Протамины широко используют также при изготовлении антибиотиков с пролонгированным действием. Такие препараты можно вводить в организм человека в уменьшенных дозах или значительно реже, чем чистый антибиотик.

Известны также и бактерицидные свойства протаминов, что позволяет использовать их непосредственно как лекарство.

В СССР из молок осетровых рыб производят трипротамин. Этот препарат, названный экмолином, используют в основном для создания антибиотических препаратов с удлинённым сроком действия в организме. Для изготовления некоторых лекарственных препаратов, например протамин-цинк-инсулина, необходимы моно- или дипротамины.

В 1957—1960 гг. во ВНИРО проводили работы по изучению химического состава молок лососевых, а также получаемых из них протаминов. Уточнялась также технология производства протаминов с целью получения препарата протамин-сульфата, пригодного для изготовления различных лекарств с пролонгированным действием.

В качестве сырья для получения протаминов были использованы молоки кеты (*Oncorhynchus keta*) и горбуши (*Oncorhynchus gorbusha*), заготовленные в период нерестового хода этих рыб. Молоки были заморожены при температуре -23 — -28°C и затем их хранили при температуре, не превышающей -11°C .

В табл. 1 приведены результаты химического анализа мороженых молок, использованных в опытах для получения протаминов.

Таблица 1

Вид рыбы	Стадия зрелости молок	Химический состав молок в %				Содержание азота в белке молок в %	Примечание
		влага	жир	зола	общий азот		
Горбуша	Смесь III—IV и IV	81,46	1,04	2,10	2,79	18,11	Использованы для заводских опытов
Кета	IV	72,80	1,22	3,08	4,60	20,08	То же
Кета	III—IV	79,91	0,54	2,24	2,81	16,24	Использованы для лабораторных опытов

Из табл. 1 видно, что состав молок у кеты и горбуши несколько различается. Имеются также различия в составе молок в зависимости от степени их зрелости; при созревании молок содержание азота в них увеличивается.

Аминокислотный состав белков молок кеты и горбуши определяли методом восходящей распределительной хроматографии на бумаге, предварительно обработанной буферным раствором с pH 6,8. Аминокислоты разделяли двухмерным способом. В первом направлении в качестве подвижного растворителя применяли фенол, насыщенный водой.

Для более четкого разделения диамино и дикарбоновых аминокислот атмосферу камеры насыщали аммиаком. Для этого на дно камеры помещали в отдельной чашечке 25%-ный раствор аммиака, взятый в количестве 1,5% от объема налитого в камеру фенола. Во втором направлении подвижным растворителем служила смесь изо-бутилового спирта, ледяной уксусной кислоты и воды в соотношении 7:2:1. Проявляли хроматограммы 0,2%-ным раствором нингидрина в этиловом спирте в течение 5 мин при 100 — 105°C . Для закрепления полученной окраски пятен аминокислот хроматограммы опрыскивали 0,5 н. раствором сернокислого никеля.

На лист хроматографической фильтровальной бумаги¹ размером 26×26 см на расстоянии 3 см от нижнего и левого краев наносили каплю нейтрализованного гидролизата, который готовили следующим образом. 200 мг сухих обезжиренных молок

¹ Использовали хроматографическую бумагу плотностью 85 Ленинградской бумажной фабрики № 2.

гидролизовали в автоклаве в присутствии 6 н. соляной кислоты при температуре 134°С в течение 5 ч. Перед нанесением капли гидролизата на бумагу гидролизат очищали от гуминовых веществ фильтрованием, освобождали от избытка соляной кислоты многократным (3—4 раза) упариванием на водяной бане, после чего небольшой остаток соляной кислоты нейтрализовали содой (по лакмусу), предварительно добавив к сиропообразному остатку 1—2 мл воды.

Так как известно, что положение пятен аминокислот на хроматограммах относительно одно другого для двух определенных растворителей постоянно, то идентификацию компонентов на хроматограммах производили сопоставлением полученного узора пятен с картой расположения чистых аминокислот на двухмерной хроматограмме. В тех случаях когда почему-либо возникали сомнения в точности идентификации той или иной аминокислоты на каплю исследуемого гидролизата на параллельных хроматограммах наносили каплю раствора той кислоты («свидетель»), которую предполагали обнаружить. При этом в случае совпадения идентифицируемого пятна и свидетеля проявленные пятна были более интенсивно окрашены.

В редких случаях, когда положение какого-либо пятна относительно других было не ясно или пятна сливались, рассчитывали коэффициенты R_f или $R'f$. R_f — это отношение пути, пройденного пятном данной кислоты, к пути, пройденному фронтом растворителя. $R'f$ — отношение пути, пройденного исследуемой аминокислотой, к пути другой, известной аминокислоты, принятой за стандарт. Такой стандартной аминокислотой мы выбрали пролин, который удобен тем, что на проявленных нингидрином хроматограммах пятно пролина легко найти по ярко-желтой или оранжевой окраске, характерной только для пролина и оксипролина.

В табл. 2 приведены значения $R'f$ аминокислот в феноле и изо-бутиловом спирте с ледяной уксусной кислотой, установленные нами на двухмерных хроматограммах смесей чистых аминокислот.

Таблица 2

Аминокислоты	Фенол +1.50% NH_3		Изо-бутанол + ледяная уксусная кислота + вода	
	средняя величина	колебания $R'f$	средняя величина	колебания $R'f$
Аспарагиновая кислота	0,13	—	0,29	—
Глютаминовая кислота	0,21	0,11—0,33	0,59	0,46—0,71
Цистин	0,39	0,31—0,46	0,09	0,03—0,12
Серин	0,46	—	0,43	0,35—0,52
Гликокол	0,51	0,47—0,55	0,49	0,46—0,57
Оксипролин	0,53	0,45—0,59	0,84	0,75—0,98
Аланин	0,65	0,65—0,66	0,90	0,82—1,03
Тирозин	0,73	0,71—0,75	0,89	0,78—0,92
Гистидин	0,79	0,74—0,85	0,31	0,21—0,41
Орнитин	0,84	—	0,33	—
Валин	0,88	0,84—0,90	1,41	1,26—1,54
Метионин	0,90	0,89—0,90	1,26	1,13—1,34
Триптофан	0,92	0,91—0,93	0,92	0,83—1,03
Лейцин	0,94	0,88—0,96	1,71	1,49—1,87
Лизин	0,89	0,87—0,94	0,37	0,33—0,41
Норлейцин	0,96	0,94—0,98	1,73	1,85—1,90
Пролин	1,00	—	1,00	—
Аргинин	1,00	0,97—1,03	0,40	0,30—0,48
Фенилаланин	0,99	0,98—1,03	1,41	1,23—1,51

Как видно из табл. 2, некоторые аминокислоты, такие как аланин, тирозин, валин, лейцин, гликокол, триптофан и метионин имеют постоянное значение $R'f$ в феноле; значение других аминокислот, например глютаминовой, гистидина, цистина, изменяется. Что касается разделения аминокислот во втором растворителе — смеси изобутилового спирта с ледяной уксусной кислотой, то постоянного значения $R'f$ аминокислот здесь мы не наблюдали ни у одной аминокислоты (некоторое постоянство значения $R'f$ можно отметить лишь у цистина и гликокола).

Причиной резких колебаний скорости движения большинства аминокислот во втором растворителе, по-видимому, являются феноляты, образующиеся при взаимодействии аммиака с фенолом при разделении аминокислот в первом растворителе — феноле с аммиаком и пропитывающие бумагу.

Для идентификации пятен аминокислот иногда приходилось пользоваться одномерными хроматограммами, на которые рядом с исследуемым веществом наносили несколько свидетелей — чистых аминокислот.

Прежде чем приступить к анализу гидролизатов молок и протамина, нами была проведена методическая работа по получению одномерных и двухмерных хроматограмм отдельных аминокислот и их смесей. На основании установленных значений R_f для отдельных аминокислот на одномерных хроматограммах в выбранных нами растворителях (феноле и изо-бутиловом спирте с ледяной уксусной кислотой) была составлена карта расположения аминокислот на двухмерной хроматограмме (рис. 1). Этой картой мы и пользовались для идентификации аминокислот.

Хроматограмма аминокислотного состава белков молок кеты (рис. 2) дает четкое представление о качественном аминокислотном составе белков молок кеты и гор-

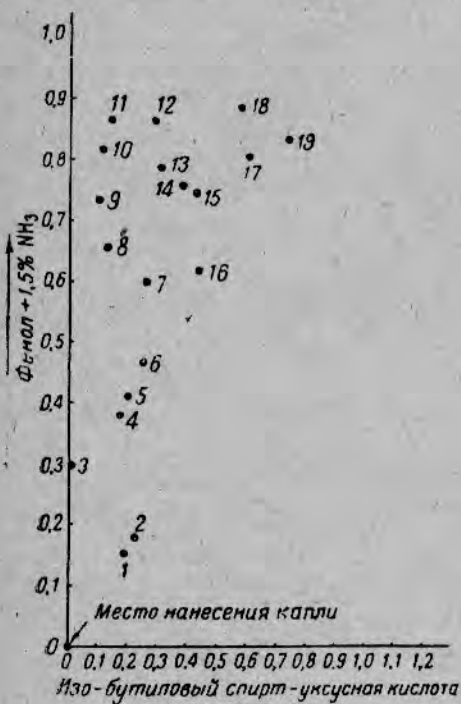


Рис. 1. Карта расположения пятен аминокислот на хроматограмме:

1 — аспарагиновая кислота, 2 — глутаминовая кислота, 3 — цистин, 4 — серин, 5 — гликокол, 6 — оксипролин, 7 — аланин, 8 — гистидин, 9 — орнитин, 10 — лизин, 11 — аргинин, 12 — пролин, 13 — триптофан, 14 — метионин, 15 — валин, 16 — тирозин, 17 — лейцин, 18 — фенилаланин, 19 — норлейцин.



Рис. 2. Хроматограмма аминокислот белков молок кеты:

1 — аспарагиновая кислота, 2 — глутаминовая кислота, 3 — серин, 4 — гликокол, 5 — неизвестная кислота, 6 — оксипролин, 7 — аланин, 8 — гистидин, 9 — лизин, 10 — аргинин, 11 — пролин, 12 — неизвестная кислота, 13 — возможно тирозин, 14 — валин, 15 — лейцин, 16 — фенилаланин.

буши. Так как расположение пятен аминокислот белков молок горбуши абсолютно идентично расположению пятен аминокислот белков молок кеты (хроматограммы аминокислотного состава белков молок горбуши мы сочли возможным не приводить).

Как видно из хроматограммы, в солянокислых гидролизатах белков молок, очищенных от примесей (жиров, слизистых веществ, экстрактивных веществ и др.) были найдены следующие аминокислоты: аспарагиновая, глутаминовая, серин, гликокол, аланин, лизин, аргинин, пролин, оксипролин, валин, лейцины, тирозин, гистидин и фенилаланин. Два пятна аминокислот, проявленных также на хроматограммах, остались не идентифицированными. Из числа незаменимых аминокислот в солянокислых гидролизатах белков молок не обнаружено метионина, треонина и триптофана. Триптофан, возможно, не обнаружен потому, что он разрушается при кислотном гидролизе, а щелочных гидролизатов белков молок мы не исследовали.

Для определения содержания диаминокислот использовали специально приготовленные препараты сухих, обезжиренных растворителем молок. Препараты получали тремя способами:

образец № 1 — измельченные молоки обрабатывали 0,1%-ным раствором уксусной кислоты, затем холодным и горячим этиловым спиртом, после чего промывали эфиром и сушили на воздухе (метод Косселя);

образец № 2 — измельченные молоки обрабатывали холодным, а затем горячим этиловым спиртом и эфиром;

образцы № 3, 4, 5 — измельченные молекулы обрабатывали ацетоном и затем эфиром (метод Бакинского завода медпрепаратов).

Содержание диаминокислот определяли в солянокислых гидролизатах препаратов по методу, рекомендованному Институтом питания Академии медицинских наук СССР [4].

Результаты анализов препаратов сухих обезжиренных молекул и их выход (от веса сырых молекул) представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Номер образца препарата	Вид рыбы	Стадия зрелости молекул	Выход препарата в % от веса сырых молекул	Химический состав препарата в %				Содержание азота в белке препарата молекул в %
				влага	жир	зола	общий азот	
1	Кета	III—IV	11,8	10,75	0,1	4,46	14,87	17,59
2	Кета	III—IV	15,3	10,75	Нер	9,60	14,77	18,55
3	Кета	III—IV	16,7	11,16	—	10,14	14,76	18,75
4	Кета	IV	26,0	14,77	0,04	9,51	15,50	20,48
5	Горбуша	III—IV IV	19,8	15,15	0,03	9,84	13,68	18,24

Таблица 4

Номер образца препарата	Содержание (в % от общего азота в препарате)					Содержание диаминокислот в белке препарата в %			
	азота диаминокислот				азота моно- аминокис- лот	аргинин	гистидин	лизин	всего
	аргинин	гистидин	лизин	всего					
1	20,4	1,6	16,1	38,2	51,9	11,2	1,1	14,7	26,9
2	15,7	0,2	20,4	37,2	53,0	9,1	0,1	19,7	28,9
3	17,8	1,1	19,5	38,5	48,4	11,0	0,8	20,2	32,0
Среднее	18,0	0,7	18,7	37,4	51,3	10,7	0,7	18,2	29,3
4	28,6	0,2	18,9	47,7	36,0	18,2	0,2	19,1	37,4
5	16,1	1,0	20,4	37,4	46,8	9,1	0,6	19,3	29,1

Как видно из данных табл. 3 и 4, состав белков молекул непостоянен и зависит от степени зрелости желез. При созревании молекул содержание диаминокислот увеличивается в основном за счет увеличения количества аргинина. Белки не вполне зрелых молекул кеты содержали в среднем 10,7% аргинина, а созревших — 18,2%. Содержание других аминокислот изменяется в меньшей степени.

Таким образом, при созревании молекул соотношение диаминокислот в белках молекул заметно меняется. Так, в белках не вполне зрелых молекул кеты содержалось аргинина 36,3, гистидина — 1,7 и лизина — 61,9%, а в белках созревших молекул соответственно: 48,6; 0,48 и 50,9% от общего содержания диаминокислот в белках молекул.

Зная выход и состав препаратов сухих обезжиренных молекул, можно расчетным путем определить содержание отдельных аминокислот в сырых молекулах. Оказалось, что в молекулах кеты III—IV стадии зрелости содержится в среднем: аргинина 1,85, гистидина — 0,12 и лизина — 3,15%, а в созревших молекулах (IV стадия) — соответственно 4,08, 0,04 и 4,37%. В молекулах горбуши содержится в среднем: аргинина 1,41, гистидина 0,10 и лизина 2,98%.

УТОЧНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТАМИНОВ

По получению протамин-сульфата из молекул лососевых проведено около 20 опытов. В основу работы были положены существующие способы выделения протаминов из молекул [1, 2, 3, 7 и 8], основывающиеся на способности протаминов образовывать солеобразные соединения с минеральными кислотами, растворимые в воде и нерастворимые в спирте.

Процесс производства протаминов можно разделить на два самостоятельных этапа. 1) обезвоживание и обезжиривание молекул растворителями и 2) извлечение протамина [7, 8]. Перед обезвоживанием молекулы измельчают и обрабатывают слабым раствором уксусной кислоты при нагревании или без нагревания (метод Косселя). Для обезвоживания обычно применяют 96%-ный этиловый спирт, который также растворяет жир. Исключение представляет метод А. И. Караева, Р. К. Алиева и др. [2], по которому измельченные молекулы обезвоживают ацетоном, при этом предварительную обработку уксусной кислотой не производят.

Из сухих обезжиренных молок протамин извлекают чаще всего растворами серной кислоты различной концентрации — от 1 до 10%. Образующийся при этом протамин-сульфат выделяют из раствора путем осаждения спиртом, а затем различными приемами очищают от примесей (свободной серной кислоты, минеральных солей, балластных белков и пр.).

Авторы выполняли работы по упрощению методики получения протамин-сульфата. С этой целью были испытаны все известные методы получения протаминов. Кроме того, проводили опыты по извлечению протамин-сульфата растворами серной кислоты непосредственно из измельченных молок, минуя стадию их высушивания и обезжиривания. Проверили также возможность использования вареных молок для получения протамин-сульфата и выясняли оптимальные концентрации раствора серной кислоты для экстракции протамин-сульфата из сырых, обезжиренных и вареных молок. Уточняли способы очистки протамин-сульфата от балластных белков и определяли концентрацию спирта, необходимую для полного осаждения протамин-сульфата из водных растворов.

Полученные в разных опытах образцы протамин-сульфата из молок кеты и горбуши подвергали подробному анализу.

Чтобы установить количество спирта, необходимое для полного осаждения протамин-сульфата, мы определили степень осаждения протамин-сульфата при разных концентрациях спирта в растворе. Для этого в 10 колбочек наливали по 10 мл профильтрованного сернокислого экстракта протамин-сульфата и затем добавляли различное количество 96%-ного спирта с таким расчетом, чтобы получить концентрацию спирта в разных колбочках в пределах от 24 до 80°. Спустя 24 ч выпавший в колбах осадок белка отфильтровывали через высушенные и взвешенные бумажные фильтры. Затем фильтры с осадком белка были высушены при 105°С до постоянного веса. В табл. 5 показано количество белка, осажденного спиртом, при различных концентрациях его в растворе.

Таблица 5.

Количество 96%-ного спирта добавленного к экстракту протамин-сульфата в мл	Концентрация спирта в растворе в °	Выход сухого осадка белка	
		в г	в %
3,3	24	0,0190	33,3
10,0	48	0,0249	43,7
13,4	55	0,0488	85,6
16,6	60	0,0487	85,4
21,0	65	0,0498	87,4
23,1	67	0,0504	88,4
27,0	70	0,0570	100,0
31,7	73	0,0566	99,3
35,7	75	0,0569	99,8
50,0	80	0,0600	105,3

Из табл. 5 видно, что полное осаждение белка спиртом происходит при концентрации спирта в растворе равной 70°. Отсюда следует, что рекомендуемая некоторыми исследователями для осаждения белка концентрация спирта в растворе ниже 70° не обеспечивает полного осаждения белка, что, естественно, ведет к потерям и уменьшению выхода готового протамин-сульфата. На основании этого опыта мы пришли к выводу, что осаждение протамин-сульфата спиртом следует проводить таким количеством спирта, чтобы его концентрация в сернокислом экстракте или в водных растворах протамин-сульфата была равна 70—72°.

В последующей работе, во всех случаях при осаждении протамин-сульфата мы применяли указанную концентрацию спирта в растворе.

В некоторых опытах для извлечения протамин-сульфата растворами серной кислоты использовали специально приготовленные препараты (которые в дальнейшем будем называть полупродуктами) сухих, обезжиренных молок (образцы № 1, 2, 4, 5, 7). Полупродукты готовили из не вполне созревших молок кеты (III—IV стадия) следующими четырьмя способами:

1) образцы № 1, 2 и 3 — измельченные сырые (образцы № 1 и 3) или вареные (образец № 2) молекулы обрабатывали 0,1%-ным раствором уксусной кислоты (при нагревании или без нагревания), затем холодным и горячим этиловым спиртом, после чего промывали эфиром и сушили на воздухе (метод Коссея);

2) образцы № 5 и 7 — измельченные сырые (образец № 5) или вареные (образец № 7) молекулы обрабатывали ацетоном и затем эфиром (метод Караева и др.);

3) образец № 4 — измельченные сырые молекулы обрабатывали холодным, а затем горячим этиловым спиртом и эфиром;

4) образец № 6 — измельченные вареные молекулы обрабатывали спиртом, затем ацетоном и промывали эфиром.

Все описанные методы обезжоживания и обезжиривания молок сводятся к получению по возможности чистого белка.

Выход полупродуктов и результаты анализа их представлены в табл. 6.

Таблица 6

Номер образца полупродукта	Выход в % от веса сырых молок		Химический состав полупродуктов в %				Содержание азота в белке в %
	вареные молоки	полупродукты	влага	жир	зола	общий азот	
1	—	11,8	10,75	0,1	4,46	14,87	17,59
2	67,0	12,0	9,86	Нет	6,25	15,02	18,23
3	—	12,1	11,03	Нет	4,78	14,71	17,47
4	—	15,3	10,75	—	9,60	14,77	18,54
5	—	16,7	11,16	Нет	10,14	14,76	18,75
6	64,8	11,7	10,79	—	7,31	14,62	17,85
7	64,1	12,8					
Не анализировали							В среднем 18,00%

Как видно, выход полупродуктов зависит от способа получения, тогда как их химический состав весьма близок.

Эти же полупродукты (образцы № 1, 4, 5) были в дальнейшем использованы для определения содержания диаминокислот и качественного анализа аминокислотного состава белков молок.

Из отечественной и зарубежной практики известно, что протамины можно получать как из свежих, так и из мороженных молок.

Майоли [3] предложил для производства протаминов использовать вареные молоки, из которых при варке удаляется часть жировых и слизистых веществ, что весьма важно для проведения экстракции протамин-кислотой и фильтрования сернокислых экстрактов. Варенные в течение 10 мин, не вполне зрелые молоки жеты содержат около 78% влаги, 3% золы, 0,56% жира и 3% азота.

Как отмечалось выше, технология получения протамин-сульфата в отдельных опытах изменялась. Так, процесс экстракции протамин-серной кислотой варьировали следующим образом.

1 Извлечение протамин проводили из сухих обезжиренных молок (полупродуктов).

2. Протамин извлекали непосредственно из измельченных молок как сырых, так и вареных.

3. Для экстракции в разных опытах применяли растворы кислоты различной концентрации: 1, 5 и 10%, причем в том случае, когда экстрагировали протамин из полупродуктов (сухих обезжиренных молок), к ним добавляли 5 или 10%-ные растворы серной кислоты. В случае, когда экстрагировали протамин непосредственно из измельченных молок, к ним добавляли разведенную серную кислоту с таким расчетом, чтобы создать различную концентрацию кислоты в массе: 1, 5 и 10%.

4. Число экстракций в разных опытах меняли от 1 до 3.

5. Соотношение экстрагируемого материала и кислоты также изменяли. Так, в тех опытах, когда кислотой воздействовали непосредственно на измельченные молоки придерживались соотношения молок и кислоты 1:1,5 (исключение составил один опыт, в котором первая экстракция проходила при соотношении молок и кислоты 1:7, вторая — 1:10 и третья — 1:0,5).

В тех опытах, в которых экстрагировали протамин из сухих молок, соотношение полупродуктов и кислоты изменяли от 1:2 до 1:6.

Сернокислые экстракты протамин-сульфата, полученные в отдельных опытах, объединяли. Эти экстракты представляли собой растворы желтовато-белого цвета, непрозрачные. Кроме находящегося в растворимом состоянии протамин-сульфата, в этих растворах содержалось большое количество балластных белков, находящихся во взвешенном состоянии, а также серной кислоты и других примесей.

Процесс выделения протамин-сульфата из экстрактов и его очистку осуществляли путем применения следующих операций:

1) фильтрование сернокислого экстракта через асбестовые фильтры под вакуумом;

2) подщелачивание сернокислого экстракта аммиаком для изменения pH среды (в щелочной аммиачной среде pH 8—9, большая часть балластных белков выпадает в осадок и в этом случае от них сравнительно легко освободиться центрифугированием);

3) многократное переосаждение сульфата протамин спиртом из его водных растворов для удаления свободной серной кислоты (число переосаждений в разных опытах было от 1 до 3);

4) подщелачивание аммиаком водного раствора протамин-сульфата, очищенного от свободной серной кислоты пересадиваниями и от большей части балластных белков фильтрованием экстракта;

5) промывка готового препарата спиртом и эфиром для удаления возможных остатков жира.

Такой очистке подвергали все образцы протамин-сульфата.

В табл. 7 показан выход образцов протамин-сульфата (в % от веса сырых молок) и результаты физико-химического анализа этих образцов.

Таблица 7

Номер опыта	Экстрагируемый материал	Выход протамин-сульфата в % от веса сырых молок	рН 5%-ного раствора протамин-сульфата	Содержание в %			
				влаги	золы	общего азота	азота в белке
	Полупродукты:						
1	№ 1	0,34	7,0	9,85	7,16	13,22	15,9
2	№ 5	0,36	—	—	—	—	—
3	№ 4	0,66	7,0	15,48	4,61	14,52	18,2
4	№ 4	1,00	4,0	10,44	0,56	13,40	15,1
5	№ 7	0,62	4,0	10,26	14,04	12,10	16,0
6	№ 2	0,74	4,0	11,12	6,98	14,50	17,7
7	Измельченные сырые молоки	0,16	—	13,06	2,52	—	—
8	То же	0,35	5,5	13,91	1,67	16,45	19,5
9	Измельченные вареные молоки	0,43	7,0	15,39	7,01	13,03	16,8
10	То же	0,41	—	—	—	—	—
11	"	0,47	—	—	—	—	—
12	"	0,24	—	—	—	—	—
13	"	0,43	7,0	16,05	3,10	15,85	19,6
14	"	0,56	4,0	13,79	11,28	12,75	17,0
15	"	0,52					
16	"	0,48	—	—	—	—	—
17	"	0,64	4,0	10,51	8,71	13,98	17,3
18	"	0,53	4,0	11,50	3,61	14,80	17,4
19	"	0,53	4,0	9,34	7,53	13,28	16,0

На основании данных, полученных в разных опытах, было сделано заключение, что при одинаковой очистке препаратов (опыты 3, 8—11, табл. 7) выход протамин-сульфата, выделенного из полупродуктов, был несколько выше, чем выделенного из измельченных сырых или вареных молок, а из вареных, в свою очередь, выход был выше, чем из сырых молок.

Химический состав всех образцов протамин-сульфата, полученных из недостаточно зрелых молок кеты, не удовлетворил нас, так как содержание азота в них было значительно меньше, а зола больше, чем в трипротамине, получаемом на Бакинском заводе медпрепаратов.

Сравнение по органолептическим показателям (цвет, внешний вид) образцов протамин-сульфата показало, что все они достаточно светлые — бело-кремовые; по виду некоторые из них представляют собой крупитчатые, а некоторые очень тонкие, прилипающие к стеклу, порошки. Вкус всех образцов складчатый, немного вязущий, характерный для протаминов.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ОБРАЗЦОВ ПРОТАМИН-СУЛЬФАТА

Способность протамин-сульфата оказывать пролонгирующее действие и связываться с инсулином была проверена биологическим путем во Всесоюзном институте экспериментальной эндокринологии.

Так как все образцы протамин-сульфата, полученные в наших опытах, подвергнуть биологическим испытаниям не представилось возможным, были отобраны 7 образцов, технология которых наиболее резко различалась (см. порядковые номера 1, 6, 8, 9, 13, 17 и 19, табл. 7).

Биологические испытания препаратов протамин-цинк-инсулина, приготовленных Институтом эндокринологии с отобранными семью образцами протамин-сульфата, показали, что в молоках дальневосточной кеты содержится протамин, пригодный для создания гормонального препарата протамин-цинк-инсулина, но не все 7 образцов протамин-сульфата дали одинаковые результаты. Так, препараты протамин-цинк-инсу-

лина, приготовленные с образцами протамина № 1, 6, 8, 9, обладали достаточно пролонгированным действием. Однако образцы протамина № 8 и 9 растворялись в 2%-ном растворе динатрийфосфата хуже образцов № 1 и 6. В соединении с инсулином образцы № 1 и 6 образовали тонкую суспензию, а образцы № 8 и 9 — грубую. Технология этих образцов протаминов различалась, а именно: образцы протаминов № 1 и 6 были получены путем экстрагирования протамин-кислотой из полупродуктов, образец № 8 — непосредственно из измельченных сырых молок и образец № 9 — из вареных. Во всех этих четырех опытах, экстракцию протамин-кислотой осуществляли 10%-ной серной кислотой. В опытах № 13, 17 и 19 протамин извлекали из измельченных вареных молок, причем добавляли к фаршу такое количество кислоты, чтобы ее концентрация в общей массе составляла 5%.

Полученные сернокислые экстракты протамин-сульфата образцов № 1, 6, 17 и 19 были очищены от балластных белков фильтрованием, а из экстрактов протаминов образцов № 8, 9 и 13 балластные белки не отделяли.

Препарат протамин-сульфата очищали следующими путями. Из экстрактов, полученных в опытах 1, 6, 13, 17 и 19, протамин-сульфат осаждали спиртом и затем повторными переосаждениями очищали от свободной серной кислоты. После этого в опытах 1 и 13 из водного раствора протамин-сульфата отделяли оставшиеся балластные белки подщелачиванием аммиаком до pH 7; в опытах № 6, 17 и 19 такой очистки не делали. В опытах 8 и 9, полученные сернокислые экстракты протамин-сульфата, минуя фильтрование, сразу подщелачивали аммиаком до pH 7. При этом выпавшие балластные белки отделяли от протамин-сульфата, который затем осаждали спиртом. От образующегося при этом сернокислого аммония протамин-сульфат очищали двукратным переосаждением спиртом из водных растворов.

Недостаточная очистка образцов протамин-сульфата, полученного в опытах 6, 17 и 19, сказалась на результатах их биологических испытаний. Препараты протамин-цинк-инсулина, приготовленные с образцами протамин-сульфата № 17 и 19, вызвали при эксперименте судороги у 50% подопытных животных, в этих препаратах содержалось более 10% несвязанного инсулина. Образец № 13 не испытывали на животных ввиду его плохой растворимости в 2%-ном растворе динатрийфосфата. Таким образом, недостатки, которые выявились во время биологических испытаний различно приготовленных образцов протамин-сульфата, можно до некоторой степени отнести за счет недостаточной очистки образцов протамин-сульфата от примесей.

Высокая зольность препаратов (см. табл. 7) до 8,7%, пониженное содержание азота и наличие балластных белков вызывают болезненность при инъекции и могут вызвать судороги у подопытных животных.

Проведенные опыты по выделению протамин-сульфата из молок кеты и результаты биологических испытаний ряда препаратов показали, что в технологии приготовления протамин-сульфата следует внести ряд дополнений и изменений. С учетом этого была составлена технологическая инструкция получения протамин-сульфата из молок дальневосточных лососевых. По разработанной усовершенствованной технологии в 1960 г. в заводских условиях были получены образцы протамин-сульфата из молок кеты и горбуши. Выход протамин-сульфата из не вполне созревших сырых молок кеты при получении его по уточненной технологии в лабораторных условиях не превышал 0,5% от веса сырых молок.

Судя по тому, что образцы протаминов, полученные в опытах 1, 6, 8 и 9, по способности оказывать пролонгирующее действие оказались одинаковыми, можно предположить, что трудоемкий процесс высушивания и обезжиривания молок перед экстракцией протамин-кислотой не обязателен. В том случае, когда на производство поступают не жирные молоки (с содержанием жира около 1%), протамин хорошо извлекается из фарша молок разбавленной серной кислотой. Поэтому указанный процесс, связанный с большим расходом растворителей (спирта, ацетона, эфира), мы предложили исключить из технологии. Процесс варки молок с целью удаления части жира, наоборот, мы рекомендовали для включения в технологию.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОТАМИН-СУЛЬФАТА В ЗАВОДСКИХ УСЛОВИЯХ

Опыты проводили на заводе медицинских препаратов Ленинградского мясокомбината имени С. М. Кирова.

Было проведено два опыта по получению протамин-сульфата из мороженных молок кеты и горбуши, заготовленных на Старолубском заводе Главсахалинрыбпрома в сентябре 1959 г. и доставленных самолетом в Ленинград. Молоки кеты были IV стадии зрелости, а горбуши смешанные — III—IV и IV стадий. Химический состав молок, использованных в этих опытах, приведен в табл. 1.

Целью этих опытов была проверка разработанной нами в лабораторных условиях технологии получения протамин-сульфата из молок лососевых, уточнение норм выхода протамин-сульфата и расхода материалов.

При заводском испытании технологический процесс получения протамин-сульфата был уточнен. Предложено варить молоки в подкисленной уксусной кислотой воде и при температуре не превышающей 95—96°С. Для этого в воду, нагретую до указанной температуры, добавляют такое количество уксусной кислоты, чтобы ее концентрация в растворе была не выше 0,2%. Воды следует наливать в котел в

2—2,5 раза больше относительно веса дефростированных молок. Кроме того, молоки следует варить уложенными в марлевые мешочки. При температуре 90—95°С следует выдержать молоки в течение 20—30 мин. Такой режим варки, как показал опыт работы на заводе, является оптимальным — железы во время варки уплотняются и не развариваются, что уменьшает потерю белков. По предложению работников цеха, сернокислый экстракт перед фильтрованием нагревали (небольшими порциями) до 80—90°С в течение не более 10 мин, после чего большая часть балластных белков,

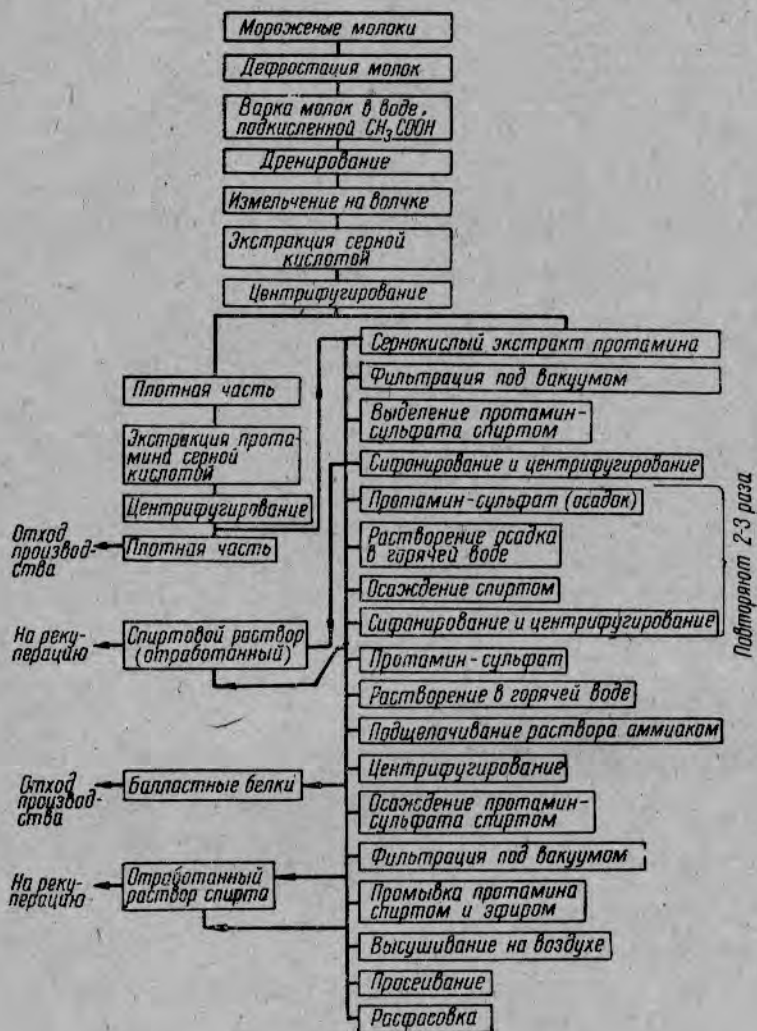


Рис. 3: Схема получения протаминов.

несколько уплотнившихся при нагревании, сравнительно легко отделялась центрифугированием, а экстракт затем значительно быстрее фильтровался через асбестовые фильтры.

Готовый продукт — протамин-сульфат (перед сушкой) — лучше отделить от спиртового раствора фильтрованием под вакуумом, промыть на фильтре спиртом, затем смесью спирта с эфиром и чистым эфиром, после чего разложить для просушивания на воздухе, обязательно разрыхляя его в течение 15—20 мин шпателем.

В табл. 8 приведены результаты заводских опытов получения протамин-сульфата из мороженных молок кеты и горбуши.

В табл. 9 представлены данные расхода вспомогательных материалов для производства протамин-сульфата из молок лососевых на 100 кг сырья.

Выход протамин-сульфата при получении его выше описанным способом составил: из зрелых молок кеты 0,83% от веса дефростированных молок, а из молок горбуши — 0,67%.

В результате заводской проверки была составлена уточненная схема получения протамин-сульфата из молок лососевых. Эта схема изображена на рис. 3.

Таблица 8

Номер опыта	Вид рыбы	Вес дефростированных мо- локов в кг	Выход варен- ных мо- локов в % от веса де- фростирован- ных	Выход фарша из мо- локов в % от веса варен- ных мо- локов	Потери в % от веса варен- ных мо- локов	Характерис- тика серни- стого экста- ракта прота- мина	Характерис- тика профилю- рованного экстракта протамина	Выход прота- мин-сульфата в % от веса дефростиро- ванных мо- локов
1	Горбуша	16,5	70,65	98,7	1,3	Мутно-белый, как вода с молоком	Прозрачный, светло-желтый, слегка опалесцирующий	0,67
2	Кета	37,8	70,10	98,5	1,5	Белый, непрозрачный, видны хлопья во взвешенном состоянии	То же	0,83

Таблица 9

Номер опыта	Вид рыбы	Ледяная уксусная кислота в кг	Серная кислота (уд. вес 1,84) в кг	Аммиак 25% -ный раствор в кг	Эфир этиловый в кг	Спирт этиловый 96° -ный в л
1	Горбуша . .	0,97	8,42	0,09	4,24	52,7
2	Кета	0,53	8,25	0,15	2,12	42,9
В среднем		0,70	8,33	0,12	3,18	47,8

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТАМИНОВ (САЛЬМИНОВ)

Полученные образцы протамин-сульфата из мо-
локов кеты и горбуши были до-
статочно близки по составу. В протамине из зрелых мо-
локов кеты содержалось влаги 12,02%, азота — 21,36% (на сухое вещество), а в протамине из мо-
локов горбуши соот-
ветственно — 11,72 и 20,10%. Содержание золы в этих образцах протамин-сульфата
не превышало 2,5%. Все образцы протамин-сульфата хорошо растворялись в 2%-ном
растворе двуназтрийфосфата. По указанным показателям, полученные нами образцы
протамины не уступают по качеству отечественному трипротамину¹ и импортному
протамину.

По внешнему виду образцы протамин-сульфата представляют светлые кремовые
тонкие порошки.

Качественный хроматографический анализ аминокислотного состава солянокис-
лых гидролизатов протаминов (рис. 4) показал, что в них содержатся две диамино-
кислоты — аргинин и лизин. Из моноаминокислот были найдены серин, гликокол, ала-
нин, пролин, валин и лейцин и в небольших количествах также дикарбоновые амино-
кислоты — аспарагиновая и глутаминовая. Таким образом, в протамин-сульфатах из мо-
локов кеты и горбуши содержится десять аминокислот.

В табл. 10 приведены данные о количественном содержании аминокислот в раз-
ных образцах протамин-сульфата (в %).

Как видно из табл. 10, общее содержание аминокислот в продукте зависит
от степени зрелости мо-
локов, использованных для производства протамин-сульфата.

В протамине из зрелых мо-
локов кеты азот аминокислот составил $\frac{3}{4}$ общего
азота, а из не вполне зрелых мо-
локов — только $\frac{1}{2}$. В протамине из зрелых мо-
локов кеты содержится значительно больше аргинина (почти в 2 раза) и несколько меньше ли-
зина, чем в протамине из не вполне созревших мо-
локов.

¹ ВТУ на трипротамин (сульфат) 446-51.

Таблица 10

Вид сырья	Азот аминокислот в % от общего азота продукта					Содержание диаминокислот в % от белка продукта		
	диаминокислоты				монокислоты	аргинин	лизин	всего
	аргинин	гистидин	лизин	всего				
Молоки горбуши III—IV и IV стадий	44,4	Нет	16,0	60,4	36,7	28,5	17,2	45,7
Молоки кеты IV стадии	60,7	Нет	14,1	74,8	21,7	41,3	16,1	57,4
Молоки кеты IV стадии	59,6	Нет	11,5	71,1	25,7	41,7	13,5	55,2
Молоки кеты III—IV стадии	37,0	Нет	17,7	54,8	39,5	22,4	18,0	40,4

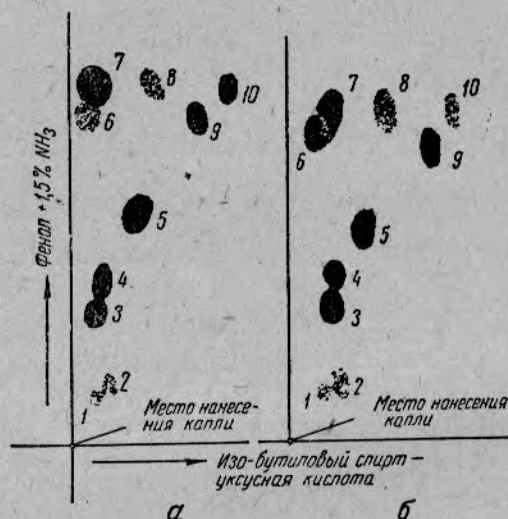


Рис. 4. Хроматограмма аминокислотного состава протаминов:

а — кетина, б — горбушина, 1 — аспарагиновая кислота, 2 — glutаминовая кислота, 3 — серин, 4 — гликокол, 5 — аланин, 6 — лизин, 7 — аргинин, 8 — пролин, 9 — валин, 10 — лейцины.

Зависимость аминокислотного состава протаминов от степени зрелости желез, особенно хорошо видна из данных табл. 11, в которой показано соотношение аргинина и лизина в % от общего содержания диаминокислот в протаминках и соотношение азота аргинина и азота лизина от общего азота диаминокислот.

Таблица 11

Вид сырья	От общего азота диаминокислот в %		От общего количества диаминокислот в %	
	азот аргинина	азот лизина	аргинин	лизин
Молоки горбуши (смешанные)	73,5	26,5	62,3	37,7
Молоки кеты IV стадии	81,1	18,8	72,0	28,0
IV стадии	83,8	16,2	75,5	24,4
III—IV стадии	67,6	32,4	55,4	44,6

Сопоставляя полученные данные о составе и выходе протаминов из молок кеты и горбуши с имеющимися в литературе сведениями о протаминах из других рыб, интересно отметить следующее. Вальдшмидт-Лейтц и Гудернач [6], исследовавшие зависимость между составом и степенью зрелости молок сельди, отмечают, что в процессе созревания молок происходит образование и накопление протамина, соответственно чему выход протамина из незрелых молок был получен значительно меньший, чем из зрелых текучих молок. По данным этих авторов, в протамине из зрелых молок сельди не содержится дикарбоновых аминокислот, но они имеются в протаминах из незрелых молок.

Феликс, Гоппольд-Крекельс и др. [9], изучая нуклеопротамины, выделенные из молок канадской форели, также нашли, что на определенных стадиях развития желез, в нуклеопротаминах содержатся дикарбоновые аминокислоты. Кроме того, в некоторых препаратах нуклеопротаминах из молок гольца и речной форели ими был обнаружен треонин.

В свою очередь, Андо, Ямаси и др. [5] не нашли разницы в содержании азота и аминокислот в белках основного характера, выделенных из молок форели, находящихся в разном физиологическом состоянии.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные относительно протаминов некоторых рыб в общем согласуются с полученными нами для протаминов из молок кеты и горбуши.

Образцы протамин-сульфата из молок кеты и горбуши, полученные в заводских условиях, были переданы Московскому заводу эндокринных препаратов для биологических испытаний. Гормональные препараты протамин-цинк-инсулина, приготовленные с обоними образцами протамина, были не токсичны и обладали пролонгированным действием.

Следует отметить, что препарат протамин-цинк-инсулина, приготовленный с протамином из молок горбуши при испытании на длительность действия (испытывали после хранения в течение года) оказался несколько лучше препарата протамин-цинк-инсулина, приготовленного с протамином из молок кеты.

ВЫВОДЫ

1. В молоках дальневосточных лососевых (кеты и горбуши) III—IV и IV стадии зрелости содержатся дипротамины, в состав которых входят две диаминокислоты — аргинин и лизин.

2. Протамины из молок кеты и горбуши содержат по 10 аминокислот, в том числе небольшое количество дикарбоновых.

3. В процессе созревания желез происходит изменение в аминокислотном составе основных белков молок, вследствие изменения соотношения аргинина и лизина: количество аргинина увеличивается, а лизина соответственно уменьшается.

4. Белки молок лососевых рыб богаты лизином и аргинином, что свидетельствует о целесообразности использования молок также для целей диетического питания в тех случаях, когда требуется обогащение пищи этими аминокислотами.

5. В результате проведенных работ уточнена технология получения протамин-сульфата из молок дальневосточных лососевых: рекомендовано включить в нее варку молок в воде, подкисленной уксусной кислотой. При поступлении в производство нежирных молок (с содержанием жира около 1%) предлагается исключить процесс обезжиривания и обезжиривания молок растворителями. Эти изменения, наряду с экономией времени и материалов, обеспечивают получение препаратов протамин-сульфата, не уступающих, как показали биологические испытания, по способности связывать инсулин и оказывать пролонгирующее действие препаратам протамин-сульфата, полученным по существующим методам (за рубежом).

6. Выход протамин-сульфата из молок зависит от степени их зрелости и для молок кеты и горбуши, заготавливаемых в период нерестового хода этих рыб, может колебаться от 0,50 до 0,83%.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Александровская Н. С. Протамины некоторых видов рыб. Труды лаборатории по изучению белка и белкового обмена в организме. Вып. 6. Изд. ВАСХНИЛ, 1934.
2. Караев А. И., Алиев Р. К., Осина Е. Е., Гаузер Е. Г. и Иоганец Г. Я. Производственный способ получения трипротамин-сульфата из молок осетровых рыб. Известия Академии наук Азербайджанской ССР, № 1, 1957.
3. Майоли. Французский патент 1040991.20.10.53. Реферативный журнал «Химия», 1956, № 12.
4. Шарпенак А. Э., Балашова О. Н., Соловьева Е. М. и Львова В. В. Метод определения аминокислотного состава белков. Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова. Т. XVII. № 2. Изд-во АН СССР, 1934.
5. Ando T., Jamasaki M., Abukumagawa E., Yshii S., Nagai J., Hashimoto C. Studies on protamines. III. N-terminal residues of salmine and clupeine.

IV. The basic proteins of the testis cell nuclei of adult and immature rainbow-trouts in breeding season. J. Biochem., 1958, 45, N 6. (Реферативные журналы «Химия», «Биологическая химия». Изд-во АН СССР, 1959, № 17, 22810).

6. Waldschmidt—Leitz E., Gudernatsch H. Über die Struktur der Protamine. V. Über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Reifegrad des Clupeins. Hoppe—Seyler's Z. physiol. Chem., 1957, (1958), N 4—6; (Реферативные журналы «Химия», «Биологическая химия», Изд-во АН СССР, 1958, № 22, 28608).
 7. Kossel A. The Protamines and Histones Longmans. Green and Co, London and New York, 1928.
 8. Scott D. A., Fisher A. M. Studies on insulin with protamine. Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics. v. 58, 1936, N 1.
 9. Felix K., Goppold—Krekels A., Schiff O., Jamada T., Nucleoprotamin VII. — Hoppe—Seylers Z. physiol. Chem., 1958, N 4—6. (Реферативные журналы «Химия», «Биологическая химия», Изд-во АН СССР, 1959, № 12).
-

СОДЕРЖАНИЕ ВЫСОКОНЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ТРЕСКОВОМ ЖИРЕ

*Кандидаты технических наук Р. Р. ПЕРЕПЛЕТЧИК
и Ю. С. ДАВЫДОВА, мл. науч. сотр. Е. И. НОВИКОВА*

В последние годы большое развитие получили работы по исследованию пищевой ценности различных жиров и масел [1, 6, 7, 14, 20, 21]. Установлено, что многие специфические расстройства в организме человека, вызванные безжировой диетой, устраняются при приеме в качестве лечебного средства высоконепредельных жирных кислот: линолевой (9, 12-октадекадиеновой), линоленовой (9, 12, 15-октадекатриеновой) и арахидоновой (5, 8, 11, 14-эйкозатетраеновой). Эти кислоты, получившие название физиологически необходимых жирных кислот, по их значению в настоящее время относят к витаминам и называют витамином F.

Витамин F предохраняет от возникновения хрупкости кровеносных сосудов и отложения холестерина в печени, а также предотвращает вредное действие на организм радиации X-лучей.

Указанные три непредельные жирные кислоты обязательно должны содержаться в пище, потребляемой человеком, так как животный организм не способен их синтезировать. Поэтому при составлении рационов питания очень важно учитывать содержание непредельных жирных кислот в пищевых жирах. Особый интерес представляет изучение состава жиров, используемых для лечебных целей.

В настоящее время довольно подробно изучен состав некоторых видов животных жиров и растительных масел, однако, сведений о наличии отдельных непредельных кислот в рыбных жирах и, в частности, в тресковом, а также в китовом жире имеется очень мало. К тому же, многие данные, полученные 30—40 лет тому назад при использовании недостаточно совершенных методов анализа (например, метода бромирования), необходимо проверить и уточнить.

Изучение содержания витамина F в тресковом печеночном жире очень важно ввиду его большого медицинского значения. При этом представляет интерес выяснить, каким образом технологический процесс получения жира влияет на содержание в нем высоконепредельных жирных кислот и как изменяется содержание этих кислот в жире при его хранении. Изучение этих вопросов и явилось предметом настоящего исследования.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОНЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Для изучения состава трескового жира был применен спектрофотометрический метод определения высоконепредельных жирных кислот, являющийся наиболее совершенным, простым и позволяющим получать стабильные и точные результаты анализа.

Этот метод основан на определении максимального коэффициента поглощения (экстинкции) для отдельных жирных кислот при определенной длине волны. Установлено, что стабильные показатели максимумов поглощения получаются только в тех случаях, когда непредельные связи жирных кислот находятся в сопряженном состоянии.

Поэтому при определении состава жирных кислот, жир следует обязательно подвергать изомеризации.

В литературе описано несколько способов изомеризации, отличающихся применением различных растворителей и разных условий проведения процесса [9, 15, 16,

17, 19, 22]. По ряду данных, лучшие результаты получаются, когда изомеризацию жира осуществляют в 21%-ном этиленгликолем растворе КОН.

Техника спектрометрического анализа трескового жира, принятая в нашей работе, была следующая: 11 г 21%-ного раствора КОН в этиленгликоле¹ отвешивают на технических весах в пробирку (с носиком) из термостойкого стекла высотой 13—15 см и диаметром 2—3 см. Затем пробирку с щелочным раствором помещают в глицериновую баню и нагревают до 180°С, после чего в пробирку опускают микро стаканчик из термостойкого стекла с навеской анализируемого жира около 0,1 г, отвешенной на аналитических весах.

Содержимое пробирки тщательно перемешивают путем встряхивания и нагревают в течение 30 мин (точно) при температуре 180°С ($\pm 0,5^\circ\text{C}$).

Одновременно в ту же баню помещают пробирку с щелочным раствором без жира (холостой опыт). По истечении 30 мин обе пробирки вынимают из бани и быстро охлаждают в воде со льдом. Затем содержимое пробирок количественно переносят при помощи абсолютного этилового спирта в мерные колбы на 50 или 100 мл и выдерживают раствор при температуре 0—5° в течение 12—15 ч.

После этого колбы с раствором оставляют стоять в лаборатории для охлаждения их до температуры 15—18°С; затем проверяют уровень раствора и в случае необходимости доводят его до метки абсолютным спиртом.

Полученный раствор является основным и в дальнейшем путем соответствующего разведения его абсолютным спиртом готовят рабочие растворы для проведения измерений на спектрофотометре. Обычно разведение делают с таким расчетом, чтобы концентрация испытуемого вещества в рабочем растворе равнялась примерно 0,02 г в 1 л. Коэффициент поглощения исследуемого образца (экстинкцию) измеряют на спектрофотометре в интервале волн от 222 до 350 $m\mu$.

В наших работах экстинкцию растворов определяли на спектрофотометре Бекмана.

Коэффициенты поглощения изомеризованных образцов жира рассчитывают по формуле:

$$k\lambda = \frac{D\lambda}{cd},$$

где: $k\lambda$ — коэффициент поглощения изомеризованного образца жира;

$D\lambda$ — экстинкция, т. е. оптическая плотность исследуемого раствора жира при определенной длине волны;

c — концентрация жира в исследуемом растворе в г/л;

d — толщина слоя исследуемого жира в растворе в см.

Обычно для простоты нахождения максимума поглощения по показаниям спектрофотометра строят кривые: по оси абсцисс откладывают длины волн в $m\mu$, по оси ординат — показания спектрофотометра ($D\lambda$), см. рисунок.

Херс и Риевеншвейдер [19] опытным путем установили, что чистые изомеризованные непредельные жирные кислоты имеют максимальные коэффициенты поглощения в ультрафиолетовой области спектра при определенных длинах волн, показанных в табл. 1.

Таблица 1

Кислоты	Длина волны в $m\mu$	Коэффициент поглощения
Линолевая	233	91,6
Линоленовая	233	47,5
	268	90,5
Арахидоновая	233	39,7
	268	48,2
	315	60,6
Клупанодоновая	233	43,5
	268	46,0
	315	56,9
	346	50,4

По величине экстинкции, найденной при указанных в табл. 1 максимумах поглощения, рассчитывают содержание отдельных жирных кислот в исследуемом жире (в %), пользуясь формулами. Формулы составлены по эмпирическим данным (табл. 1).

¹ Раствор КОН готовят при подогревании на глицериновой бане при 190°С.

с учетом того, что в жире содержится несколько высоконепредельных жирных кислот [19]:

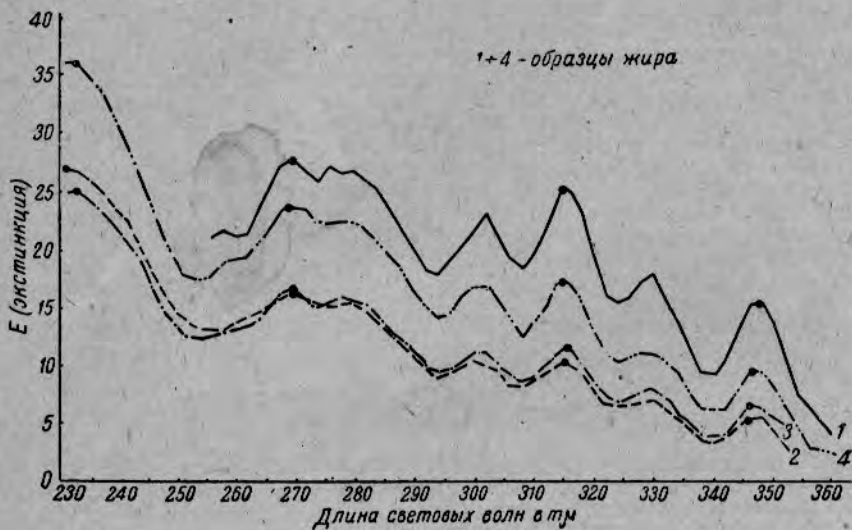
$$K_{316} = C_4 \cdot 50,4$$

$$K_{315} = C_4 \cdot 56,9 + C_3 \cdot 60,6$$

$$K_{268} = C_4 \cdot 46,0 + C_3 + 48,2 + C_2 \cdot 90,5$$

$$K_{333} = C_4 \cdot 43,5 + C_3 \cdot 39,7 + C_2 \cdot 47,5 + C_1 \cdot 91,6,$$

где: K — максимальные показания спектрофотометра при определенной длине волны;
 C — концентрация кислоты.



Кривые показаний спектрофотометра Бекмана при исследовании образцов трескового жира:

1 — образец жира № 1, 2 — образец жира № 2, 3 — образец жира № 3, 4 — образец жира № 4, 233 μ — тах поглощения линолевой кислоты, 268 μ — тах поглощения линоленовой кислоты, 315 μ — тах поглощения арахидоновой кислоты, 346 μ — тах поглощения клупанодоновой кислоты.

Решая приведенную систему уравнений, получаем формулы, по которым определяем концентрацию (в %) каждой кислоты в исследуемом жире.

$$C_1 \text{ (линолевая кислота)} = 1,09K_{233} - 0,569K_{268} - 0,260K_{315} - 0,129K_{346}$$

$$C_2 \text{ (линоленовая кислота)} = 1,1K_{268} - 0,878K_{315} - 0,015K_{346}$$

$$C_3 \text{ (арахидоновая кислота)} = 1,65K_{315} - 1,86K_{346}$$

$$C_4 \text{ (клупанодоновая кислота)} = 1,98K_{346}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРЕСКОВОГО ЖИРА

Пользуясь описанным методом спектрофотометрического анализа, исследовали состав ряда образцов жира из печени атлантической трески, полученных на траулерах РТ-23 и РТ-138.

РТ-23 осуществлял лов трески в районе Рыбачьей банки с 1 по 15 мая. Жир получали согласно технологической инструкции по следующему режиму: прогревание 50—70 мин, бурное кипение 25—30 мин, отстой жира 60—90 мин.

РТ-138 вел лов на Мурманской банке с 18 мая по 19 июня. Жир получен методом вытопки так же, как и на РТ-23, с той разницей, что перед сливанием в танк его сепарировали.

Образцы жира для анализа отбирали непосредственно из жиротопных котлов после отстоя жира, а также из танка, куда сливают из котлов весь жир, вытопленный за рейс.

Образцы жира до анализа хранили в закатанных жестяных банках при температуре около -5°C . В жире содержалось до 1% белковых веществ и до 0,2% воды.

В табл. 2 приведены данные по химической характеристике, составу жирных кислот, а также содержанию токоферолов в некоторых образцах жира, полученных на РТ-23 и РТ-138.

Таблица 2

Таблица 2

Номер пробы	Кислотное число	Перекисное число	Йодное число	Оксирановый кислород в мг %	Содержание токоферолов в мг %	Содержание жирных кислот в %			Органолептическая оценка жира
						линолеиновая	арахидиновая	крупноподовая	
Жир, получен с РТ-138									
1	0,6	0,15	150,0	8,7	10,4	3,5	3,6	6,7	Цвет желтый, с золотистым оттенком, запах рыбный
2	0,7	0,12	149,7	13,4	9,7	3,6	3,0	7,1	
3	0,8	0,14	145,2	4,7	15,5	3,4	3,6	7,7	
4	1,1	0,22	146,1	11,3	12,5	3,4	3,3	6,1	То же
5	0,6	0,13	153,5	8,8	13,9	3,9	4,0	8,0	
6	0,6	0,14	150,2	7,1	14,2	3,3	4,1	8,7	
7	0,7	0,10	151,8	4,5	17,6	3,3	3,6	7,7	"
8	1,0	0,16	152,5	3,9	21,6	3,7	3,6	8,6	
9	0,7	0,18	152,8	16,2	22,7	3,6	3,5	6,9	
10	0,7	0,13	142,8	12,4	16,0	3,6	3,3	5,8	"
11	0,5	0,07	142,4	13,8	16,0	3,6	3,0	6,2	
12	0,9	0,14	142,7	20,5	16,5	3,6	3,7	6,5	
13	0,5	0,08	154,8	19,4	14,3	3,5	3,7	6,4	Цвет темно-желтый, запах рыбный
									То же
Жир получен с СРТ-23									
2	0,6	0,02	145,0	1,5	19,2	3,4	4,1	7,7	Цвет светло-желтый, запах свойственный свежему тресковому жиру
7	0,8	0,01	151,4	5,2	15,3	4,0	3,7	7,4	
16	0,6	0,02	145,0	4,2	18,2	3,9	4,0	9,1	
17	1,0	0,03	143,5	2,0	12,0	4,2	3,5	7,5	То же
19	0,5	0,03	136,6	3,2	18,5	3,6	3,6	8,8	
20	0,9	0,03	148,8	2,5	15,7	3,5	3,3	6,5	
22	0,5	0,02	141,4	2,1	12,0	3,4	4,2	7,5	"
23	1,0	0,02	149,6	2,8	16,7	3,6	4,2	8,6	
24	0,8	0,02	151,5	1,5	15,4	3,5	4,0	7,8	
26	0,7	0,01	143,9	2,3	17,8	4,2	3,0	5,5	"
29	0,5	0,02	149,6	1,8	16,1	3,4	4,0	8,5	
32	0,5	0,02	153,8	2,5	17,5	3,5	3,8	6,6	
33	0,7	0,02	152,3	1,6	9,8	3,4	2,8	6,9	"
Из	0,8	0,02	146,7	2,1	16,0	4,2	2,8	5,3	
танка									

Кислотное, перекисное и йодное числа, количество токоферолов, витамина А и оксиранового кислорода определяли по общепринятым опубликованным методикам [5, 8, 10, 11, 12, 13].

Как видно из представленных в табл. 2 данных, образцы жира, полученные на РТ-23 и с РТ-138, отличаются по степени их окисленности, что характеризуется органолептическими данными этих жиров и такими показателями, как число перекисей и оксирановый кислород.

В жире, полученном на РТ-138, перекисное число в 10 раз, а оксирановое в 4 раза больше, чем в жире, полученном на РТ-23. В то же время кислотные числа сравниваемых жиров мало отличаются, и по этому показателю как тот, так и другой жир относятся к медицинскому.

Количество полиненасыщенных жирных кислот в жирах, полученных с РТ-23 и с РТ-138, примерно одинаковое, что указывает на то, что при начальной стадии окисления жира количество высоконепредельных жирных кислот не изменяется.

Полученные нами данные по содержанию отдельных высоконепредельных жирных кислот, относящихся к жизненно важным, а также витаминов А и Е свидетельствуют о высокой пищевой ценности трескового жира.

К сожалению, мы не имеем возможности сравнить полученные нами данные с другими исследованиями трескового жира, так как мы не встречали в литературе данных по содержанию отдельных высоконепредельных жирных кислот в тресковом жире, полученных спектрофотометрическим методом. По содержанию токоферолов имеются некоторые, но весьма противоречивые данные. Так, Дейль [7] указывает, что в тресковом жире содержится 26 мг% токоферолов, а Мооре и Шерман [23] со-

общают, что они нашли в рыбьем жире 10 мг% токоферолов. По нашим данным, в тресковом жире содержится 15—20 мг% токоферолов.

Если сравнить полученные нами данные по содержанию высоконепредельных жирных кислот и естественных антиокислителей (токоферолов) в рыбьем жире с содержанием высоконепредельных жирных кислот и токоферолов в некоторых пищевых жирах (см. табл. 3), то станет ясной причина такой быстрой окисляемости рыбьего жира по сравнению с другими пищевыми жирами.

Таблица 3

Исследуемый объект	Содержание кислот в %				Токоферолы в мг %	Исследователи
	линоле-вая	линоле-вая	арахи-до-новая	клубано-доновая		
Масло						
подсолнечное	54	—	—	—	50—70	Козин Н. И., Кастар-ных [2]
хлопковое	40—50	—	—	—	80—127	То же
соевое	52—65	2—3	—	—	126—160	Палладина О. К., Ка-дыков Б. И. [7]
Сало						
свиное	До 4	1 и 1	До 2	—	3	То же
говяжье	До 4	—	—	—	1	.
Жир						
молочный	0,6—3,6	До 4	Следы	—	3	ВНИРО
тресковый	До 12	До 8	До 7	До 13	15—20	

В растительных маслах, как это видно из табл. 3, из непредельных жирных кислот содержится, главным образом, линолевая (с двумя двойными связями) при наличии большого количества (до 110 мг%) токоферолов, предохраняющих жирные кислоты от окисления. В рыбьем жире, кроме линолевой кислоты, содержатся также линоленовая, арахидоновая и клубанодоновая кислоты, т. е. кислоты, с тремя, четырьмя и пятью двойными связями при значительно меньшем (до 20 мг%), чем в растительных жирах, количестве токоферолов.

В связи с этим представляет интерес выяснить как изменяются показатели трескового жира и в том числе количество непредельных жирных кислот и токоферолов при хранении. Были проведены опыты по хранению образцов свежего трескового жира, полученного вытопкой в производственных условиях, а также жира, полученного холодным способом — из мороженой печени, измельченной на мясорубке и дефростированной на воздухе или в подогретой воде. Жир отделяли от белковой части печени при помощи центрифугирования [3, 2]¹.

На хранение были помещены образцы жира фильтрованные и нефилтрованные. Жир хранили в склянках из темного стекла с закрывающимися крышками емкостью на 100 мл на рассеянном свете при комнатной температуре (15—18°С).

В табл. 4 и 5 приведены химические показатели образцов трескового жира, а также содержание в них витамина А и токоферолов до и после четырехмесячного хранения.

Из представленных данных видно, что в жирах, находящихся на хранении в течение 4 месяцев произошли значительные изменения, которые являются результатом окисления жира.

Число перекисей и окислительный кислород значительно увеличились в то время как кислотное число, которое обычно увеличивается довольно быстро при гидролитических реакциях, изменилось немного. Значительные изменения характерны для токоферолов, количество которых в некоторых случаях снизилось в 2 раза.

В образцах жиров, полученных в производственных условиях методом вытопки, в начале хранения содержалось естественных антиокислителей-токоферолов несколько больше, чем в образцах жиров, полученных холодным способом (см. табл. 4). Очевидно этим можно объяснить то, что витамин А в первом случае сохранился лучше, чем во втором. Содержание в жире высоконепредельных жирных кислот при хранении (см. табл. 5) в течение 4 месяцев снизилось также по-видимому вследствие окисления жира.

При снижении количества высоконепредельных жирных кислот и токоферолов, а также увеличении количества продуктов окисления, о чем свидетельствует увеличение чисел перекисей и количества окислительного кислорода при длительном хранении снизилась и физиологическая ценность трескового жира.

¹ Образцы жира из мороженой печени трески были получены на Мурманском рыбокомбинате при участии канд. техн. наук А. К. Каминарской.

Таблица 4

Способ получения жира	Химические показатели жира до хранения						Химические показатели жира после 4 месяцев хранения					
	кислотное число	перекисное число	йодное число	окисляющее число в мг % O ₂	содержание в жире		кислотное число	перекисное число	йодное число	окисляющее число в мг % O ₂	содержание в жире	
					токоферо- лов	витамина А					токоферо- лов	витамина А
					в мг %	в и. с. на 1 г жира					в мг %	и. с. на 1 г
Вытопкой												
нефильтрованный	1,03	0,10	—	1,4	16,6	300	0,92	0,24	150,8	4,4	8,1	300
фильтрованный	1,03	0,10	—	1,4	16,6	300	1,04	0,92	150,6	6,2	8,6	255
фильтрованный	0,57	0,15	—	2,3	17,4	320	1,05	0,23	164,8	—	6,3	300
фильтрованный	0,56	0,13	—	2,5	14,8	320	1,06	0,5	162,4	—	10,1	280
Холодный, из печени, замороженной при —25°C и дефростированной на воздухе												
нефильтрованный	1,0	0	147,6	1,2	13,7	270	1,31	0,59	143,0	6,3	9,8	90
фильтрованный	1,0	0	147,6	1,2	13,7	270	1,19	0,49	142,3	4,0	8,5	75
То же, дефростация печени в воде												
нефильтрованный	0,56	0	150,7	1,5	9,4	170	0,89	0,11	153,4	2,9	8,4	150
нефильтрованный	0,56	0	154,1	1,6	14,5	460	1,28	0,12	145,9	3,3	12,7	320
Холодный, из печени, замороженной при —18°C и дефростированной в воде												
нефильтрованный	0,60	0	150,1	1,6	13,0	270	0,48	0,11	146,2	3,3	12,4	250
фильтрованный	0,41	0	141,9	1,7	9,4	300	0,90	0,61	151,3	9,1	5,3	110
То же, дефростация печени на воздухе												
нефильтрованный	1,1	0	151,6	1,0	10,8	280	1,24	0,12	151,3	6,6	9,8	—
фильтрованный	1,1	0	151,6	1,0	10,8	280	1,40	0,59	145,1	5,3	8,9	140
Вытопкой												
нефильтрованный	0,73	0	145,5	—	15,0	360	1,20	0,62	139,0	7,1	5,9	90
фильтрованный	1,0	0	154,5	1,6	14,5	460	1,40	0,60	153,5	7,3	6,7	150

Из данных табл. 4 и 5 видно, что жир, полученный вытопкой и холодным способом, окисляется в процессе хранения примерно в равной степени. Разница состоит только в том, что в жире тепловой вытопки лучше сохраняется витамин А (см. табл. 4). Из наших предыдущих работ известно, что добавление в жир антиокислителей в значительной степени предотвращает окисление жира и витамина А. Мы не встречали работ, в которых характеризовалось бы влияние естественных и вводимых в жир антиокислителей на сохранение в жире начальных количеств высоконепредельных жирных кислот.

Полученные нами данные являются первыми экспериментальными данными по этому вопросу и поэтому, хотя их и не очень много, на наш взгляд, они представляют большой интерес, и работы в этом направлении должны быть продолжены.

При анализе табл. 4 следует обратить внимание на то обстоятельство, что во всех образцах жира после 4 месяцев хранения кислотное число было не выше 2,2 и поэтому они относились к медицинскому жиру, несмотря на то, что по органолептическим данным, а также по количеству содержащихся в них перекисей и окисранового кислорода эти жиры являются окисленными в довольно сильной степени.

Мы убеждены в том, что кислотное число, которое обычно при неблагоприятных условиях для процесса гидролиза жира увеличивается незначительно, не может в полной мере характеризовать степень окисления жира.

В то же время известно, что при благоприятных условиях для протекания в жире процесса гидролиза кислотное число его увеличивается довольно значительно за короткий срок. Так, например, из работ А. Ф. Швецова, а также А. А. Дмитровского известно, что в жире печени, замороженной при температуре -10°C , при хранении ее в течение нескольких дней кислотное число увеличивалось до 10—12.

Учитывая, что продукты окисления жира вредны животному организму и что при большом количестве их жир может быть токсичным, очевидно следует поставить вопрос о введении в ГОСТ на медицинский жир дополнительных показателей, характеризующих степень окисления жира.

Содержание высоконепредельных жирных кислот в тресковом жире до и после хранения показано в табл. 5.

Таблица 5

Способ получения жира	Содержание высоконепредельных жирных кислот в %							
	до хранения				после 4 месяцев хранения			
	линоленая	линоленовая	арахидоновая	κ-глицеридовая	линоленая	линоленовая	арахидоновая	κ-глицеридовая
Вытопкой								
нефильтрованный	8,5	7,5	6,8	12,4	6,6	4,7	4,9	9,5
фильтрованный	8,5	7,5	6,8	12,4	7,4	4,1	4,0	9,3
фильтрованный	8,2	4,2	4,7	10,5	6,4	4,1	4,0	8,8
фильтрованный	8,4	3,9	4,3	10,8	6,7	3,1	4,3	9,2
Холодный из печени, замороженной при -25°C , и дефростированной на воздухе								
нефильтрованный	11,7	4,6	5,0	10,9	5,8	4,0	3,2	8,3
фильтрованный	11,7	4,6	5,0	10,9	5,8	4,0	4,0	6,4
То же, дефростация печени в воде								
нефильтрованный	6,6	3,5	3,6	8,3	—	4,0	4,0	6,4
нефильтрованный	10,9	5,5	4,8	10,9	7,6	4,1	3,7	10,8
Холодный из печени, замороженной при -18°C и дефростированной в воде								
нефильтрованный	6,9	3,5	4,1	11,4	—	4,3	3,6	8,5
фильтрованный	10,5	5,7	7,0	14,4	6,8	4,0	3,6	7,8
То же, дефростация печени на воздухе								
нефильтрованный	11,5	4,6	4,7	9,3	6,1	3,9	4,5	8,5
фильтрованный	11,5	4,6	4,7	9,3	7,8	3,8	4,3	7,6
нефильтрованный	10,5	5,7	7,0	14,4	—	4,0	3,6	7,8
Вытопкой								
фильтрованный	7,9	4,3	4,3	9,8	6,5	3,1	4,3	8,7
фильтрованный	8,0	4,3	5,0	10,9	6,3	4,0	3,6	8,5

ВЫВОДЫ

1. Тресковый жир по содержанию высоконепредельных жирных кислот: линолевой (до 12%), линоленовой (до 8%) и арахидоновой (до 7%), а также витаминов А и D является высокоценным для пищевых и для медицинских целей.
2. В тресковом жире содержится, кроме высоконепредельных жизненноважных кислот: линолевой, линоленовой и арахидоновой, также клупанодоновая кислота с пятью двойными связями в количестве до 13%.
3. Тресковый жир подвержен окислению в значительно большей степени, чем растительные масла. Это можно объяснить тем, что в рыбьем жире содержится больше высоконепредельных жирных кислот, чем в растительных маслах и в то же время значительно меньше естественных антиокислителей. При длительном (4 месяца) хранении трескового жира содержание в нем непредельных жирных кислот снижается в среднем на 30%, при этом степень окисления отдельных кислот достигает 50%.
4. Учитывая, что рыбий жир быстро окисляется, а также и то, что в нем при окислении снижается количество жизненноважных жирных кислот, необходимо в жир, предназначенный для длительного хранения, вводить антиокислители.
5. Кислотное число жира не характеризует степень его окисления, а следовательно недостаточно для характеристики его качества. С целью улучшения качества медицинского трескового жира необходимо введение в ГОСТ на этот жир дополнительных показателей жира, таких как число перекисей и содержание оксианового кислорода.
6. По нашим данным, жиры, полученные тепловым способом — вытопкой и холодным способом, при хранении ведут себя практически одинаково. Исключением является содержащийся в жире витамин А, который в жире, полученном тепловым способом, сохраняется лучше, чем в жире, полученном холодным способом.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Березовский В. М. Химия витаминов. Пищепромиздат, 1959.
2. Козин Н. И. и Касторных М. С. Влияние производственных операций на содержание токоферолов в растительных маслах. Известия высших учебных заведений Министерства высшего образования СССР. Пищевая технология. Т. 6. Краснодарский институт пищевой промышленности, 1959.
3. Корочкина Л. С. Хранение медицинского жира, полученного холодным способом из свежей печени трески. Известия высших учебных заведений Министерства высшего образования СССР. «Пищевая технология». Краснодарский институт пищевой промышленности, 1958, № 3.
4. Корочкина Л. С. Получение медицинского жира из печени трески холодным способом, «Рыбное хозяйство», 1958, № 3.
5. Лазаревский А. А. Технохимический контроль в рыбообрабатывающей промышленности. Пищепромиздат, 1955.
6. Палладина О. К., Анашкина А. А. и Степанов К. В. Пищевая ценность жиров. Изд. ВНИИЖа. Л., 1958.
7. Палладина О. К. и Кадыков Б. И. Сравнительная пищевая ценность жидких растительных масел и получаемых из них гидрированных жиров. Пути улучшения качества и расширения ассортимента продукции масложировой промышленности. Изд. ВНИИЖа. Л., 1959.
8. Ржехин В. П. и Погонкина Н. И. Определение эпоксидного (оксианового) кислорода, Технохимический контроль и учет производства в маслосыбающей и жировой промышленности. Пищепромиздат, 1958.
9. Ржехин В. П. и Погонкина Н. И. Определение содержания жирных кислот с сопряженными двойными связями. Технохимический контроль и учет производства в маслосыбающей и жировой промышленности. Пищепромиздат, 1958.
10. Савинов Б. Г., Лушевская Г. М. и Мусийко Л. А. Определение витамина Е (суммы природных токоферолов) в растительных маслах. «Украинский химический журнал». Т. 20, 1954, № 5.
11. ВТУ-Ф. № 2571-59. Концентрат витамина Е.
12. ГОСТ 7047-54. Отбор проб и методы определения витаминов А, С и D.
13. ГОСТ 7636-55. Переработка рыбы и морских млекопитающих. Методы химического и физического исследования.
14. Andre E. Reflexions à propos des acides gros fortement non saturés indispensables. Oléagineux, 14, 1959, N 3.
15. D'Arrigo G. Ricerca spettrofotometrica degli oli di animali marine. Oli miner, grossi e sapani, colori e vernici, 35, 1958, N 4.
16. Brice B. A., Swain M. L. et al. Standardization of Spectrophotometric Methods for Determination of Polyunsaturated Fatty Acids Using Natural Acids. Journ. American Oil Chemists Soc., XXIX, 1952, N 4.
17. Brooks A. Brice and Margaret Swain. Ultraviolet absorption method for the determination of polyunsaturated constituents in fatty materials. Journ. of the Optical Society of America, V. 35, 1945, N 8.

18. Cheftel R., Moretti J. Composition de l'huile de Clupea pilchardus Wel. en acides gras non saturés. Bull. Soc. Chem. biol., 37, 1955, N 5—6.
 19. Herb S. F., Riewenschneider K. W. Influence of Alkali Concentration and other Factor on the Conjugation of Natural Polyunsaturated Acids as Determined by Ultraviolet Absorption Measurements. Journ. American Oil Chemists Society. XXIX, 1952, N 7.
 20. James A. T., Lonelok J. e. Essential fatty acids and human disease. Brit. Med. Bull., 14, 1958, N 3.
 21. Kinsell Laurance W., Michaels George et all. Essential fatty acids, lipid metabolism and atherosclerosis. Lancet, 1, 1958, N 7016.
 22. Lundberg W. O. Alkali—isometrization reactions of unsaturated fatty acids. Amer. Journ. Clin. Nutrition 6, 1938, N 6, 592—593.
 23. Moore T., Sharman I. M. and Ward R. J. Cod—liver oil as both source and antagonist of vitamin E. British Journ. of Nutrition, v. 13, 1959, N 1, p. 100—108.
 24. Mügge H. Verfahren zur Gewinnung von vitaminreichen öl aus in gefrorenen Zustand gamahlenem Fischlebern. Patent N 913569, cl. 23^a, gr. 3, 1955.
-

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ВИТАМИНА А ИЗ ЖИРОВ МОРСКИХ ЖИВОТНЫХ

Инженер-технолог С. И. МАКСИМОВ

Метод молекулярной дистиляции в настоящее время применяют для разделения смесей высокомолекулярных соединений, содержащих компоненты близкие по давлению насыщенных паров, но различные по молекулярному весу, а также смесей, неустойчивых при высокой температуре.

В пищевой промышленности путем молекулярной дистиляции получают концентраты витамина А из жиров морских животных и концентраты витамина Е из растительных масел.

Процесс молекулярной дистиляции отличается от обычной, равновесной дистиляции, поэтому применение некоторых известных аналитических методов для оценки и исследования этого процесса не всегда возможно. Так, обычная дистиляция происходит в большинстве случаев при атмосферном давлении и температуре кипения разделяемой смеси, в результате чего смесь интенсивно перемешивается и концентрация легколетучего компонента одинакова во всей массе жидкости. Скорость процесса испарения определяется количеством подведенного тепла. Паровая фаза находится в равновесии с жидкой и содержание легколетучего компонента в парах определяется содержанием его в разделяемой смеси.

При молекулярной дистиляции течение процесса принципиально меняется. Молекулярная дистиляция происходит в условиях вакуума, соответствующего остаточному давлению $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., при температурах ниже температуры кипения жидкости и без перемешивания жидкости. В этом случае молекулы пара беспрепятственно переходят с поверхности испарения на поверхность конденсации. Дистиляция происходит при отсутствии равновесия между жидкостью и паром.

Разность концентраций легколетучего компонента, создавшаяся в слое дистилируемой жидкости, вызывает процесс диффузии его к поверхности испарения. Таким образом, содержание легколетучего компонента в парах определяется не только содержанием его в разделяемой смеси, но также и скоростью теплового движения молекул данного компонента, т. е. скоростью подачи их к поверхности испарения и скоростью перехода их с поверхности испарения на поверхность конденсации [9].

В свою очередь указанные скорости зависят от ряда технологических параметров (температуры, остаточного давления в аппарате, толщины слоя жидкости и т.р.). Исходя из этого, проведению процесса дистиляции всегда предшествует тщательный подбор оптимальных параметров, характерных для данных условий и дистилируемого вещества.

Говорить об установленной зависимости содержания легколетучего компонента в парах от содержания его в разделяемой жидкости в условиях молекулярной дистиляции можно лишь при условии постоянства указанных параметров и в очень узком пределе. При дистиляции витамина А при отработанном и неизменном режиме — содержание витамина А в дистиillате зависит главным образом от его содержания в исходном жире. Поэтому при выборе и направлении сырья (жира с витамином А) на дистиляцию для получения концентрата витамина А с заданным содержанием надо это положение учитывать в первую очередь.

Зависимость содержания легколетучего компонента в парах от содержания его в смеси может быть выведена математическим путем из уравнения скорости дистилляции вещества при высоком вакууме [9]:

$$G = 3,513 \cdot 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек.}$$

где: P — парциальное давление паров данного компонента в мм рт. ст.;
 M — его молекулярный вес;
 T — абсолютная температура дистилляции.

Для вывода данной зависимости принимаем, что все количество испарившегося вещества переходит в дистиллят. Разделению подвергается идеальная бинарная смесь, в которой содержание легколетучего компонента x молей, содержание малолетучего $(1-x)$ молей. В образующихся парах содержание легколетучего компонента y молей, малолетучего — $(1-y)$ молей. При постоянных параметрах зависимость будет определяться следующими формулами.

1) Количество испарившихся компонентов:

а) легколетучего

$$q_1 = \frac{kP_1}{\sqrt{M_1T}} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек.}; \quad (Ia)$$

б) малолетучего

$$q_2 = \frac{kP_2}{\sqrt{M_2T}} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек.}, \quad (Ib)$$

где: P_1, P_2 — парциальные давления паров легколетучего и малолетучего компонентов в мм рт. ст.;

M_1, M_2 — их молекулярные веса;

k — коэффициент.

2. Общее количество пара (дистиллята) составит:

$$Q = q_1 + q_2 = \frac{kP_1}{\sqrt{M_1T}} + \frac{kP_2}{\sqrt{M_2T}} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек.} \quad (II)$$

3. Молярная доля легколетучего компонента в парах составит:

$y = \frac{q_1}{q_1 + q_2}$ или, подставляя значения q_1 и q_2 из уравнений Ia и Ib, имеем

$$y = \frac{\frac{kP_1}{\sqrt{M_1T}}}{\frac{kP_1}{\sqrt{M_1T}} + \frac{kP_2}{\sqrt{M_2T}}} \quad (III)$$

Применяя закон Рауля ($P = P^0x$), где P^0 — упругость пара чистого компонента при температуре дистилляции, получаем

$$y = \frac{\frac{kP_1^0x}{\sqrt{M_1T}}}{\frac{kP_1^0x}{\sqrt{M_1T}} + \frac{kP_2^0(1-x)}{\sqrt{M_2T}}};$$

делим числитель и знаменатель данного уравнения на $\frac{kP_2^0(1-x)}{\sqrt{M_2T}}$,

$$y = \frac{\frac{(kP_1^0x)(\sqrt{M_2T})}{(\sqrt{M_1T})[kP_2^0(1-x)]}}{\frac{(kP_1^0x)(\sqrt{M_2T})}{(\sqrt{M_1T})[kP_2^0(1-x)]} + 1}.$$

В данном уравнении соотношение $\frac{P_1^0}{P_2^0} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ характеризует разделяющую способность процесса молекулярной дистилляции и называется коэффициентом разделения (α_m). Введя обозначение α_m и сократив подобные члены уравнения, получаем

$$y = \frac{\frac{\alpha_m x}{1-x}}{\frac{\alpha_m x}{1-x} + 1} = \frac{\frac{\alpha_m x}{1-x}}{\frac{\alpha_m x + 1 - x}{1-x}} = \frac{\alpha_m x}{1 + x(\alpha_m - 1)} \quad (IV)$$

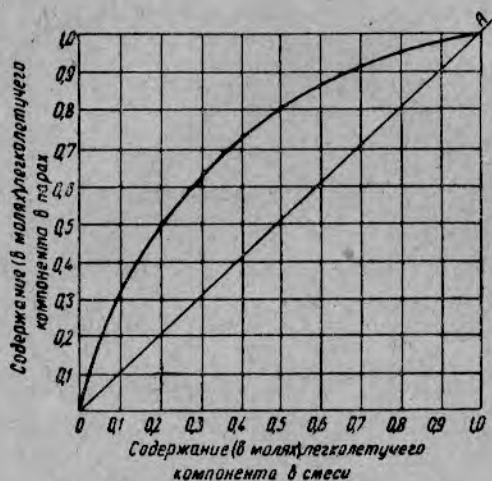


Рис. 1. Зависимость содержания легколетучего компонента в парах от содержания его в разделяемой смеси ($\alpha=4$).

Сопоставляя уравнение IV с аналогичным уравнением обычной дистилляции [3]

$$y = \frac{\alpha_1 x}{1 + x(\alpha_1 - 1)} \quad (V)$$

отметим, что данные уравнения отличаются только значениями коэффициента α_1 , который для обычной дистилляции равен $\frac{P_1^0}{P_2^0}$.

Придавая определенные значения x в уравнении IV и определяя сопряженные значения y , можно построить кривую зависимости $y=f(x)$ при условии постоянства остальных параметров (рис. 1). Из приведенного графика (рис. 1), а также из уравнения IV видно, что форма кривой зависит от значения α , которое в условиях молекулярной дистилляции на величину $\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$ выше, чем при обычной дистилляции.

При $\alpha_m = \text{const}$ кривая будет представлять собой равновесную гиперболу. При $\alpha_m = 1$ кривая совпадет с диагональю построенного прямоугольника и разделения компонентов в этих условиях не будет.

С увеличением значения α_m кривизна гиперболы растет, показывая возрастающую разность между составом жидкости и пара. Значение α_m не остается постоянным. С увеличением температуры дистилляции, а также с увеличением содержания легколетучего компонента в исходной смеси α_m уменьшается, и наоборот, с уменьшением температуры дистилляции (до оптимальной) и содержания легколетучего компонента в разделяемой смеси величина α_m будет расти. Из приведенного графика следует, что содержание легколетучего компонента в парах, кроме точек O и A , выше содержания его в исходной смеси.

Таким образом, методом однократной молекулярной дистилляции получается дистиллят, который отличается большим содержанием легколетучего компонента по сравнению с содержанием его в разделяемой смеси. Зависимость содержания легко-

летучего компонента в парах от содержания его в исходном сырье при молекулярной дистилляции исследовалась в лабораторных условиях рядом ученых [14, 15]. Для исследований брали смеси с различным содержанием легколетучих компонентов — ди-н-октилфталата и 2-этил-гексилфталата в 2-этил-гексилсебацinate, которые подвергали дистилляции по одному и тому же режиму. На основании полученных данных строили кривые. Содержание легколетучих компонентов измеряли в молях. Таким образом, был получен ряд кривых, характерных для данных температур дистилляции. По своему характеру эти кривые аналогичны кривой, изображенной на рис. 1.

В данной работе мы исследовали зависимость содержания витамина А в получаемом концентрате от содержания его в исходных жирах. Исследования проводили на лабораторной установке типа «падающей пленки» (рис. 2). При этом условно было принято, что содержание витамина А в парах равно его содержанию в дистилляте, а также, что эта смесь является двухкомпонентной (глицериды и витамин А).

В качестве исходных использовались китовые жиры с содержанием витамина А 7900, 14 500, 25 000, 36 000, 49 000 и. е. на 1 г и концентраты, с содержанием витамина А — 61 000; 77 000; 100 000; 211 000 и. е. на 1 г, полученные дистилляцией данных жиров.

Проведение опыта сводилось к следующему. Исходный жир в количестве 100 г после предварительной дегазации трехкратно разгоняли при температуре 220°C и скорости подачи его 30 г/ч. Остаточное давление в аппарате составляло $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Концентрат, полученный при разгонке, собирали в сборники и после дистилляции взвешивали. В нем определяли содержание витамина А и кислотное число. Затем установку промывали жиром в количестве 50–60 г, направляемым на следующую дистилляцию, и проводили дистилляцию этого жира по тому же технологическому режиму, как и в первом случае. Таким образом, было проведено 10 разгонок жиров с различным содержанием витамина А. Данные разгонок приведены в табл. 1.

На основании полученных экспериментальных данных построен график зависимости содержания витамина А в концентрате от содержания его в исходном жире (рис. 3). На оси абсцисс отложены значения содержания витамина А в исходном жире в и. е. на 1 г, а на оси ординат — содержание витамина А в концентрате в и. е. на 1 г.

Для наглядности графического изображения процесса редистилляции (повторной дистилляции) концентрата витамина А через точки одинаковых содержаний витамина А в исходном жире и концентрате после дистилляции построена прямая ОС, характеризующая отсутствие разделения компонентов смеси. По внешнему виду эта кривая напоминает незаконченную кривую, изображенную на рис. 1. Ввиду того что в нашем случае разгоняли жир с наибольшим содержанием витамина А—211 тыс. и. е. в 1 г, что соответствует $\sim 0,13$ моля, полученная экспериментальная кривая (рис. 3) составляет только часть теоретически рассчитанной кривой (рис. 1). На рис. 3 видно, что кривая пересечет линию ОС в точке с содержанием витамина А в исходном сырье примерно $270 \div 280$ тыс. и. е. в 1 г (т. е. около 0,16 моля).

Такое отклонение экспериментальной кривой от теоретически рассчитанной объясняется, по-видимому, качественным составом дистиллируемого жира, который представляет собой не идеальную¹ и многокомпонентную смесь с присущими ему физиче-

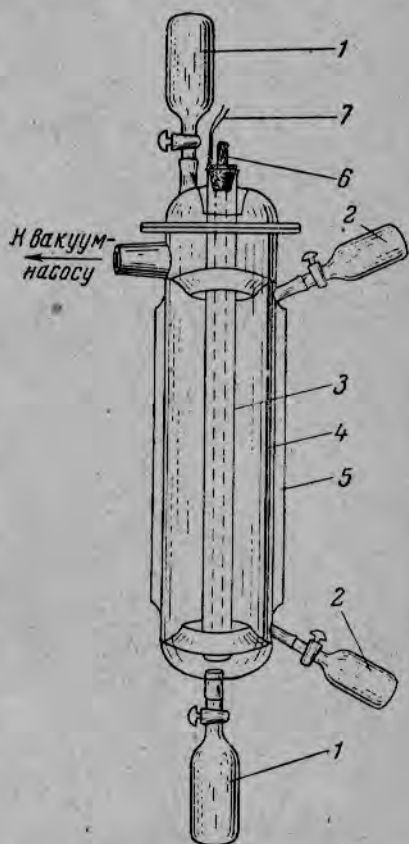


Рис. 2. Лабораторная молекулярно-дистилляционная установка типа «падающая пленка»:

1 — сборник исходного сырья и остатка после дистилляции, 2 — сборник концентрата, 3 — испаритель, 4 — конденсатор, 5 — водяная рубашка, 6 — электроподогреватель, 7 — термометр.

¹ Идеальные смеси такие, в которых компоненты близки по своей химической природе и процесс их смешения протекает без заметного изменения объема и температуры, а также без отклонения средней молекулярной теплоемкости смеси от ее аддитивной величины [3].

Исходный материал, направляемый на дистилляцию	Содержание витамина А в и. е. на 1 г		Кислотное число жира		Во сколько раз увеличи- лось содержа- ние витамина А при дистил- ляции
	до дистилляции	после дистилляции	до дистилляции	после дистилляции	
Витамин А в жире	7 900	71 000	0,5	3,1	9,0
	14 500	103 000	0,5	3,0	7,15
	25 000	133 000	0,6	3,4	5,4
	36 000	165 000	0,6	3,5	4,68
	49 000	183 000	0,6	3,3	3,74
Концентрат витамина А	61 000	205 000	2,5	10,5	3,37
	77 000	231 000	3,0	11,6	3,0
	100 000	240 000	3,2	12,5	2,4
	154 000	230 000	3,2	12,8	1,5
	211 000	260 000	4,3	15,3	1,24

скими и химическими свойствами. Несмотря на эти отклонения, зависимость содержания витамина А в концентрате после дистилляции от содержания его в исходном жире в какой-то мере подтверждается практически. На основании данной зависимо-

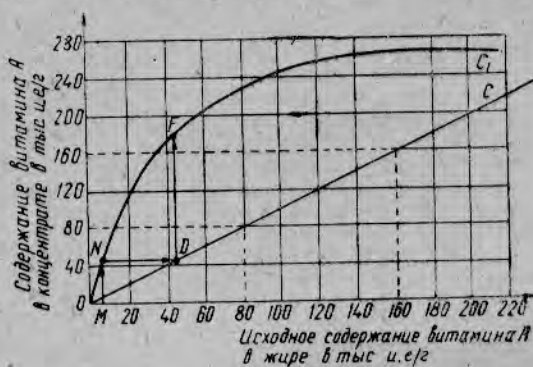


Рис. 3. Зависимость содержания витамина А в концентрате от содержания его в исходном жире.

сти может быть определено содержание витамина А в концентрате, полученном молекулярной дистилляцией из жира с известным содержанием витамина А.

Из данных табл. 1 следует, что наибольшее увеличение содержания витамина А в концентрате, получаемом дистилляцией, по сравнению с содержанием его в исходном жире наблюдается при дистилляции жиров с меньшим содержанием витамина А. Исходные жиры с большим содержанием витамина А дают меньшее увеличение содержания витамина А в концентрате. Так, при дистилляции концентратов активностью 211 тыс. и.е. витамина А на 1 г практически не происходит увеличения содержания витамина А в концентрате. Такие кривые зависимости могут быть построены для различных по природе жиров (китового, из печени минтая, трески и т. п.) и степень кривизны кривой будет характеризовать различную разделяющую способность процесса.

Большой практический и теоретический интерес представляют исследования при помощи данного графика, процесса редистилляции концентрата с целью повышения в нем содержания витамина А. Процесс однократной молекулярной дистилляции на графике изображается прямой, параллельной оси ординат, проведенной из точки М — исходного содержания витамина А до пересечения с кривой OC_1 в точке N (рис. 3). Значение ординаты в точке N будет соответствовать содержанию витамина А в концентрате, полученном молекулярной дистилляцией жира с данным исходным содержанием витамина А.

Перенесем полученное значение содержания витамина А в концентрате на ось абсцисс (ось исходного содержания витамина А), для чего из точки N проведем прямую параллельную оси абсцисс до пересечения с прямой OC в точке D, абсцисса которой будет соответствовать содержанию витамина А в полученном концентрате.

Процесс вторичной молекулярной дистилляции полученного концентрата будет также изображаться прямой, проведенной из точки D параллельно оси ординат до

пересечения с кривой OC_1 в точке F . Ордината данной точки есть содержание концентрата витамина А, полученного редистилляцией первичного концентрата. Из данного графика видно, например, что получение концентрата витамина А с содержанием 170—180 тыс. и.е. на 1 г обеспечивается дистилляцией исходного жира с содержанием витамина А 5 тыс. и.е. на 1 г и последующей редистилляцией полученного при этом первичного концентрата. Дальнейшая редистилляция концентрата является нецелесообразной, так как увеличение содержания витамина А в концентрате после этого практически незначительно.

Кратность увеличения содержания витамина А в общей сложности составляет 34—36 раз, т. е. в 5—6 раз выше, чем при однократной молекулярной дистилляции.

На основании полученных и представленных в табл. 1 данных можно отметить, что для получения методом редистилляции концентрата витамина А с кислотным числом, не превышающим 8,0 и другими качественными показателями согласно стандарту необходимо проводить предварительное улучшение качества первичного концентрата.

В практической работе представляет большой интерес определение количества витамина А в концентрате при дистилляции в зависимости от содержания его в исходном жире в пределах температур молекулярной дистилляции. Эта зависимость неоднократно исследовалась как советскими, так и зарубежными учеными [4, 12, 13] и была нами проверена в интервале температур дистилляции 110—300°С на лабораторной установке типа «падающая пленка» (рис. 2).

Проведение опыта сводилось к следующему. Китовый жир в количестве 100 г с содержанием витамина А 9400 и. е. на 1 г, полученный методом мягкого щелочного гидролиза печени финвала, подвергали разгонке тоекратно при температуре дистилляции 110°С, остаточном давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и скорости подачи жира 30 г/ч. Концентрат витамина А, полученный после дистилляции, и жир-остаток взвешивали и в них определяли содержание витамина А и кислотное число. Затем такое же количество этого жира разгоняли при тех же технологических параметрах, но при температуре 130°С. В концентрате и остатке после дистилляции определяли те же показатели.

Таким образом, было проведено 10 разгонки жира при различных температурах молекулярной дистилляции.

Зависимость содержания витамина А в концентрате и жире-остатке от температуры молекулярной дистилляции показана в табл. 2.

Таблица 2

Температура дистилляции в °С	Концентрат			Выход витамина А в %	Жир-остаток		
	содержание витамина А в и. е. на 1 г	вес в г	кислотное число		содержание витамина А в и. е. на 1 г	вес в г	кислотное число
110	14 500	1,2	4,7	1,85	9300	98,6	0,56
130	27 000	1,7	5,0	4,88	8800	98,0	0,53
150	25 500	2,8	4,9	7,60	8500	97,0	0,48
170	37 000	3,8	3,3	14,95	8000	96,6	0,48
200	68 000	9,5	3,6	68,70	3000	90,0	0,30
220	82 000	10,0	3,4	87,30	1100	89,4	0,30
240	66 000	15,2	3,1	106,2	1000	84,5	0,30
250	34 000	30,0	2,3	108,5	1000	69,1	0,30
270	21 500	45,1	1,6	103,2	800	54,0	0,40

Примечание. При температуре 300°С происходит полная дистилляция исходного жира. Содержание витамина А в дистилляте составляет 7300 и. е. на 1 г; кислотное число 1,3. Выход витамина А в дистилляте равен 77,7%.

На основании полученных экспериментальных данных, построен график (рис. 4), где на оси ординат отложены значения содержания витамина А в концентрате и жире-остатке в и. е. на 1 г, а на оси абсцисс температура молекулярной дистилляции в °С.

Применим для данного случая следующий метод анализа [3].

Исходные данные:

W_1 ; W_2 — начальное и конечное количество разделяемой смеси-жира;

x_1 ; x_2 — начальное и конечное содержание легколетучего компонента (витамина А) в жире в и. е. на 1 г;

t_1 ; t_2 — начальная и конечная температура молекулярной дистилляции в °С;

y_2 — содержание легколетучего компонента в парах (дистилляте) в и. е. на 1 г.

Суммарное количество легколетучего компонента, содержащееся в жидкой и паровой фазах, постоянно.

Напишем уравнение материального баланса

$$W_1 x_1 = W_2 x_2 + (W_1 - W_2) y_2,$$

откуда

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{y_2 - x_2}{y_2 - x_1} \quad [\text{a}]; \quad \frac{W_1 - W_2}{W_2} = \frac{x_1 - x_2}{y_2 - x_1} \quad [\text{б}]; \quad \text{или} \quad \frac{W_1 - W_2}{W_1} = \frac{x_1 - x_2}{y_2 - x_2} \quad [\text{в}]. \quad (\text{VI})$$

Обращаясь к рис. 4, заметим, что x_1-x_2 ; y_2-x_2 ; y_2-x_1 выражаются соответственно отрезками ab ; ac ; bc . Из соотношения [6] следует, что количество испарившейся жидкости пропорционально отрезку ab , а количество оставшейся после испарения жидкости пропорционально отрезку bc . Из приведенных данных (рис. 4) видно,

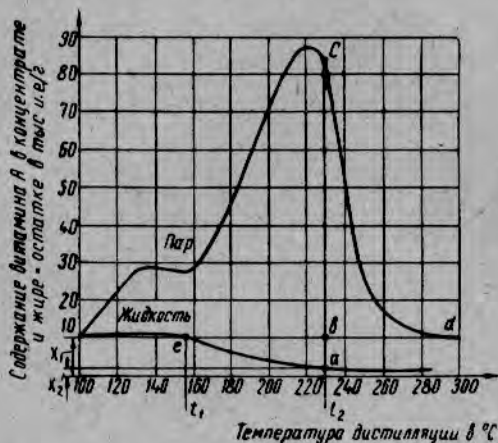


Рис. 4. Зависимость содержания витамина А в концентрате и остатке жира от температуры дистилляции.

что с повышением температуры молекулярной дистилляции выше 220°C отрезок ab возрастает, а отрезок bc уменьшается, т. е. количество пара увеличивается, а количество разделяемой жидкости уменьшается.

При этом происходит и уменьшение содержания легколетучего компонента в парах и жидкости. При повышении температуры молекулярной дистилляции до 300°С (на рис. 4 точка *d*) жидкость полностью испаряется и разделения исходной смеси в этом случае не будет.

Чтобы обеспечить максимальное увеличение содержания легколетучего компонента в парах, необходимо проводить молекулярную дистилляцию при более низкой температуре, хотя при этом и уменьшается количество дистиллята. Оптимальной температурой молекулярной дистилляции для витамина А, по нашим данным, является температура 220°С. Из полученных данных следует, что при повышении температуры дистилляции выход витамина А увеличивается. При температуре 250°С выход витамина А в концентрате составляет 108%. Причина этого явления пока не ясна. При температуре порядка 300°С наблюдается снижение выхода витамина А и повышение кислотного числа, что вызывается, по-видимому, распадом жира и витамина А при этой температуре.

ВЫВОДЫ

1. Несмотря на принципиальное отличие процесса молекулярной дистилляции от обычной дистилляции, они имеют общие закономерности: зависимость содержания легколетучего компонента в парах от содержания его в разделяемой смеси, изменение коэффициента разделения (α) в зависимости от температуры дистилляции и содержания легколетучего компонента — витамина А — в исходном сырье.

2. Применение аналитических методов исследования процесса молекулярной дистилляции расширяет возможности в изучении и практическом освоении этого процесса.

3. На основании теоретических, а также экспериментальных данных подтверждается возможность получения концентрата с высоким содержанием витамина А из жира, содержащего в 1 г 5 тыс. и. е. витамина, методом дистилляции с последующей редистилляцией полученного первичного концентрата.

4. Установленная зависимость содержания витамина А в концентрате от температуры дистилляции позволяет определить оптимальную температуру дистилляции жира при разработке технологических параметров производственного процесса.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бурнашева С. А., Геккер И. Е. и Мухина В. И. Термическое превращение китола в условиях молекулярной дистилляции. «Рыбное хозяйство», 1958, № 1.
2. Гельперин Н. И. Дистилляция и ректификация. Госхимиздат, 1947.
3. Давыдова Ю. С., Лагунов Л. Л. и Максимов С. И. Получение концентрата витамина А молекулярно-дистилляционным способом. Труды ВНИРО. Т. XXXV. Пищепромиздат, 1958.
4. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Госхимиздат, 1950.
5. Коган М. И. Промышленное производство концентратов витамина А методом молекулярной дистилляции. Технология и применение витамина А и каротина. Пищепромиздат, 1956.
6. Коган М. И. Получение концентратов витамина А путем молекулярной дистилляции рыбьих жиров. Труды ВНИВИ. Пищепромиздат, 1947.
7. Лагунов Л. Л. Получение жиров водных животных с высоким содержанием витаминов. Пищепромиздат, 1950.
8. Максимов С. И. Исследования основных параметров процесса молекулярной дистилляции витамина А из жиров морских животных на батарейной установке. Сб. научных работ молодых специалистов. Изд. журнала «Рыбное хозяйство», 1960.
9. Матрозов В. И. Аппаратура для молекулярной дистилляции. Машгиз, 1954.
10. Перри Д. Перегонка в глубоком вакууме. Перегонка. Изд. ИЛ, 1954.
11. Тейлор Д. Молекулярная колонна с падающей пленкой. Дистилляция и ректификация. Сб. 1. Изд.-во ИЛ, 1949.
12. Хикман К. Промышленная молекулярная дистилляция, Дистилляция и ректификация. Сб. 1. Изд.-во ИЛ, 1949.
13. Шипалов М. С. Получение концентратов витамина А из жиров внутренностей рыб методом молекулярной дистилляции. «Рыбное хозяйство», 1949, № 6.
14. Trevoу D. J. Projective and equilibrium vapor—liquid relationships for two binary systems over an extended range. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 44, 1952, No 8.
15. Hickman K. C. D. and Trevoу D. J. Studies in high vacuum evaporation. The falling—stream tensimeter. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 44, 1952, No 8.

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ВИТАМИНА А В ПЕЧЕНИ КИТОВ

Инженер-технолог Н. И. ЕГОРОВА

Облучение γ -лучами пищевых продуктов дозой около 2 млн. р обеспечивает стерильность продуктов; ферменты при этом не разрушаются. Многочисленными экспериментами как на мышечных тканях мяса и рыбы, так и на чистых препаратах установлено, что для инактивации ферментов требуются дозы облучения, превышающие стерилизующие в 10—20 раз.

Наши исследования проводились с целью выяснения влияния стерилизующих доз облучения γ -лучами на сохранность витамина А в печени финвала и кашалота.

При всем многообразии проводимых за последние годы исследований по облучению различных продуктов γ -лучами, вопросу о возможном разрушении жирорастворимых витаминов и родственных им соединений уделялось сравнительно мало внимания.

При облучении жирорастворимые витамины разрушаются значительно меньше, чем водорастворимые, а относительно последних известно, что во многих пищевых продуктах степень их разрушения незначительна [5].

Хеннан [5] указывает, что при облучении γ -лучами от Co^{60} при комнатной температуре (15—18°С) молока (доза облучения 480 000 р) разрушалось 70% витамина А, 40% каротина и 61% токоферола. Такое разрушение жирорастворимых витаминов не типично для пищевых продуктов, так как в молоке по сравнению с другими продуктами содержится очень много воды.

Под влиянием γ -лучей возникают активные молекулы воды и продукты ее распада, которые наряду с прямой радиацией оказывают разрушающее действие на витамины [5, 7].

При облучении человека жирорастворимые витамины, находящиеся в крови, разрушаются меньше благодаря защитному действию токоферолов, которые под влиянием γ -лучей разрушаются и предохраняют от разрушения витамин А и каротин [5, 9].

В ряде работ [6, 8, 10, 11] высказывается мнение, что при термической обработке витамин А разрушается в большей степени, чем в результате облучения. Так, при тепловой обработке разрушается 20% витамина А, а при γ -облучении — от 8 до 29% [3].

Некоторые авторы указывают, что при замораживании продуктов до низких температур большинство водорастворимых витаминов в них сохраняется, но токоферолы и другие жирорастворимые витамины иногда при замораживании разрушаются в большей степени [5, 12].

В наших исследованиях в качестве исходного витаминсодержащего сырья использовали печень антарктических китов: финвала и кашалота.

Печень финвала была заготовлена в марте 1959 г. на китобойной базе «Слава». В процессе работы ее разрезали на куски (весом 300—500 г) и замораживали при -8°C . Затем куски завертывали в пергамент, укладывали в металлический бидон и пересыпали опилками слоем 4—5 см. В такой упаковке печень хранили при -8°C до возвращения китобойной базы в Одессу, откуда печень была доставлена (самолетом) в Москву и помещена в холодильник, где хранили ее при -30°C около года.

Для исследования на содержание витамина А периодически отбирали по два-три куска печени. Результаты исследований печени финвала приведены в табл. 1.

Таблица 1

Продолжительность хранения печени в сутках	Содержание витамина А в н. е. на 1 г печени	Содержание в печени в %				Кислотное число жира печени
		влаги	жира	общего азота	экстрактивного азота в % к общему	
Начало опыта	1500	71,4	6,3	—	—	—
53	1500	71,3	6,1	—	—	—
177	1650	72,3	4,5	2,62	9,9	11,6
192	1890	70,4	5,4	2,84	10,5	—
207	1740	68,2	6,9	2,99	10,3	—
221	1840	72,7	6,7	2,48	11,7	18,6
245	1700	69,0	5,3	2,72	12,1	19,8

Из табл. 1 видно, что содержание витамина А в разных кусках печени не одинаково, но разрушения его в процессе хранения печени при температуре -30°C практически не наблюдается.

Количество экстрактивного азота и кислотное число жира в процессе хранения печени увеличивалось, что свидетельствует о неполном прекращении в печени биохимических процессов при температуре -30°C .

Содержание влаги в печени практически не изменялось, так как она хранилась в металлическом, герметически закрытом бидоне. Количество жира в отдельных кусках также было примерно одинаковым.

Печень кашалота была заготовлена в марте 1960 г. на китобойной базе «Советская Украина» и заморожена при минус $30-40^{\circ}\text{C}$, после чего ее хранили при -20°C в виде блоков весом 40 кг, упакованных в крафтмешки. Из района промысла печень была доставлена в Одессу на рефрижераторе (температура хранения -20°C) в начале мая 1960 г., а неделю спустя — в Москву в рефрижераторном вагоне (при температуре -10°C); далее печень хранили в холодильнике при -30°C .

Химический состав мороженой печени кашалота и содержание в ней витамина А во время хранения при -30°C приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что содержание витамина А в отдельных кусках не одинаково, что можно объяснить неравномерным его распределением в печени. В то же время наблюдается по мере хранения печени увеличение содержания витамина А и экстрактивного азота, а также повышение кислотного числа жира. Содержание влаги в печени практически не изменялось, так как печень хранили в герметически закрытой таре.

Обработку проб для определения содержания витамина А в печени проводили стандартным методом.

Витамин А определяли в неомыляемой части исследуемой пробы на спектрофотометре Бекмана. Метод спектрофотометрии основан на прямой зависимости между

Таблица 2

Продолжи- тельность хранения печени в сутках	Содержание витамина А в и. е. на 1 г печени	Содержание в печени в %				Кислотное число жира печени
		влаги	жира	общего азота	экстрактивно- го азота в % к общему	
Начало опыта	—	75,6	3,0	2,24	3,4	13,4
26	2220	75,1	—	2,82	6,6	15,3
41	2320	76,3	2,7	2,84	6,9	16,7
129	2740	—	—	2,88	7,7	19,2
152	2800	—	—	3,27	—	—
177	3000	75,0	3,1	3,21	—	—
181	3110	—	—	3,45	—	19,8

спектрами поглощения веществ, содержащих витамин А, и их биологической активностью [2]. Он основан на определении оптической плотности (D) исследуемого вещества при определенной длине волны (λ). Оптическая плотность (D) представляет собой интенсивность поглощения (абсорбции) света молекулами (в данном случае молекулами витамина А), находящимися на пути светового потока определенного участка спектра.

При определении содержания витамина А пользуются ультрафиолетовой областью, т. е. участком спектра с длиной волны 18 $m\mu$ —400 $m\mu$.

По закону Ламберта, если I_0 —интенсивность света с длиной волны λ , падающего на однородную поглощающую среду с толщиной слоя l , а I —интенсивность проходящего света, то $\lg \frac{I_0}{I} = D \cdot (1)$.

По закону Бера, поглощение пропорционально числу молекул вещества, находящихся на пути светового потока $I = I_0 \cdot 10^{-E \cdot c \cdot l} (2)$,

где: c —молярная концентрация поглощающего вещества;

l —толщина поглощающего слоя в см;

E —коэффициент молярной экстинкции.

Уравнение (2) можно иначе написать так:

$$E \cdot c \cdot l = \lg \frac{I_0}{I} = D; \quad E \cdot c \cdot l = D, \text{ откуда } E = \frac{D}{c \cdot l}.$$

Полоса поглощения характеризуется величинами λ (длина волны в $m\mu$) и $E_{\max}$ (коэффициент молярной экстинкции при этой длине волны). Выражение $E_{\max}$ используется как способ описания результатов измерения. Для спектров поглощения естественных продуктов (в том числе и для витамина А) пользуются удельной экстинкцией $E_{1\%}^{1\text{см}}$, в этом случае c выражает процентное содержание вещества в растворе.

Преимущество спектрофотометрического метода по сравнению с биологическим методом определения витамина А заключается в том, что он позволяет отличить витамин А от его провитаминов; он более прост и для выполнения его требуется меньше времени. По сравнению с колориметрическим методом спектрофотометрический метод определения более надежен и объективен.

Данные, полученные при анализе спектров поглощения, изображают в виде графика функций $E(\lambda)$. Для каждого вещества характерен максимум абсорбции в определенном участке спектра. Чистый кристаллический витамин А, растворенный в хлороформе, имеет максимум поглощения при 333 $m\mu$.

При исследовании жира печени финвала установлено, что максимум абсорбции ($E_{\max}$) находится при 330—333 $m\mu$, тогда как у жира печени кашалота—при 316—320 $m\mu$. Объясняется это тем, что в неомыляемой части жира печени кашалота, кроме витамина А, содержится также провитамин витамина А—китол, который имеет максимум поглощения при 290 $m\mu$.

Содержание витамина А в и. е. на 1 г печени вычисляли по формуле

$$\frac{D \cdot V \cdot 20}{a},$$

где: D —оптическая плотность (при 333 $m\mu$ для жира печени финвала и при 320 $m\mu$ для жира печени кашалота), определенная на спектрофотометре;

V —объем хлороформа, взятый для разведения;

a —навеска печени;

20—постоянный коэффициент.

Содержание в печени влаги, жира, общего и экстрактивного азота, кислотное число жира определяли стандартными методами.

Для проведения отдельных опытов печень финвала и кашалота измельчали в мясорубке, фарш тщательно перемешивали, отбирали среднюю пробу и помещали в стеклянные пробирки емкостью 50—60 г, заполняя их на $\frac{3}{4}$ объема. Пробирки закрывали резиновыми пробками без предварительного удаления воздуха и подвергали облучению γ -лучами дозой $\sim 1,2$ млн. р в течение 40—42 ч при комнатной температуре. Доза в 1,2 млн. р оказалась стерилизующей, что было установлено при бактериальном анализе и длительном хранении облученных образцов при температуре 20° С.

Кроме установления величины стерилизующей дозы облучения, необходимо было выяснить, как изменяется витамин А под влиянием облучения и при хранении облученной печени. По хранению печени финвала, облученной примерно одной и той же дозой $\sim 1,2$ млн. р, проведено 4 опыта.

Хранили печень финвала при температурах: 38°, 20°, 0° и —30° С.

Результаты исследования представлены в табл. 3. Как видно из этих данных, в печени финвала, облученной дозой $\sim 1,2$ млн. р (наибольшей в этом случае была доза 1212 тыс. р) и хранившейся 3 суток при 38° С, потери витамина А при облучении были наибольшие (17,5%). При хранении облученной печени до 5 суток наблюдалось дальнейшее разрушение витамина А — за двое суток величина разрушения составляла 7% от начального содержания его в печени. В контрольных образцах печени процесс разрушения витамина А за этот же период протекал менее интенсивно и составил 2,1% от начального содержания его в печени.

Опыты по облучению и последующему хранению печени финвала при температуре 20°, 0° и —30° С (табл. 3) показали, что за 42 ч γ -облучения печени дозой 1136—1186 тыс. р разрушается 5,6—9,3% витамина А от начального его содержания, т. е. в среднем 7,8%. В контрольных образцах печени, хранившихся 42 ч при 20° С, разрушение витамина А составляло в среднем 3,3%.

При последующем хранении облученной печени, а также контрольных образцов наблюдалось дальнейшее разрушение витамина А.

Температура хранения также влияет на сохранность витамина А, что видно из данных, полученных при хранении облученных и контрольных образцов печени финвала при температурах 20°, 0° и —30° С.

Для характеристики состояния печеночной массы в процессе облучения и при последующем хранении определяли кислотное число жира и экстрактивный азот печени. Из полученных данных видно, что в контрольном образце за период облучения происходит более значительные изменения, чем в облученном, и при дальнейшем хранении такое соотношение постоянно сохраняется. Эти данные свидетельствуют о том, что γ -облучение несколько задерживает развитие биохимических процессов в печени, что распространяется также и на период хранения облученной печени.

Органолептическая оценка печени показала, что цвет печени при облучении не менялся, в контрольном образце за этот же период цвет печени становился светлее.

После облучения печень приобретает посторонний, слабовыраженный запах.

Как в облученных, так и в необлученных образцах печени при хранении не прекращаются ферментативные процессы, что приводит к изменению консистенции. Контрольные, не облученные образцы печени портятся значительно быстрее, чем облученные; интенсивность порчи как в том, так и в другом случае находится в прямой зависимости от температуры хранения. Цвет печени при хранении становится темнее.

Печень кашалота, так же как и печень финвала, подвергали облучению в пробирках дозой $\sim 1,2$ млн. р; после облучения ее хранили при 20° и 0° С.

Результаты опытов по хранению печени кашалота представлены в табл. 4.

При облучении печени кашалота дозой 1,2 млн. р наблюдалось разрушение витамина А, достигавшее 6,9—17,6%.

Такие колебания величин разрушения витамина А при облучении печени кашалота почти одинаковой дозой ($\sim 1,2$ млн. р) можно объяснить в какой-то мере, наличием в печени провитамина А — китола, изменения которого в процессе облучения не изучены.

За период облучения в контрольном образце содержание витамина А увеличивается в среднем на 11% (11,2—10,3%). Это явление тоже обусловлено наличием в печени кашалота китола. Как указывалось выше, при облучении в аналогичных условиях печени финвала (где китол не обнаружен) наблюдается некоторое снижение содержания витамина А (см. табл. 3). Таким образом, влияние облучения на печень кашалота проявляется в том, что витамин А в ней частично разрушается ($\sim 12\%$), а в необлученных (контрольных) образцах содержание витамина А за этот период увеличивается ($\sim 11\%$). В контрольных образцах печени при хранении наблюдается постепенное увеличение содержания витамина А. Характер этого процесса в образцах, хранившихся при 20° С и при 0° С, примерно одинаков.

При хранении облученной печени при температуре 20° С также отмечается постепенное увеличение содержания витамина А.

Однако в облученном образце увеличение содержания витамина А происходит значительно медленнее, чем в контрольном.

Продолжи- тельность хранения печени финнала в сутках	Содержание витамина А в и. е. на 1 г печени		Потери витамина А в % в печени		Содержание в печени в %						Кислотное число жира печени		Органолептические показатели печени	
	облучен- ной	необлучен- ной	облучен- ной	необлучен- ной	влаги	жира	общего азота		экстрактивного азота в % к общему азоту		облучен- ной	необлучен- ной	облученной	необлученной
							облучен- ной	необлучен- ной	облучен- ной	необлучен- ной				

Температура хранения 38°C

Начало опыта 3*	— 1560	1890 1840	— 17,5	— 2,8	70,4 —	5,4 —	2,42 2,84	2,42 —	10,5 16,0	10,5 —	— —	— —	Печень свежая без постороннего запаха Незначительный запах вареной печени; цвет не- сколько бледнее, чем у исходной	
5	1430	1800	24,5	4,9	—	—	3,46	3,06	37,0	41,6	—	—	Посторонний запах; в печени началось брожение	
													Без видимых изменений	
													Запах гнилостный; кон- систенция печени рыхлая	

Температура хранения 20°C

Начало опыта	—	1740	—	—	68,0	6,9	2,99	2,99	10,3	10,3	—	—	Свежая печень	
2	1640	1690	5,6	3,0	—	—	3,35	2,85	17,4	21,9	—	—	Цвет печени нормальный, запах вареной печени. Консистенция рыхлая	Первые признаки порчи цвет бледнее, чем в начале опыта
4	1610	1680	7,2	3,5	—	—	2,82	2,81	19,5	38,6	—	—	Цвет печени нормальный, сверху несколько серее	На поверхности печени плесень
6	1430	—	17,4	—	—	—	2,77	—	21,2	—	—	—	Запах и консистенция печени прежние	—
12	1420	—	18,3	—	—	—	2,81	—	28,8	—	—	—	Запах сырости, отделилась кровянистая жидкость	—
24	1410	1430	18,7	17,7	—	—	—	—	—	—	—	—	Внешний вид образца печени хороший, верхний слой серый; отделившийся сок бурого цвета	Печень испортилась, консистенция разжиженная, цвет зеленоватый

Продолжительность хранения печени финвала в сутках	Содержание витамина А в и. е. на 1 г печени		Потери витамина А в % в печени		Содержание в печени в %						Кислотное число жира печени		Органолептические показатели печени	
	облучен-ной	необлучен-ной	облучен-ной	необлучен-ной	влаги	жира	общего азота		экстрактивного азота в % к общему азоту		облучен-ной	необлучен-ной	облученной	необлученной
							облучен-ной	необлучен-ной	облучен-ной	необлучен-ной				
46	1360	—	21,7	—	—	—	2,82	2,83	59,7	76,5	—	—	—	Печень испортилась, кровь черного цвета
122	1350	—	22,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
198	1250	—	28,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Верхний слой зеленова- того цвета, но плесени нет; запах печени свежий, цвет светлее, чем в нача- ле опыта	

Температура хранения 0°C

Начало опыта	—		—	—	70,5	6,7	2,48	2,48	11,7	11,7	18,6	18,6	Печень совершенно свежая	
	1680	1836 1770	8,5	3,5	—	—	2,85	2,70	17,1	23,7	21,3	27,1	Цвет такой же, как в начале опыта; запах варен- ной печени	Цвет печени светлее, чем у облученной; первые признаки порчи
11	1586	—	13,6	—	—	—	2,62	—	18,2	—	21,2	—	Цвет и консистенция первоначальные	—
51	1420	1480	22,4	19,3	—	—	2,79	2,82	36,7	42,3	24,2	—	Запах свежей печени, цвет прежний	Цвет светлее, чем первоначальный, отделилась жидкость, запах печени гнилостный
131	1020	1250	36,0	28,9	—	—	—	—	—	33,4	33,4	46,9	Запах и цвет прежние	Цвет изменился незначи- тельно, запах гнилост- ный
177	1100	—	31,3	—	—	—	—	—	—	—	38,9	—	Запах и цвет первоначальный, консистенция мазеобразная	—

Продолжительность хранения печени финвала в сутках	Содержание витамина А в и. е. на 1 г печени		Потери витамина А в % в печени		Содержание в печени в %						Кислотное число жира печени		Органолептические показатели печени	
					влаги		жира		экстрактивного азота в % к общему азоту					
	облучен-ной	необлучен-ной	облучен-ной	необлучен-ной			облучен-ной	необлучен-ной	облучен-ной	необлучен-ной	облучен-ной	необлучен-ной	облученной	необлученной

Температура хранения —30°C

Начало опыта	—	1700	—	—	69,0	5,3	2,72	—	12,1	12,1	19,8	19,8	Печень совершенно свежая			
2	1540	1640	9,3	3,4	—	—	2,96	2,94	18,4	25,1	21,9	25,4	Цвет печени первоначальный	Цвет печени несколько светлее первоначального		
37	1430	1700	16,0	—	—	—	—	—	—	—	24,1	24,4	Запах свежей печени, цвет не изменился	Цвет светлее, часть жидкости отделилась		
58	1430	—	15,9	—	—	—	2,72	2,79	24,4	28,4	24,9	31,2	Наличие постороннего запаха, но не запаха порчи, цвет первоначальный	Цвет с зеленоватым оттенком, консистенция печени слабее, чем в начале опыта		
118	1420	1570	16,6	7,5	—	—	—	—	—	—	—	—	Консистенция несколько слабее, запах и цвет прежние	—		
194	1430	1490	15,9	12,2	—	—	2,91	2,79	26,0	32,0	39,6	46,1	Внешний вид печени не изменился	—		
231	1320	1500	22,5	11,7	—	—	2,97	2,75	27,3	34,2	—	—	Цвет печени несколько темнее, чем в начале опыта. Консистенция прежняя, запах посторонний	Появился зеленоватый оттенок на поверхности печени; цвет темнее, чем у образца облученной печени, консистенция слабее		

* Длительность облучения печени 42 ч.

Продолжи- тельность хранения печени кашалота в сутках	Содержание витамина А в и. е. на 1 г печени		Изменения содержания витамина А в печени к на- чальному со- держанию в %		Содержание в печени в %						Кислотное число жира печени		Органолептические показатели печени				
	облу- ченной	необлу- ченной	облу- ченной	необлу- ченной	влаги	жира	общего азота в печени		экстрактивно- го азота в % от общего азота в печени		облу- ченной	необлу- ченной	облу- ченной	необлу- ченной	облученной	необлученной	
							облу- ченной	необлу- ченной	облу- ченной	необлу- ченной							
Температура хранения 20° С																	
Начало опыта	—	2320	—	—	16,5	3,0	2,84	2,84	6,9	6,9	16,7	16,7	Печень свежая				
2	2160	2620	-6,9	+11,2	—	—	2,83	2,86	15,5	26,4	21,5	25,0	Запах и консистенция печени преж- ние				Консистенция более жидкая; отделилась кровь
11	2720	2960	+17,1	+27,4	—	—	—	—	—	—	—	29,3	Консистенция слабее, цвет темнее первоначального, появился дополни- тельный запах				—
26	2640	2800	+13,7	+20,4	—	—	3,04	2,9	37,1	53,8	31,3	38,7	Цвет печени темнее, чем в начале опыта, слабый запах NH ₃				Печень испорти- лась
39	2840	—	+22,4	—	—	—	—	—	—	—	50,6	—	Цвет печени первоначальный, отде- лилась жидкость				—
67	3230	—	+39,2	—	—	—	2,88	—	48,2	—	—	—	Разжижение печени происходит без вспучивания				—
122	3900	—	+68,2	—	—	—	2,91	—	54,3	—	—	—	Слабый запах NH ₃ , консистенция мазеобразная, цвет темнее первоначального				—

Продолжи- тельность хранения печени кашалота в сутках	Содержание витамина А в и. с. на 1 г печени		Изменения содержания витамина А в печени к на- чальному со- держанию в %		Содержание в печени в %						Кислотное число жира печени		Органолептические показатели печени	
					влаги	жира	общего азота в печени		экстрактивно- го азота в % от общего азота в печени					
	облу- ченной	необлу- ченной	облу- ченной	необлу- ченной			облу- ченной	необлу- ченной	облу- ченной	необлу- ченной	облученной	необлученной		

Температура хранения 0° С

Начало опыта	—	2220	—	—	75,0	3,0	2,82	2,82	6,6	6,6	15,3	15,3	Печень свежая	
2	1830	2450	-17,6	+10,3	—	—	2,39	2,65	11,9	27,1	18,5	21,1	Цвет печени не изменился	—
6	2170	2600	-2,3	+17,2	—	—	2,68	2,49	21,6	34,6	21,25	25,4	Запах свежей печени	Признаки порчи, выделилась жид- кость
27	1710	2830	-21,3	+27,5	—	—	—	—	—	—	—	—	Запах натуральный, цвет темнее первоначального	Консистенция плотная, запах по- сторонний
33	1870	3140	-15,6	+41,6	—	—	2,48	2,35	26,9	42,2	27,8	39,7	Консистенция прежняя, сверху об- разовалась корочка, печень незначи- тельно потемнела	Признаки порчи
42	1780	—	-19,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Небольшой запах аммиака, цвет печени темный	—
65	2350	—	+5,7	—	—	—	2,82	—	48,6	—	40,0	—	Цвет печени значительно темнее первоначального	—
103	2540	—	+14,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Небольшой запах аммиака, конси- стенция более жидкая, цвет печени темнее, чем в начале опыта	—

При хранении облученной печени при 0° С в течение 40 суток практически изменений содержания витамина А по сравнению с содержанием его в облученном образце до хранения не наблюдалось. При дальнейшем хранении отмечается увеличение содержания витамина А и на 103-и сутки хранения оно составляет 14,3%.

Таким образом, при хранении облученной печени кашалота на каком-то этапе наблюдается рост содержания витамина А в ней. Интенсивность этого роста находится в прямой зависимости от температуры хранения облученной печени.

При сравнении результатов, полученных при хранении облученной и необлученной печени финвала и кашалота, видно, что в печени финвала содержание витамина А уменьшается, а в печени кашалота — увеличивается. На основании того, что в печени кашалота, кроме витамина А, содержится китол, а в печени финвала его нет, можно предположить, что увеличение содержания витамина А в печени кашалота при хранении происходит при участии китола.

Для более полной характеристики состояния печени кашалота при облучении и при последующем хранении ее, периодически проводили определения в ней кислотного числа жира и экстрактивного азота. Полученные данные свидетельствуют о том, что в контрольном образце за период облучения эти показатели изменяются значительно больше, чем в облученных.

При хранении в контрольных образцах наблюдается дальнейшее увеличение кислотного числа жира и экстрактивного азота значительно быстрее, чем в облученных образцах. На основании изложенного можно заключить, что процесс облучения задерживает до некоторой степени порчу печени.

Процесс облучения не приводит к изменению цвета, запаха, консистенции печени. При хранении свойства облученной печени изменяются: окраска переходит из темно-красной в бурую, жидкость отделяется от плотной части печени, консистенция слабеет, появляется некоторый специфический запах. После 26 суток хранения при температуре 20° С и 42 суток — при 0° С при вскрытии пробирок ощущается запах NH₃, который сразу улетучивается и печень после этого не имеет неприятного запаха.

В контрольных образцах печени ферментативный процесс сочетается с микробиологическим, что приводит к сравнительно быстрой порче печени.

Кроме указанной выше дозы (около 1,2 млн. р), печень кашалота облучали также следующими дозами γ-лучей: 0,6; 0,9; 1,5; 2,0 млн. р. Из них дозы в 1,5 и 2,0 млн. р. оказались стерилизующими.

В этом случае для облучения использовали другой источник γ-лучей, обладающий меньшей мощностью, при применении которого для получения дозы в 2,0 млн. р. требуется выдерживать образцы около 5 суток. Облучение, как и в первом случае, проводили при комнатной температуре. Печень кашалота обычным способом размельчали, готовили среднюю пробу, которую затем помещали в стеклянные банки емко-

Таблица 5

Доза облучения печени кашалота в млн. р	Продолжительность хранения печени в сутках	Содержание витамина А в и. е. на 1 г в печени		Изменение содержания витамина А в печени в %			Кислотное число жира печени		Содержание экстрактивного азота в % от общего азота в печени		Содержание общего азота в печени в %	
		необлученной	облученной	от начального содержания		от содержания витамина А после облучения	необлученной	облученной	облученной	необлученной	облученной	необлученной
				необлученной	облученной							
Начало опыта	0	3110	—	—	—	—	19,0	19,0	16,1	16,1	3,31	3,31
0,6	5	3360	2960	+ 7,4	— 4,8	—	44,4	37,0	21,3	27,8	3,28	3,45
	7	3750	—	+20,5	—	—	—	—	—	37,7	—	3,68
	24	—	3620	—	+16,4	+22,4	—	—	—	—	—	—
0,9	6	—	2900	—	— 6,8	—	—	31,6	18,5	—	3,76	—
	12	—	3040	—	— 2,4	+ 4,8	—	—	—	—	—	—
	21	—	3060	—	— 1,6	+ 5,5	—	52,4	40,2	—	3,78	—
	31	—	3060	—	— 1,6	+ 5,5	—	—	—	—	—	—
1,5	7	3750	2890	20,5	— 7,3	—	—	27,9	17,1	—	3,36	—
2,0	6	—	2760	—	—11,4	—	—	25,0	16,6	—	3,43	—
	21	—	2960	—	— 5,3	+ 7,2	—	28,8	27,8	—	3,50	—
	31	—	2910	—	— 6,5	+ 5,4	—	—	—	—	—	—

Примечание. Содержание в печени влаги 76,0%, жира 3,1%

стью 500 г, заполняемые до половины объема сосуда. Банки закатывали без вакуума.

Результаты исследования печени кашалота, облученной дозами 0,6; 0,9; 1,5; 2,0 млн. *p* и хранившейся при температуре 20°С, приведены в табл. 5.

При облучении печени кашалота наблюдается уменьшение содержания в ней витамина А, причем с увеличением дозы облучения потери его пропорционально возрастают. Так при дозе 0,6 млн. *p* потери составляют около 5%, при дозе в 0,9 млн. *p* — около 7%, при дозе 1,5 млн. *p* — более 7%, при дозе в 2,0 млн. *p* — более 11,0%.

В контрольном образце за период облучения (5 суток) наблюдается увеличение содержания витамина А на 7,4%.

Печень кашалота, облученную вышеперечисленными дозами γ -лучей, а также контрольные образцы печени хранили в течение 20—30 суток при температуре 20°С. В контрольном образце наблюдалось увеличение содержания витамина А, так на седьмые сутки хранения количество его на 17,0% превышало первоначальное.

При дозе облучения в 0,6 млн. *p* содержание витамина А в печени через 24 суток хранения увеличилось на 16,4% по сравнению с начальным. При всех остальных дозах облучения содержание витамина А в процессе хранения печени также увеличивалось, но за 25—30 суток хранения все же не достигало начального количества.

Процесс увеличения содержания витамина А в облученной печени во время хранения при температуре 20°С тем медленнее, чем выше доза облучения.

Как и в предыдущих опытах, в печени дополнительно определяли кислотное число жира и экстрактивный азот.

Из результатов опытов (см. табл. 5) видно, что в процессе облучения содержание экстрактивного азота и кислотное число жира в печени увеличиваются. Аналогичная картина наблюдается за этот период и в контрольном, необлученном, образце печени. Следует отметить, что с увеличением дозы облучения изменения содержания экстрактивного азота в печени и кислотного числа жира уменьшаются. В контрольном образце печени изменение этих величин наибольшее. В процессе хранения контрольных и облученных образцов печени при температуре 20°С в них увеличивается содержание экстрактивного азота и повышается кислотное число жира.

ВЫВОДЫ

1. Хранение печени финвала и кашалота при температуре —30°С не обеспечивает полного подавления в ней биохимических процессов, что подтверждается увеличением содержания экстрактивного азота и повышением кислотного числа жира.

2. В процессе γ -облучения печени кита дозой ~ 1,2 млн. *p* наблюдается разрушение витамина А. В печени финвала разрушается в среднем около 7%, а в печени кашалота — 17,6—6,9% витамина А.

3. Хранение облученных и необлученных (контрольных) образцов печени финвала показывает, что как в том, так и в другом случаях происходит уменьшение содержания витамина А, причем в облученных образцах процесс разрушения витамина А идет несколько интенсивнее, чем в необлученных.

4. При хранении облученных и контрольных образцов печени кашалота установлено, что в том и другом случае наблюдается увеличение содержания витамина А. В облученных образцах это увеличение происходит несколько медленнее, чем в образцах необлученных, причем при температуре 20°С этот процесс протекает более интенсивно, чем при 0°С.

5. В процессе γ -облучения печени кашалота дозами 0,6; 0,9; 1,5; 2,0 млн. *p* наблюдается разрушение витамина А, причем тем более значительное, чем выше доза облучения.

Во время хранения при температуре 20°С образцов печени, облученных указанными дозами, наблюдается увеличение в них содержания витамина А по сравнению с содержанием его в печени сразу после облучения.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кардашев А. В. Использование ионизирующих излучений для консервирования рыбы и рыбных продуктов. Научно-техническая информация ВНИРО. № 12. Изд. журнала «Рыбное хозяйство», 1959 г.
2. Методы определения витаминов (химические и биологические). Пищепромиздат, 1954 г.
3. Перспективы консервирования пищевых продуктов радиоактивным облучением. Экспресс-информация АН СССР. Серия Пищевая промышленность. Вып. 37, № 145—148, 1957 г.
4. Стиллер Э. Т. Физические методы определения витаминов. Сб. «Биохимия и физиология витаминов». Т. 5. М., Изд-во ИЛ, 1952.
5. Хеннан Р. С. Научные и технологические проблемы применения ионизирующих излучений для консервирования пищевых продуктов. Пищепромиздат, 1957 г.
6. Clifcorn L. E. Radiation treatment of foods. «Food Technology». vol. 10, 1956, N 5.

7. Coldblich S. A. Preservation of foods by ionizing radiations. Journal of the American Dietetic Association, III, vol. 31, 1955, N 3.
 8. Hannan R. S. Thornley M. J. Radiation processing of Foods Food Manufacture, I/X, vol. 32, N 10, 1957; I/XII, vol. 32, 1957, N 12.
 9. Hannan R. S. Foods preservation by irradiation. Food, vol. 26, N 317, XII, 1957; vol. 27, N 316, 1958; vol. 27, 1958, N 317.
 10. Liociardello J. J., Niccerson J. T. R., Proctor B. E., Cambell C. L. Storage characteristics of some irradiated foods held at various temperatures above freezing. Food Technology, 1959, N 13, № 7.
 11. Pomerantz R. The radiation preservation of foods nature of the radiation process. Industrial Refrigeration, vol. 131, 1956, N 5.
 12. Visco Sobato. Applicazione della energia nucleare alla alimentazione. Georgofili, 135, 1959, N 3, 4.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ЖИРА ИЗ КИТОВЫХ КОСТЕЙ ХОЛОДНЫМ СПОСОБОМ

Кандидаты технических наук К. А. МРОЧКОВ
и Ю. С. ДАВЫДОВА, инженер С. Н. МИЗИКИН

В 1952—1953 гг. в иностранной печати [7, 8, 9, 10, 11] появились сведения о новом холодном импульсном методе получения жира из жирсодержащего сырья. Этот метод был впервые разработан и осуществлен английским инженером Чейеном в 1949 г. и получил название «Процесс Чейена».

Сущность метода импульсного извлечения жира состоит в механическом разрушении стенок жировых клеток высокоскоростными импульсами, передаваемыми через жидкую среду. Освобождающийся при этом из клеток жир вместе с белковыми оболочками удаляется из аппарата потоком жидкости.

Для импульсного извлечения жира автором было предложено использовать аппарат типа дробилки, снабженный в нижней части разгрузочной решеткой. В процессе проведения экспериментальных работ установлено, что в зависимости от обрабатываемого материала в процессе обезжиривания его импульсным методом, можно изменять следующие факторы: скорость вращения молотков дробилки (бил), вид, форму, вес и расположение молотков, размер и расположение решетки, вид и количество жидкости, температуру жидкости, размер кусочков материала, поступающего в обработку. Теория импульсного метода извлечения жира в настоящее время еще не разработана.

Жировую массу, полученную в процессе выделения жира в импульсном аппарате, автор рекомендует обезвоживать и очищать от белкового остатка в отстойниках, центрифугах и сепараторах.

Импульсный метод был испытан для извлечения жира из рыбной печени (трески, акулы, палтуса, тунца), свиной кожи, мяса, кишок, рыбы, китового сала, маслянистых семян, а также костей рогатого скота. Согласно опубликованным данным, из печени рыбы импульсным методом выделяется до 98% содержащегося в ней жира, причем содержание витамина А в жире повышается от 20 до 100% по сравнению с жиром, получаемым обычным способом вытопки [7, 8]. Свиную кожу обезжиривают до содержания в ней 5% жира, при исходном содержании жира 55% (на сухой остаток). Обработка рыбы этим способом позволяет получать муку с небольшим содержанием жира (4%) и светлый жир с низким кислотным числом.

Лучшие результаты были получены при обработке свежих костей рогатого скота. Кости обезжиривали до содержания в них 1,5% жира, выход жира составлял 85% от его содержания в сырье. При обработке промывных вод дополнительно извлекали до 15% чистого жира с приятным запахом и хорошего цвета. Полученный жир был стойк при хранении.

Извлечение жира импульсным способом значительно менее продолжительно (3 мин) по сравнению с процессом извлечения его вытопкой. Обезжиренную кость используют для производства клея. При этом клей из такого сырья в несколько раз крепче, чем обычный костный клей [9, 10, 11].

При помощи импульсного способа в Англии ежегодно обрабатывают около 35 т костей рогатого скота [9]. Технологическая схема переработки их импульсным методом приведена на рис. 1.

В Советском Союзе работы по извлечению жира холодным способом проводятся с 1952 г. в Научно-исследовательских институтах мясной и жировой промышленности, а также в Ленинградском технологическом институте холодильной промышленности [2, 3, 5]. Исследования по выделению жира холодным способом из костей рогатого

скота (работы ВНИИМПа и ЛТИХПа) дали положительные результаты, и этот способ в настоящее время внедрен в производство. Исследования по получению холодным способом растительных масел (работы ВНИИЖа) не дали положительных результатов из-за образования стойкой сложной смеси суспензия-эмульсия и быстрого закипания массы [5].

Во ВНИРО в 1955 г. были начаты работы по использованию холодного способа для извлечения жира из китовых костей [4]. Вначале работы проводили на опытных стендах ВНИИМПа и ВНИИЖа, однако эти импульсные установки не дали желаемых результатов при обработке китовых костей. Все же были получены некоторые исходные данные, позволившие перейти к конструированию специальной импульсной

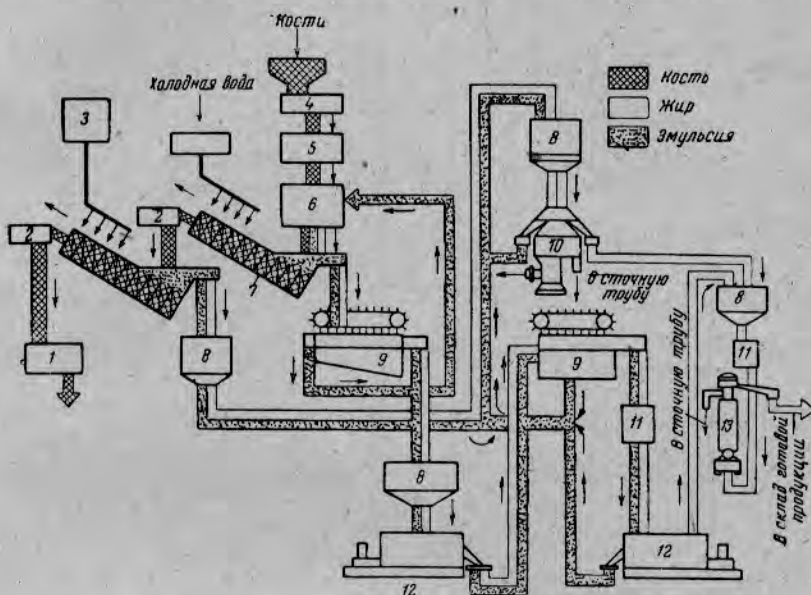


Рис. 1. Схема извлечения жира из костей холодным способом:

1 — сушилка, 2 — пресс, 3 — бак для горячей воды, 4 — дробилка, 5 — сечка, 6 — импульсный аппарат, 7 — бак-костеотделитель, 8 — баки-сборники, 9 — сборники жира, 10 — очистительный аппарат (фильтр), 11 — теплообменники, 12 — корзины-центрифуги, 13 — суперцентрифуга.

машины применительно к особенностям китовой кости (высокая жирность, относительно непрочная костная ткань и пр.).

В 1956 г. специалистами ВНИРО¹ такая машина была сконструирована, а в конце 1957 г. по представленному проекту изготовлена и испытана Нежинским заводом. В 1958 г. был произведен монтаж импульсной установки на Мосрыбокомбинате.

КОНСТРУКЦИЯ ИМПУЛЬСНОЙ МАШИНЫ ВНИРО

В импульсной машине мощные гидравлические импульсы создаются как непрерывными ударами молотков по поверхности жидкости, так и непосредственно при движении с большой скоростью молотков в жидкости. Эти гидравлические импульсы и используют для извлечения жира из различных жиродержащих материалов.

Экспериментально установлено, что при извлечении жира из кости степень извлечения является функцией силы, частоты или количества импульсов² и размеров обрабатываемых кусочков кости.

Не менее важными факторами являются также конструкция и расположение решетки, соотношение кости и воды.

¹ Инженер С. Н. Мизикин, канд. техн. наук А. В. Терентьев, конструктор Е. И. Жуковский (удостоверение о регистрации конструкции импульсной машины № 6649 от 27/У 1957 г.).

² Под количеством импульсов мы понимаем количество ударов в секунду, сообщаемых жидкости одним или несколькими молотками. Если по воде ударяет одновременно несколько молотков, то это следует считать одним импульсом с силой, кратной количеству молотков.

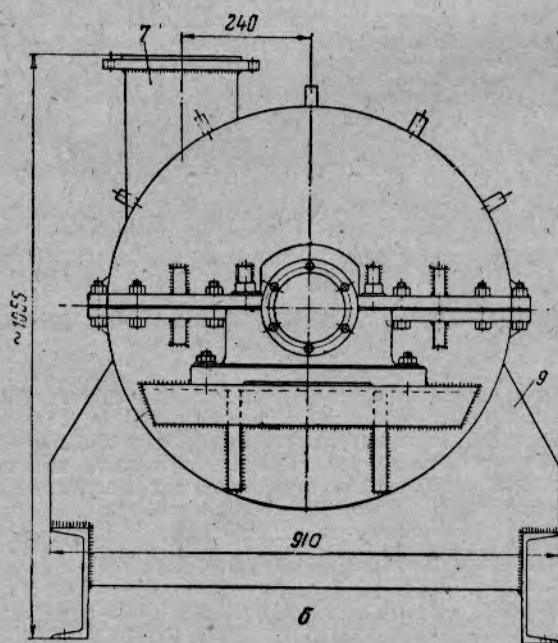
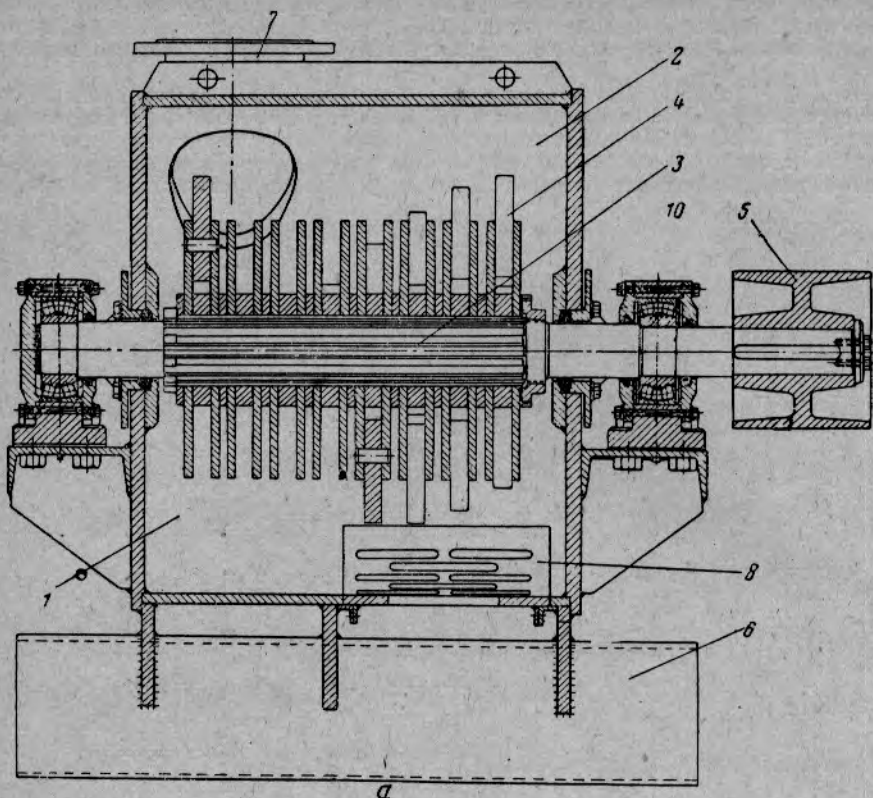


Рис. 2. Импульсная машина:
а — общий вид, б — вид сбоку.

Решетка предназначена поддерживать определенный уровень воды в машине и в то же время быстро выводить обезжиренные кости, жиромассу и воду из машины. Частоту импульсов, создающих мощные упругие колебания в воде, следует устанавливать в зависимости от конструкции и размеров машин. Чем выше частота, тем чаще материал подвергается воздействию мощных упругих колебаний жидкости в единицу времени, но увеличивать частоту можно до определенного предела, так как в противном случае возможен полный захват жидкости и вращение ее вместе с молотками. Очень важно, чтобы размеры обрабатываемого материала, в частности, кусочки кости были соизмеримы с размерами отверстий решетки. При несоблюдении этого условия резко снижается эффект извлечения жира и производительность импульсной машины.

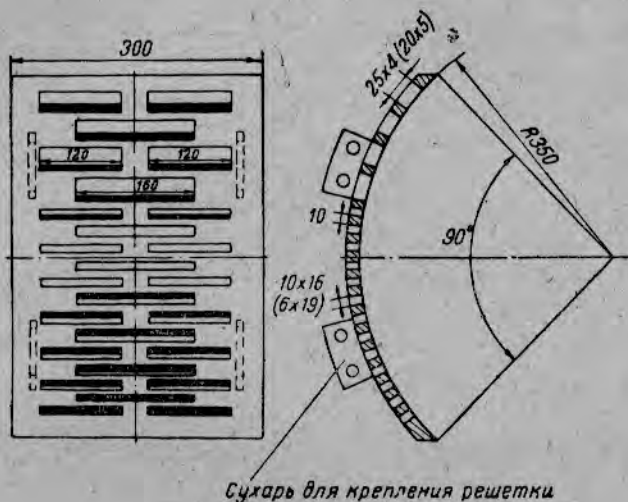


Рис. 3. Конструкция решетки.

При разработке конструкции импульсной машины были учтены все специфические особенности этого способа получения жира из китовой кости.

Общий вид и конструкция импульсной машины показаны на рис. 2. Импульсная машина состоит из двух основных узлов: разъемного корпуса 1 и 2 и ротора 3 с молотками 4 и шкивом 5. Корпус машины покоится на опорной раме 6. Диаметр корпуса 700 мм, длина 600 мм. К верхней части крышки корпуса приварен штуцер 7 для загрузки обрабатываемого материала и подачи воды или какой-либо другой жидкости. В нижней правой части корпуса расположена разгрузочная решетка 8. Она, также как и штуцер, смещена по ходу вращения на 15° . При таком расположении решетки обеспечивается необходимая задержка обрабатываемого материала в машине, что в свою очередь дает больший эффект извлечения жира.

Машина комплектуется тремя сменными решетками с различным сечением и размерами окон. На рис. 3 изображена конструкция решетки. Одна решетка с живым сечением 450 см^2 имеет размеры окон 120×25 , 160×25 , 120×10 и 160×10 мм, вторая с сечением 300 см^2 соответственно — 120×20 , 160×20 , 120×6 и 160×6 мм. Большие по ширине отверстия занимают $1/3$ от общей длины решетки. Третья решетка с живым сечением 150 см^2 имеет круглые окна диаметром 25 мм.

Корпус машины жестко связан с опорной рамой 6 и тремя несущими ребрами 9, что придает устойчивость машине при работе. Для предотвращения вытекания воды из корпуса в местах, где выходит вал ротора, предусмотрены сальниковые уплотнения 9.

Ротор (рис. 4) является основным рабочим органом импульсной машины. На шлицевой вал 1 диаметром 98/92 мм насажено восемь секций. Каждая секция состоит из двух дисков 4, промежуточного кольца 6 и трех молотков 5 весом около 1,6 кг каждый. Размер молотка $150 \times 55 \times 25$ мм. Молотки каждой секции расположены по окружности симметрично, через интервал 120° и установлены шарнирно между дисками посредством колец 3. Секции отстоят одна от другой на толщину установочных колец 2. Стопорная шайба 7 предохраняет от саморазвинчивания гайки при вращении ротора.

Каждая секция вместе с набором молотков смещена относительно соседней секции на 15° (рис. 4). Таким образом, молотки, расположенные как бы по трехзаходной винтовой линии, с одной стороны создают частые удары по жидкости (около 1000 в сек) в разных точках, а с другой — значительно предотвращают захват жидкости и обрабатываемого материала молотками. Радиус окружности, описываемой кон-

цами молотков, составляет 250 мм, расстояние между внутренней стенкой корпуса и концами молотков 100 мм, окружная скорость молотков 60 м/сек.

На свободном конце вала (рис. 4) на шпонке 8 насажен шкив 9 диаметром 225 мм и шириной 200 мм. Шкив закреплен на валу при помощи шайбы 10 и болтов 11.

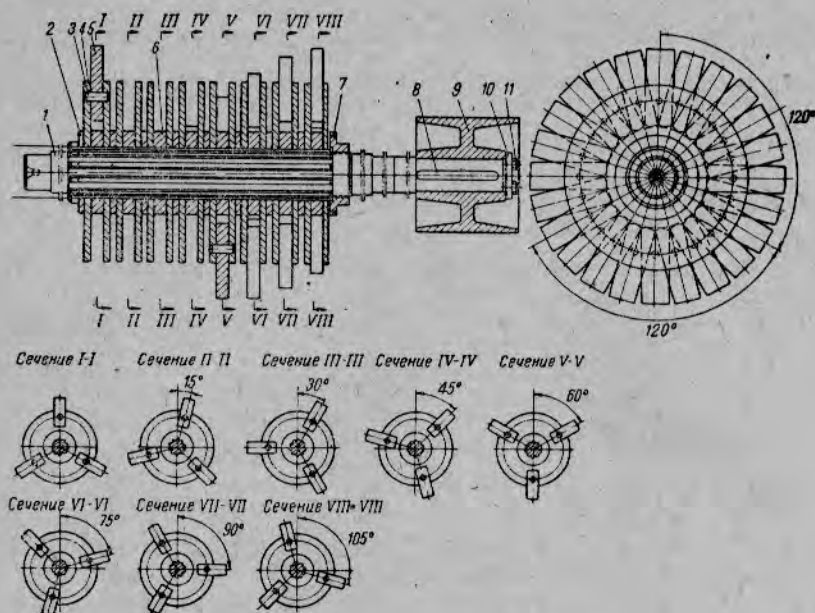


Рис. 4. Ротор импульсной машины.

Импульсная машина укомплектована электродвигателем А-81-4, электросиловым шкафом и всем необходимым инструментом. Привод импульсной машины осуществляется от электродвигателя через плоскоремennую передачу.

Техническая характеристика импульсной машины (проектная)

Производительность по кости в кг/час	600—800
Расход воды в м ³ /час	6—9
Расход воды с рециркуляцией в м ³ /час	1—2
Размер загружаемой кости в мм	20—40
Число оборотов ротора в минуту	2300
Установленная мощность в кВт	40
Вес в кг	930
Габариты в мм:	
длина	1230
ширина	910
высота	1050

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Извлечение жира из китовой кости на импульсной установке

Одним из условий, влияющих на степень извлечения жира из костей, является предварительное их измельчение. Для измельчения китовых костей нами были испытаны четыре вида измельчающих машин: щековая дробилка (предназначенная для дробления камня), двухвальная костеломальная машина, шестиножевая рубительная машина конструкции «Фадины» и рубительная машина барабанного типа РСА [1] (последние две используют для измельчения древесины).

Щековая дробилка оказалась совершенно непригодной для измельчения китовых костей, костеломальная и рубительная машина «Фадины» — мало пригодными, рубительная машина типа РСА — наиболее пригодной, но степень дробления кости любого вида на этой машине неоднородна, в связи с чем она должна быть несколько реконструирована.

Опытная импульсная установка, на которой проводили исследования, состояла из импульсной машины, приемной ванны и центробежного насоса (типа 1½ К-66). Тех-

нологический процесс извлечения жира из китовой кости на указанной установке осуществлялся следующим образом¹.

Приемную ванну наполняли водопроводной водой, после чего включали насос и воду подавали в загрузочное отверстие импульсной машины. Затем включали импульсную машину и начинали подавать одновременно с водой предварительно измельченную на одной из дробильных машин китовую кость. Челюстные кости измельчали до размера 0,5—5 см, а позвоночные до 3—5 см.

В импульсной машине под действием гидравлических импульсов и механических ударов из костей выделялся жир, который вместе с обезжиренными костями выносился потоком воды через решетку аппарата в приемную ванну. Обезжиренные кости падали на дно ванны, а жир вместе с мелкими кусочками костей и белковыми веществами (в виде жировой суспензии) всплывал на поверхность воды. Жировую суспензию снимали с поверхности воды при помощи плоского дуршлага. После сбора жировой суспензии воду сливали через нижнее отверстие ванны, а частично обезжиренные кости вручную выгружали из приемной ванны в бак и обрабатывали путем перемишивания в течение 5 мин горячей водой (температура 90°С) для дополнительного обезжиривания. Жир, выделившийся на поверхности воды (после 5-минутного отстаивания) собирали, а промывную воду сливали. Промытые кости выдерживали на сетке в течение 5 мин для освобождения их от воды и затем высушивали в течение двух часов при 100°С.

С целью выявления оптимальных условий извлечения жира из китовых костей на импульсной установке опыты производили при различной скорости подачи кости в аппарат (от 3 до 10 кг/мин), при использовании разных решеток в импульсном аппарате (живым сечением 150, 300 и 450 см²); разной температуре воды (12—14 и 38—40°С) с добавлением (3% к весу воды) и без добавления к ней поваренной соли.

Кости в импульсном аппарате обрабатывали двух- и трехкратно. Во всех опытах соотношение кости и воды в аппарате составляло 1:10 [4]. Для анализа отбирали пробы костей до обработки и после обработки их в импульсной машине, после дополнительной обработки их горячей водой и сушки. Кроме того, отбирали пробы полученной жировой суспензии, а также воды, выходящей из импульсной машины и после дополнительной промывки костей. В опытах были использованы челюстные и позвоночные кости финвала.

Челюстные кости, заготовленные на Дальнем Востоке, были хорошо очищены от прирезей мяса и сухожилий, но ввиду длительной транспортировки без охлаждения кости пожелтели и имели запах окисленного жира. Количество жира в них составляло в среднем 26,0%, при содержании плотных веществ 65,6% и влаги 8,4%. Позвоночные кости были доставлены из Антарктики в мороженом виде, они были свежими, но имели прирезь мяса и сухожилий, в них содержалось: жира 49,8%, плотных веществ 42,4%, влаги 7,8%. Химические показатели жира, выделенного из позвоночных костей при помощи экстракции хлороформом на холоду [6] были следующие: кислотное число 0,7; число перекисей 0,01; йодное 81,0; число омыления 194,0; содержание неомыляемых веществ 0,73%.

Как показали проведенные опыты, при обработке костей в импульсной машине происходит значительное их измельчение, особенно в случае обработки челюстной кости. Так например, при использовании решетки с живым сечением 450 см² кость измельчалась до частиц размером менее 1 см: челюстная в среднем на 85%, позвоночная — на 60%. При использовании решетки живым сечением 150 см² челюстная кость измельчается до частиц размером менее 1 см, в среднем на 95%.

Пропускная способность аппарата с решеткой 150 см² при работе с челюстными костями составляет около 200 кг/ч, что почти в 3 раза ниже пропускной способности машины при работе с другими решетками (300 и 450 см²). При обработке позвоночной кости и использовании решеток живым сечением 300 и 450 см² пропускная способность аппарата составляла всего лишь около 110 кг/ч. Это объясняется наличием на этих костях прирези соединительной ткани и остатков мяса. При обработке кости холодной водой в импульсной машине соединительная ткань на кости сильно набухает, увеличивается в объеме и забивает решетку; в результате этого снижается пропускная способность машины.

Результаты исследований по извлечению жира из китовых костей на импульсной машине с дополнительной промывкой их горячей водой представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 наибольшее количество жира извлекается из челюстной кости при трехкратной ее обработке с использованием решетки живым сечением 150 см². Среднее количество жира, выделившегося из кости, составляет 68,4% к весу жира, содержащегося в кости до обработки. При этом кость обезжиривается до содержания в ней жира в среднем 8,3%, тогда как при работе аппарата с другими решетками кость обезжиривается до содержания в ней жира в среднем 13,7 и 15,8% (в расчете на сухое вещество). Количество жира, выделившегося из позвоночной кости при использовании обеих решеток с сечением 450 и 300 см², практически одинаково: максимально около 90% к жиру, содержащемуся в кости до обработки. Кость при этом обезжиривается до содержания в ней в среднем 8,0% жира (в расчете на сухое вещество).

¹ В работе принимала участие лаборант А. Д. Чумакова.

Таблица 1

Номер опыта	Живое сечение решетки в см ²	Использованная вода	Температура воды в °С	Содержание жира в сухой кости в %				Процент извлеченного жира (по анализу костей) в процессе обработок		
				до обра- ботки	после обработок			1	2	3
					1	2	3			
Кости челюстные										
1	450	Пресная водопроводная	12	34,5	19,6	Не проводили	43,2	Нет данных		
2*	450	То же	40	29,5	20,8	14,6	Не про- водили	29,5	50,5	Нет дан- ных
3*	450	Соленая	40	28,8	20,0	13,7	15,8	44,0	52,4	—
		Среднее	—	—	—	—	—	38,9	51,4	—
4*	300	Пресная водопроводная	12	28,7	24,1	20,5	21,0	16,0	28,5	—
5	300	Соленая	10	29,0	—	14,6	14,9	—	49,6	—
6*	300	Пресная водопроводная	40	29,5	16,6	9,7	7,6	43,7	67,1	74,2
7*	300	Соленая	38	25,9	15,7	17,4	11,2	39,3	—	56,8
		Среднее	—	—	—	—	—	33,0	48,4	65,5
8	150	Пресная водопроводная	12	26,8	19,5	13,0	11,7	27,2	51,5	56,3
9	150	Соленая	12	26,8	—	13,4	9,5	—	50,0	64,5
10	150	Пресная водопроводная	40	25,1	10,2	9,9	8,7	59,4	60,5	65,3
11	150	Соленая	40	27,5	15,2	8,3	3,4	44,7	70,0	87,6
		Среднее	—	—	—	—	—	43,7	58,0	68,4
Кости позвоночные										
12	450	Пресная водопроводная	10	54,0	9,9	9,2	Не про- водили	81,7	82,9	Нет дан- ных
13	450	То же	38	54,0	8,7	1,5	То же	84,0	97,2	То же
14	450	Соленая	10	54,0	3,3	—	Не проводили	93,8	Нет данных	
		Среднее	—	—	—	—	—	86,5	90,0	—
15	300	Пресная водопроводная	13	54,0	9,2	6,6	3,7	83,1	87,7	93,1
16	300	Соленая	13	54,0	15,2	9,1	5,9	71,8	83,1	89,1
17	300	Пресная водопроводная	40	54,0	7,4	4,4	Не про- водили	86,2	91,9	Нет дан- ных
		Среднее	—	—	—	—	—	80,4	87,6	91,1

* В опытах 2, 3, 4, 6 и 7 показаны средние результаты из двух параллельных наблюдений.

При обработке недостаточно свежей челюстной кости в аппарате с любой из испытанных решеток увеличение кратности обработки способствует большему извлечению жира из кости (примерно на 10—15%). При обработке же позвоночной кости (свежей, малохранившейся) кратность обработки не играет существенной роли. После обработки в импульсной машине вес челюстной кости уменьшается в среднем на 10% и позвоночной — на 35% по сравнению с весом кости, поступающей в машину.

В табл. 2 приведены результаты обработки кости после импульсной машины горячей водой (90° С).

После обработки горячей водой вес челюстной кости снижается на 1,5—7,0%, позвоночной кости — 0—10% по сравнению с весом кости после обработки в импульсном аппарате. Объем массы уменьшается примерно в 1,5 раза.

Кратность обработки кости в импульсной машине	Уменьшение веса кости при обработке горячей водой в % от веса кости после импульсного аппарата		Снижение содержания жира в кости, обработанной горячей водой, в %		Количество жира, извлеченного горячей водой, в % от содержащегося в исходной кости	
	колебания	среднее	колебания	среднее	колебания	среднее

Кости челюстные

1	1,9	1,9	4,1	4,1	11,9	11,9
2	3,6—4,4	4,0	5,3—9,1	6,9	21,5—33,2	26,0
3	1,5—7,0	4,4	2,2—8,1	5,1	11,0—27,1	17,9

Кости позвоночные

1	Не определялось		8,5	8,5	15,7	15,7
2			0,5—4,5	2,8	0,9—8,3	5,2
3	4,0—10,0	7,0	0,2—2,3	1,2	0,3—4,2	2,3

Содержание жира в челюстной кости при этом снижается в среднем на 5,1%, в позвоночной — на 3,2% по сравнению с содержанием жира в кости до обработки горячей водой. Чем полнее был извлечен жир при обработке кости в импульсном аппарате, тем меньше извлекается жира из кости при обработке горячей водой.

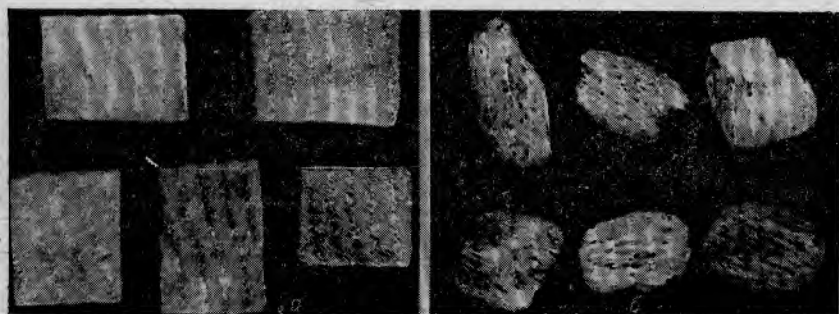


Рис. 5. Позвоночная кость кита:

а — до обработки в импульсной машине, б — после обработки в импульсной машине.

На рис. 5 показана исходная позвоночная кость финвала, а также после выделения из нее жира в импульсной машине и обработки горячей водой. Анализ воды, отходящей из импульсного аппарата, показал, что при обработке челюстных костей содержание жира в ней при работе аппарата на любой из испытанных решеток составляет 0,07—0,09%; содержание жира в отработанной воде при обработке позвоночной кости — около 0,16%. В горячей воде после промывки челюстной кости содержится жира 0,12—3,8%, а после промывки позвоночной кости — 0,01—1,1%. Химический состав обработанной в импульсной машине и промытой горячей водой позвоночной кости был следующий: влаги 29,6%, жира 3,2%, плотных веществ 67,2%. После высушивания средний вес кости составил 70,8% от веса ее до сушки. Химический состав высушенной кости был следующий: влаги 4,5%; жира 2,7%; минеральных веществ (зола) 60,5%, белка 32,3%; причем белковые вещества кости состояли почти исключительно из коллагена (оссеина).

Исследование процесса выделения жира из китовых костей холодным способом с использованием импульсной машины конструкции ВНИРО показало следующее:

а) кость в импульсной машине подвергается воздействию как импульсных, так и механических сил. Импульсные силы, передаваемые через водную среду (от ударов молотков), извлекают жир из клеток; механические — путем непосредственного удара по кости частично измельчают ее, способствуя вскрытию более глубоко лежащих жировых клеток для лучшего воздействия на них импульсных сил. При этом выявлена обратная зависимость между величиной живого сечения решетки машины и степенью измельчения кости;

б) степень обезжиривания кости в аппарате зависит от качества сырья: чем более свежее сырье, тем больше выделяется жира. При обработке в импульсном аппарате свежей кости с дополнительной промывкой ее горячей водой, выделяется до 90% содержащегося в ней жира;

в) при обработке свежего сырья увеличение кратности обработки кости в аппарате не оказывает существенного влияния на степень извлечения жира, практически достаточна однократная обработка. Обезжиривание кости почти одинаково как при использовании пресной, так и соленой воды. Использование теплой воды способствует несколько лучшему извлечению жира;

г) производительность машины находится в прямой зависимости от сечений ее решетки, а также структуры кости. При обработке костей с наличием сухожилий и прирезей мяса производительность машины не превышает 200 кг кости в час.

Выделение жира из суспензии

При обработке китовых костей был установлен следующий выход суспензии (табл. 3).

Таблица 3

Живое сечение решетки ап- парата в см ²	Количество суспензии в ‰ от веса сырой кости, загруженной в импульсный аппарат			
	кость челюстная		кость позвоночная	
	колебания	среднее	колебания	среднее
150	31,5—52,0	40,3	Опыты не проводили	
300	14,0—40,5	27,3	23,0—42,0	35,6
450	19,2—28,4	25,0	15,5—23,0	20,1

Химический состав суспензии, полученной из кости при работе на импульсном аппарате, приведен в табл. 4.

Таблица 4

Живое сечение решетки аппарата в см ²	Кость челюстная					Кость позвоночная				
	средний химический состав суспензии в %					средний химический состав суспензии в %				
	на сырое вещество			на сухое вещество		на сырое вещество			на сухое вещество	
	влага	жир	плотные веще- ства	жир	обезжирен- ный оста- ток	влага	жир	плотные веще- ства	жир	обезжирен- ный оста- ток
150	32,49	30,83	36,68	45,66	54,34	Опыты не проводились				
300	30,98	32,43	36,59	46,98	53,02	39,84	46,19	13,97	76,77	23,23
450	34,37	31,73	33,90	48,34	51,66	38,15	52,59	9,26	85,02	14,98

Из табл. 3 и 4 видно, что химический состав суспензии так же, как и выход ее, зависят от сечения решетки аппарата: чем меньше сечение, тем больше выход суспензии и тем меньше жира и больше плотных веществ содержится в ней.

Повышение выхода суспензии при работе аппарата с решетками меньшего сечения (150—300 см²) происходит главным образом за счет большего измельчения кости и перехода ее в плотный остаток, а не за счет большего выделения жира.

Химический состав суспензии зависит также от вида кости: чем более хрупкая кость (челюстная), тем больше плотного остатка в суспензии.

Поскольку уменьшение живого сечения решетки в аппарате не способствует увеличению выхода жира в суспензии, то практически целесообразно использовать решетку с большим (из испытанных) живым сечением, т. е. 450 см².

При комнатной температуре полученная суспензия представляет собой довольно густую массу, которая при нагревании до 60—70°С становится полужидкой. Однако нагрев суспензии не способствует ее разделению. Добавление к суспензии поваренной соли, воды, насыщенного раствора соли с последующим нагреванием полученной массы также не приводило к разделению ее. При центрифугировании суспензии с добавлением воды и соли (при 2000 об/мин) происходило разделение суспензии на три слоя: плотную часть, воду и жировую уплотненную эмульсию; выделения же жира в чистом виде при этом не наблюдалось.

Предварительно подогретую до 90°С суспензию центрифугировали в течение 5 мин на отжимочной центрифуге при 3000 об/мин через фильтровальную ткань бельтинг, расположенную на решетчатой поверхности барабана центрифуги. При этом жир выделялся в виде эмульсии, а плотный остаток оседал на фильтрующей ткани.

Эмульсия отстаивалась в течение 18—24 ч. При этом выделялось в среднем 22% жира от веса суспензии. Эмульсию подвергали также разделению на центрифуге «Шарплес» (20000 об/мин). При этом жира выделялось в 2 раза больше, чем при отстаивании. Однако во всех случаях обработки суспензии на центрифугах жир выделялся в небольших количествах и много его оставалось в водно-жировой эмульсии и в плотном остатке после центрифугирования.

ВЫВОДЫ

1. Холодным способом при помощи сконструированной импульсной машины достигается достаточно полное обезжиривание китовых костей, которые затем можно использовать в качестве сырья для выработки клея или костно-белковой муки.

2. Принцип способа и сконструированная импульсная машина могут найти практическое применение в тех случаях, когда не требуется получать жир в чистом виде, а надо лишь обезжирить материал и, в частности, кости.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий С. С. и Дятлов Г. А. Справочная книга по производству дубильных экстрактов. Ч. I. Гизлегпром, 1938.
2. Лапшин А. А. Гидромеханический метод извлечения жира из костного сырья. Труды Ленинградского технологического института холодильной промышленности. Т. 14. Госторгиздат, 1956.
3. Либерман С. Г. и Петровский В. П. Извлечение жира из костей холодным способом. ЦБТИ. Москва, 1958.
4. Мрочков К. А. и Мизикин С. Н. Выделение жира из китовых костей импульсным методом. Аннотации к работам, выполненным ВНИРО в 1955 г. Сб. 2. Изд. журнала «Рыбное хозяйство», 1956.
5. Нешадим А. Г. Гидродинамический способ экстракции растительных масел из масличных семян и жмыхов (импульсная экстракция). Труды ВНИИЖа. Вып. XIX. Л., 1959.
6. Пиульская В. Эспресс-метод экстрагирования жира из жировой ткани. «Мясная индустрия СССР», 1958, № 1.
7. Chayen I. H., Ashworth, D. R. The application of impulse rendering to the animal fat industry. J. Applied Chem. v. 3, 1953, N 12.
8. Chayen's impulse. J. Industr. and Eng. Chem. v. 45, 1953, N 3.
9. Innovation Britanique dans l'extraction des Huiles et Graisses froid: procédé Chayen. J. Oeagineux, N 2, 1953.
10. Shock waves Expel Cold Fat. J. Chem. v. 60, 1953, N 2.
11. The Cold water fat extraction process. J. Food, 1952, N 12.

ПОЛУЧЕНИЕ ВИТАМИНА А ИЗ ПЕЧЕНИ КИТОВ СПОСОБОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСА

*Кандидаты технических наук Л. Л. ЛАГУНОВ, К. А. МРОЧКОВ,
инженеры А. Н. ГОЛОВИН и Г. Ф. ЛЕПИКАШ*

Как известно, на плавучих китобойных базах старой конструкции («Алеут», «Слава») печень китов заготавливают в соленом виде в танках и для дальнейшей переработки доставляют на берег. В процессе посола и хранения происходят значительные потери белков печени, а также витамина А [1]. Кроме того, при заготовке печени посолом очень трудоемкими являются погрузочно-разгрузочные операции.

На вновь строящихся китобойных базах, с целью комплексного использования печени [3], предусмотрена заготовка ее замораживанием. Как показала практика работы китобойных флотилий, около 30—35% печени добытых китов поступает некондиционной (механически поврежденной при разрыве гранаты или от китов несколько задержанных до разделки) [2].

Переработка китовой печени на судне гидролизным или экстракционным способом крайне нежелательна главным образом в виду громоздкости аппаратуры и использования растворителей, обладающих токсическим действием. Поэтому перед ВНИРО

была поставлена задача изыскания нового способа получения витаминизированного жира из некондиционной печени китов на судах.

В последние 5—7 лет появились иностранные патенты, в которых рекомендуются различные способы получения жиров в роторно-бильных аппаратах [4, 5] с использованием воды, растворов солей, жира или другого вещества в качестве жидкой среды.

Чейен [6] указывал на возможность использования импульсного метода при обработке, в частности печени рыб, с целью получения высокоактивного витаминизированного жира.

Мы испытывали способ механического импульса применительно к печени китов, используя в качестве жидкой среды китовый жир. При этом, кроме получения витаминизированного жира, намечалось использование белковой части печени в качестве сырья для производства кормовой муки.

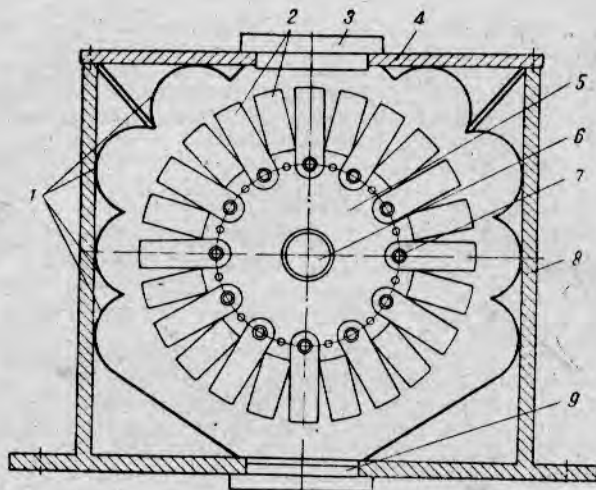


Рис. 1. Лабораторный импульсный аппарат ВНИРО (вертикальный разрез).

Для исследования возможности применения механического импульса для выделения жира из костей и печени кита во ВНИРО в 1954 г. был сконструирован и изготовлен лабораторный импульсный аппарат¹, вертикальный разрез которого изображен на рис. 1. Аппарат состоит из прямоугольного сварного корпуса 8 размером 330×300×100 мм с крышкой 4 и ротора 5 с молотками 2. В верхней части и в дне корпуса имеются отверстия для загрузки и выгрузки обрабатываемого материала. В эти отверстия ввинчены заглушки 3 и 9. Внутренняя поверхность аппарата изготовлена из листовой стали, приваренной к стенкам и крышке корпуса, и имеет гофрированную форму [1]. Гофрированная поверхность затормаживает вращение обрабатываемого материала вместе с ротором и молотками, чем усиливается воздействие гидравлических импульсов на обрабатываемый материал. Ротор, имеющий форму диска, укреплен на валу 6, вращающемся в подшипниках. По окружности ротора просверлены отверстия для пальцев 7, на роторе свободно насажены 24 стальных молотка прямоугольного сечения. Молотки расположены в двух вертикальных плоскостях, сдвинутых по ходу вращения одна относительно другой на 15°.

На свободном конце вала насажен шкив. Импульсный аппарат приводится в действие электродвигателем мощностью 4,5 квт через текстропную передачу. Ротор вращается со скоростью 6000 об/мин, при этом молотки сообщают жидкости 2400 импульсов в секунду. Производительность импульсного аппарата при обработке печени 1000—1200 кг/ч. При прерывной работе в аппарат заливают воду или жир и подают соответствующее количество обрабатываемого материала. Заглушку 3 завинчивают и включают электродвигатель. Обработанный материал и воду выгружают через нижнее отверстие.

При непрерывной работе аппарата вместо заглушек 3 и 9 в верхнее отверстие устанавливают конусообразный стакан, в нижнее — штуцер или штуцер с решеткой. В наших опытах решетка не использовалась.

Описанный лабораторный импульсный аппарат для получения жира из китовой печени был использован в опытах не только на Мосрыбокомбинате, но и на китобойной базе «Слава».

¹ В конструировании импульсного аппарата принимали участие: И. М. Маршак, С. Н. Мизикин и Е. И. Жуковский.

Для некоторых опытов на Мосрыбокомбинате был использован другой сконструированный во ВНИРО импульсный аппарат, который в отличие от первого имеет форму цилиндра с диаметром 180 мм. На его роторе установлены в один ряд 12 бил. Число оборотов ротора составляет 6000 в минуту, в результате в аппарате возникает $100 \times 12 = 1200$ импульсов в секунду. Электродвигатель аппарата мощностью 1 кВт.

В витаминном цехе Мосрыбокомбината в течение 1957 и 1958 гг. было проведено 9 опытов получения витамина А¹ из соленой и мороженой печени финвала, доставленной с АКФ «Слава». Процесс получения витаминизированного жира состоял из следующих операций:

печень соленую или мороженую после дефростации измельчали на волчке (диаметр решетки 5 мм);

фарш смешивали с китовым жиром в равном по весу количестве;

полученную массу перемешивали, подавали на импульсный аппарат и пропускали через него 2 раза;

после импульсного аппарата однородную сметанообразную массу подавали для отделения жира от белковой части на отжимочную центрифугу Келлера, рабочая часть которой представляет собой открытый цилиндр, вращающийся со скоростью 750 об/мин;

отделившийся жир снимали специальным устройством.

В одном из опытов очистку жира от белковой массы проводили на сепараторе Де Лаваль с использованием горячей (95—100°С) воды в количестве 50% к весу массы. При проведении опытов вели весовой учет сырья и полученного жира и отбирали пробы печени и жира для анализа на содержание витамина А. В отдельных пробах определяли, кроме того, содержание влаги, жира и кислотное число. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что под воздействием механических импульсов витамин А переходит из печени в жир. В опытах с соленой печенью средний выход витамина А составил 72%, а при обработке мороженой печени — 69%, при выходе жира — соответственно 81 и 86% от содержания в сырье. При одноразовой обработке смеси в импульсном аппарате, несмотря на высокий выход жира, из печени в жир перешло почти в 2 раза меньше витамина А (опыт 4).

В полученном витаминизированном жире содержалось как правило витамина А более 1000 и.е. на 1 г жира. Цвет был от коричневого до темно-коричневого. Кислотное число жира ввиду использования соленой и долго хранившейся мороженой китовой печени в основном колебалось в пределах от 4 до 9 и только в опыте 8 достигало 21.

В опыте 8 смесь жира и печени после импульсного аппарата до центрифугирования хранили 20 ч при температуре 0°С. За это время кислотность жира увеличилась с 5 до 21. Такое быстрое повышение кислотного числа — вполне закономерное явление, наблюдавшееся во многих ранее проводившихся исследованиях. Основной причиной его является гидролитическое расщепление жира под действием фермента липазы.

Полученные нами данные еще раз подтвердили, что измельченную печень, особенно после импульсного аппарата, длительное время хранить нельзя, так как это приводит к увеличению кислотного числа жира. Поскольку в производстве возможна задержка измельченной и смешанной с жиром массы перед разделением на центрифуге, было решено ввести процесс прогревания этой массы сразу после выхода ее из импульсного аппарата. Опыты с прогреванием проводили на китобойной базе «Слава».

В течение двух промысловых рейсов АКФ «Слава» (1957—1959 гг.) на специально смонтированной установке² (рис. 2) были проведены испытания импульсного метода выделения витамина А из свежей печени китов.

Печень фленшерным ножом разрезали на куски весом 0,8—1,2 кг, промывали забортной морской водой и по желобу 1 подавали в приемный бункер 2, из которого она поступала на измельчение в волчок или дезинтегратор 3 и 4. Измельченную печень собирали в бачке-сборнике 5, где смешивали в соотношении 1:1 (по объему) с китовым жиром, полученным из покровного сала китов вакуумным способом. Жиро-печеночную массу насосом РЗ-30 6 подавали в напорный бак 7, из которого при постоянном перемешивании (30 об/мин) она поступала в импульсный аппарат 8.

Учитывая, что при однократной обработке смеси жира и печени в импульсном аппарате переход витамина А из печени в жир в 2 раза меньше чем при двукратной, в опытах на китобойной базе «Слава» жирно-печеночную массу пропускали последовательно через два импульсных аппарата. Полученную массу подогревали в бачке-подогревателе 9 при перемешивании до 80—90°С в течение 20—30 мин, а затем выдерживали при температуре 80—90°С 30—35 мин.

¹ В экспериментальных работах на Мосрыбокомбинате и в проведении анализов принимала участие мл. научный сотрудник ВНИРО М. Н. Еремеева.

² В проектировании и монтаже установки на китобойной базе «Слава» принимали участие инженеры Гипрорыбпрома В. Д. Коваль и С. Н. Григорьев.

Таблица 1

Номер опыта	Дата проведения опытов	Печень—сырье		Жир			Всего ви- тамина А в млн. и. е. в печени и жире	После импульсного аппарата				Выход в %	
		количе- ство в кг	содержа- ние вита- мина А в млн. и. е. в 1 кг	количе- ство в кг	содержа- ние вита- мина А в млн. и. е. в 1 кг	кислотное число		количе- ство жира	содержание в жире витамина А в млн. и. е.		кислотное число жира	жира	витами- на А
									в 1 кг	всего			
Опыты с соленой печенью													
1	21/V 1957 г.	5,0	1,3	5,0	0,03	1,0	6,65	3,2	1,3	4,16	9,7	64	64
2	23/V 1957 г.	5,0	Не опре- деляли	5,0	0,03	1,0	—	4,39	1,7	7,46	4,5	87	—
3	28/VI 1957 г.	5,0	2,4	5,0	0,03	—	12,15	4,50	2,2	9,9	4,3	90	81
4*	18/VII 1957 г.	20,0	2,3	25,0	0,03	—	46,75	22,3	0,92	20,51	Не опреде- ляли	89	44
5	28/VIII 1957 г.	25,0	1,57	25,0	0,05	—	40,5	20,5	1,38	28,29	То же	82	71
Опыты со свежемороженой печенью													
6	11/VII 1957 г.	2,48	1,4	2,48	0,03	0,8	3,54	2,01	1,3	2,61	Не опреде- ляли	81	73
7	11/VIII 1958 г.	20,0	1,1	19,3	0,03	0,8	22,58	17,06	0,8	13,65	5,4	88	60
8	16/VIII 1958 г.	28,0	1,6	28,0	0,03	0,8	45,64	24,0	1,4	33,6	21,0	86	73,6
9	26/VIII 1958 г.	6,0	1,12	6,0	0,03	0,8	6,90	5,26	0,93	4,89	4,5	88	71

* Через импульсный аппарат массу пропускали один раз.

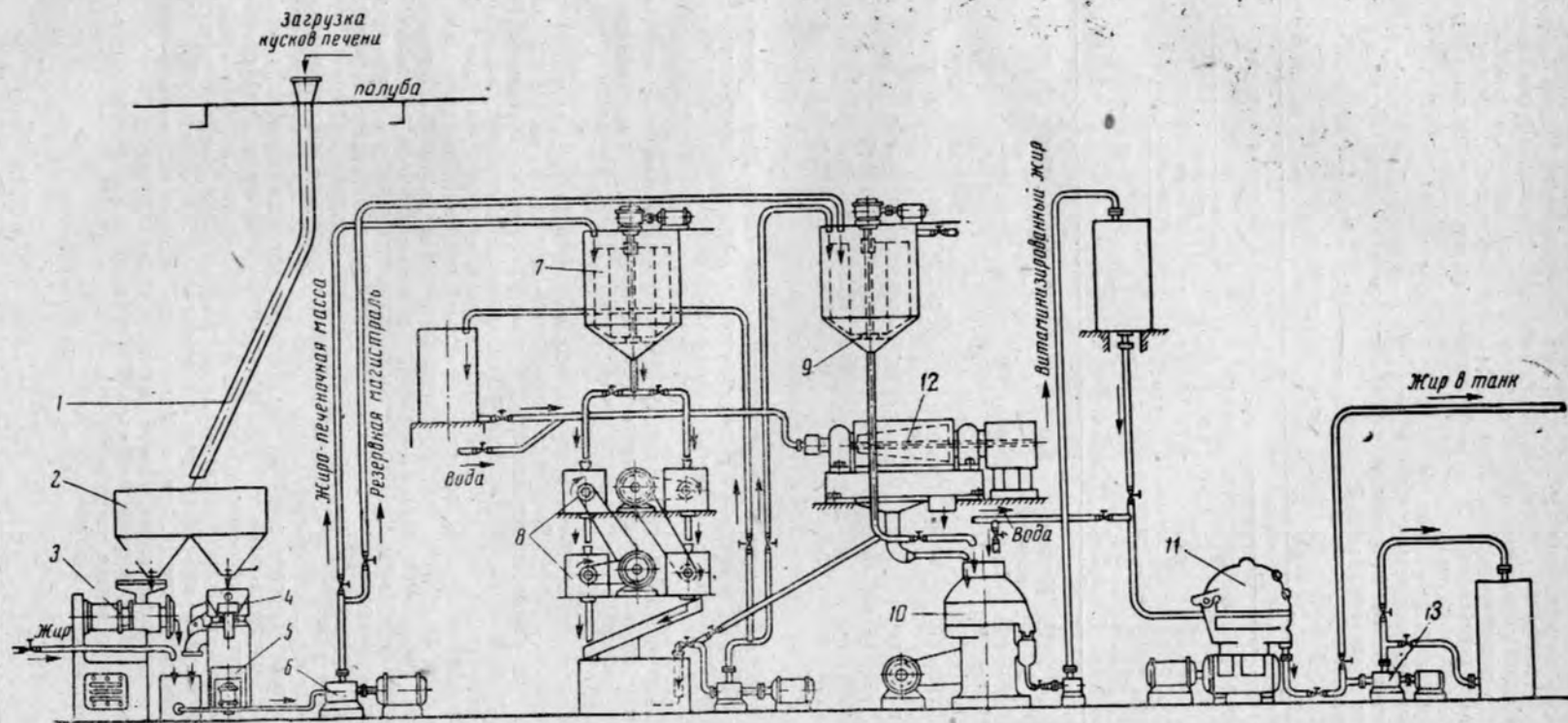


Рис. 2. Схема опытной установки для получения витаминизированного жира из печени китов импульсным способом.

Температуру подогрева контролировали при помощи манометрического дистанционного термометра типа ТГ-270, кроме того, периодически (через 5 мин) температуру массы измеряли ртутным термометром. Для отделения белковой части жиропеченочную массу пропускали после нагревания через граковый сепаратор (ИСБ) 10 или супердекантатор типа Дс Лаваль 12. Сепарирование осуществлялось с добавлением морской горячей воды (80—85° С) при соотношении воды и массы 4:1 или 3:1. Витаминизированный жир окончательно очищали от примесей на сепараторе ИСА 11 и насосом 13 подавали в танк.

В условиях китобойной базы «Слава» были проведены опыты получения витаминизированного жира импульсным методом из свежей печени финвала. Результаты этой работы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Номер опыта	Печень		Жир			Всего витамина А в млн. и. е.	После импульсного аппарата и сепарирования				Выход в %	
	количество в кг	содержание вита- мина А в млн. и. е. в 1 кг	количество в кг	содержание вита- мина А в млн. и. е. в 1 кг	кислотное число		количество жира в кг	содержание витамина А в млн. и. е.		кислотное число жира	жира	витамина А
								в 1 кг	всего			
1	100	0,41	100	Не опре- деляли	0,3	41,0	60	0,39	23,4	1,80	60	57
2	150	0,90	150	То же	0,54	135	126	0,79	99,5	4,80	84	74
3	100	1,53	100	"	0,33	153	73	1,13	82,5	1,89	73	54
4	68	1,23	78	"	0,60	83	70	0,76	53,2	2,02	90	64
5	270	0,41	270	0,01	Не опре- деляли	113,4	242,4	0,29	70,3	Не опре- деляли	90	61
6	185	0,68	185	0,01	То же	127,6	166,0	0,48	73,7	То же	89	62
7	181,5	0,68	180	0,01	"	125,2	170,0	0,51	86,7	"	94	69
8	190,0	0,51	173	0,01	"	98,6	162,0	0,41	66,4	"	93	67
9	185,0	0,52	175	0,01	"	97,9	159,0	0,39	62,0	"	91	63

Примечание. Опыты 1—4 проводили в сезон 1957—1958 г., остальные — в сезон 1958—1959 г. В опытах 2 и 4 использована не вполне доброкачественная печень (проба на H_2S +).

Как видно из приведенных данных, выход жира при получении витамина А из свежей печени китов на полупромышленной установке составил в среднем 85%, а витамина А — около 64% от содержания его в сырье. Максимально витамина А было выделено 74%.

Установлено, что основные потери витамина А происходят с жиром, остающимся в белковой части печени. Количество печеночной граксы при обработке массы на супердекантаторе составляет около 25%, а при обработке на сепараторе ИСБ (на сетке) — в среднем около 35% от веса сырой печени. В печеночной граксе при влажности 56—64% содержится от 9,8 до 19,1% жира и от 340 до 670 и. е. витамина А в 1 г граксы. Таким образом, потери с печеночной граксой составляют: жира 3—8% и витамина А от 24 до 31% от их исходного содержания (в сырье). Потери с отходящими водами при сепарировании составляют: жира 1—4% и витамина А 0,7—2,2%.

Наблюдаемое в опытах значительное возрастание кислотных чисел витаминизированного жира по сравнению с исходным жиром следует объяснить большой продолжительностью процесса. Смесь печеночного фарша с жиром задерживалась перед сепарированием в течение 6—7 ч. Особенно сильно возрастает кислотное число жира при использовании задержанной печени (опыты 2 и 4). Цвет витаминизированного жира в отдельных партиях колебался от светло-коричневого до коричневого.

С целью получения жира с большим содержанием витамина А были поставлены четыре опыта при соотношении печени и жира 2:1. В этих случаях смесь печени и жира после импульсного аппарата представляла собой сметанообразную массу не расслаивающуюся при длительном выдерживании. Выход жира при обработке этой массы на сепараторе составил в среднем лишь 48,5%, а витамина А — 46% от их содержания в исходном сырье. Для более полной характеристики влияния механического импульса на выделение витамина А в жир, нами введен показатель — «переход» витамина А из печени в жир (количество витамина А в %, перешедшие из печени в жир). Расчет ведут по формуле:

$$x = \frac{b - c}{a} \cdot 100,$$

где:

- x — количество витамина А в %, перешедшее из печени в жир;
 c — содержание витамина А в исходном жире;
 a — содержание витамина А в общем количестве печени;
 b — содержание витамина А в жире после импульсного аппарата;
100 — коэффициент пересчета в проценты.

В наших опытах переход витамина А из печени в жир в процессе перемешивания и обработки фарша печени с жиром в импульсном аппарате, составил 69—98%, что свидетельствует о целесообразности использования импульсного метода для витаминизации жира.

Для выяснения вопроса сохранения витамина А в жире при транспортировке проводили наблюдение над опытными партиями полученного витаминизированного жира. Жир сливали в железные бочки емкостью 200 л, которые помещали на хранение в трюм китобойной базы при средней температуре в трюме 20° С. Для сравнения жир в стеклянных трехлитровых бутылках хранили в холодильных камерах при температурах 0 и —10° С. Как показали наблюдения (табл. 3), при длительном хранении

Таблица 3

Вид тары	Средняя температура в °С	Срок хранения в сутках	Содержание витамина А в и. е. в 1 г жира		Потери витамина А в %	Кислотное число жира КОН на 1 г		Увеличение кислотного числа мг КОН на 1 г жира
			в начале хранения	в конце хранения		в начале хранения	в конце хранения	
Железная бочка емкостью 200 л	20	152	390	300	23	1,89	2,11	0,22
	20	147	790	670	15	4,86	5,64	0,78
	20	112	1060	990	6	1,89	2,83	0,94
	20	40	890	740	17	1,56	2,17	0,61
	20	40	1110	880	20	4,17	5,21	1,04
Стеклянные бутылки емкостью 3 л	0	40	690	648	6	1,43	1,67	0,24
	—10	40	690	680	2	1,43	1,53	0,10

Примечание. 1—3 партии были получены в сезон 1957—1958 гг. 4—7 партии — в сезон 1958—1959 гг. В партии 5 витаминизированный жир получен из некондиционной печени.

(до 5 месяцев) жира в железных бочках потери витамина А не превышали 23%, а в среднем из всех опытов составили 16%. При хранении витаминизированного жира при температуре 0° С в течение 1½ месяцев витамином А практически сохраняется полностью. Кислотное число жира хранившегося в бочках возрастает на 0,2—0,9 мг КОН на 1 г жира.

ВЫВОДЫ

1. Способ механического импульса можно применять для выделения витамина А из печени китов с использованием жира в качестве жидкой среды, передающей импульсы. Этот способ особенно может быть рекомендован для переработки некондиционной печени в условиях непосредственно на судне.

2. В витаминизированном жире, получаемом способом механического импульса из печени антарктических китов, содержится витамина А от 300 до 2000 и. е. на 1 г жира.

Выход витамина А, полученного импульсным способом, не ниже, чем при гидролизе и составляет в среднем 70%.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Мрочков К. А. Печень китов Антарктики как сырье для получения витамина А. Труды ВНИРО. Т. XXV. Пищепромиздат, 1953.
2. Мрочков К. А. Влияние условий антарктического промысла на качество китовой печени как сырья. «Рыбное хозяйство», 1959, № 4.
3. Переплетчик Р. Р. Комплексное использование печени кита. Сб. Китобойный промысел Советского Союза. Изд. журнала «Рыбное хозяйство», 1955.
4. Chayen I. H. Recovery of fat from fat containing material. Brit. Glues and Chemicals Ltd. Гарден Сити, Англия. Патент США 2635104, 14. 04. 53.

5. Chayen I. H. Separation and /or recovery of fat and/ or fatlike material from organic substances containing it them in cellular or similar systems (CCD processes Ltd) Канадский патент 509898, 8. 02. 55.
 6. Chayen I. H., Ashworth D. R. The application of impuls rendering to the animal fat industry. J. Applied Chemical, v. 3, 1953, N 12.
-

КИТОВЫЙ УС КАК ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КОРМОВОГО ПРОДУКТА

Кандидаты техн. наук К. А. МРОЧКОВ и Н. Е. НИКОЛАЕВА,
техник Л. В. СЫСОЕВА

Глутаминовая кислота, которую чаще всего выделяют из белков растительного происхождения, является ценным продуктом, нашедшим широкое применение в медицине [20], а в последние годы и в пищевой промышленности [1].

В США, Японии, Китае глутаминовую кислоту и ее моноватриевую соль (глутаминат натрия) применяют в качестве добавок к мясным, рыбным и овощным блюдам [1, 5, 31]. В Советском Союзе ее испытывали как антиокислитель для мороженой рыбы [15] и в качестве вкусовой добавки в рыбные консервы, пасты и в плавленые сыры с рыбными автолизатами [13].

В СССР глутаминовую кислоту в настоящее время вырабатывают из казеина молока и из рогов и копыт убойного скота, но имеется возможность использовать и другие виды сырья. В частности может быть использован китовый ус, являющийся отходом китобойного промысла.

Целью данной работы являлось выяснение возможности и целесообразности использования уса китов для получения глутаминовой кислоты или глутамината натрия, а также изыскание путей рационального использования остальных аминокислот кератина китового уса.

ЗАГОТОВКА УСА КИТА

Китовый ус, имеющийся у всех видов китов подотряда усатых, представляет собой роговые пластинки с расщепленным внутренним краем, длина которых у китов промысловых видов не превышает 130 см. Пластины расположены непрерывным рядом по всей длине верхней челюсти (с обеих сторон) и служат фильтрующим аппаратом при питании китов. Количество пластин, в зависимости от вида китов и района их обитания, колеблется в пределах от 540 у горбачей до 950 у финвалов южного полушария [19].

При промысловой разделке китов ус отделяют от челюсти вместе с десной и губой. Вес их составляет от 300 кг (горбач) до 900 кг (синий кит), в среднем около 1% веса животного [14].

В пластинах уса (в сыром виде) содержится влаги до 17—18%. Десна содержит главным образом белки склеропроteniды, влажность ее составляет около 80%, вследствие чего она очень не устойчива при хранении. При заготовке уса, пластины его должны быть отделены от десны, промыты и просушены.

По разработанной нами методике, сотрудником научной группы Антарктической китобойной флотилии Э. Е. Виноградовым в сезон 1959—1960 гг. на китобойной базе «Советская Украина» была проведена работа по определению выхода пластин уса (без десны), а также уточнена технологическая инструкция по заготовке и транспортировке уса (табл. 1).

Таблица 1

Вид кита	Выход в % от веса туши кита			
	десны с усом и губой	губ	десны с остатками уса	пластин уса
Синий кит	Не учтено		0,85	0,36
Горбач	0,85	0,11	0,56	0,18
Сейвал	1,08	0,12	0,70	0,26

В настоящее время десну с усом отделяют от челюсти кита при помощи грузовой стрелы и лебедки. Через закрепленный в губе специальный строп подтягивают десну вверх и при непрерывном подрезании фленшерным ножом отделяют ее от челюсти. Наиболее трудоемким процессом является отделение пластин от десны, которое в данное время выполняется вручную специальным острым серпообразным крючком. При промышленной заготовке уса этот процесс может быть механизирован. На рис. 1 представлена рекомендуемая схема заготовки китового уса¹.

Десну с усом закрепляют на подвижной платформе так, чтобы пластины уса находились снизу. При поступательном движении платформы пластины уса, срезаемые дисковой пилой, должны поступать на транспортер. Мойку пластин следует проводить на сетчатом транспортере теплой (50, 60°С) морской водой при помощи барботеров в течение 30—60 сек (в зависимости от степени загрязнения уса). Вымытые пластины уса тем же транспортером должны подаваться к воздушному барботеру,



Рис. 1. Схема технологической линии заготовки китового уса:

1 — платформа, 2 — дисковая пила, 3 — сетчатый транспортер, 4 — водяной барботер, 5 — воздушный барботер, 6 — дробилка, 7 — сушилка.

где при помощи сжатого воздуха с их поверхности удаляют капельки влаги. Подсушивать пластины следует до остаточной влажности 19—20% в сушилке туннельного типа можно и в естественных условиях.

Пластины длиной до 60 см упаковывают в тканевые мешки, более длинные пластины перевязывают бичевой и обшивают мешковиной. Вес таких пачек не должен превышать 50 кг. Транспортировать и хранить китовый ус следует в сухогрузных трюмах в штабелях высотой до 6 рядов.

ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ

В литературе химический состав уса китов освещен весьма слабо [3, 22, 23].

Нами исследован аминокислотный состав уса и определено содержание дикарбоновых аминокислот (глутаминовой и аспарагиновой) в белках уса разных видов китов (финвала, сейвала, синего кита и горбача)².

Для химических анализов отбирали среднюю пробу от нескольких пластин уса, пластины тщательно измельчали и полученную массу перемешивали. Содержание в усе влаги, золы и азота определяли общепринятыми методами, а содержание серы — мапийн-нитратным методом [16].

Жиродержащие вещества определяли по методу, описанному Абэ и Сода и Ивата [22, 23], путем последовательной экстракции их спиртом и эфиром, кроме того, содержание жира определяли в аппарате Дина и Старка после отгона из уса влаги, используя в качестве растворителя толуол.

В табл. 2 приведены результаты химического анализа уса, использованного в лабораторных и заводских опытах. В этой же таблице для сравнения приведены данные, полученные другими исследователями.

Невысокое содержание влаги в некоторых образцах уса объясняется тем, что эти образцы хранили продолжительное время в сухом и теплом помещении. Относительно низкое содержание жировых веществ в этих же образцах свидетельствует о том, что экстракция жира одним эфиром или толуолом не обеспечивает полного обезжиривания уса. В состав жировых веществ китового уса входят следующие компоненты: экстрагируемые спиртом — цетиловый воск, стерины (холестерин и дегидрохолестерин) и экстрагируемые эфиром — цетиловый эфир пальмитиновой и стеариновой кислот [22, 23].

Для определения содержания аминокислот использовали специально очищенный ус. Очистку проводили следующим образом: измельченный ус в течение часа кипятили в 0,5%-ном растворе углекислотного натрия при соотношении уса и раствора 1:4.

¹ В разработке схемы заготовки уса принимал участие мл. науч. сотрудник АКФ «Советская Украина» Э. Е. Виноградов.

² Образцы китового уса были заготовлены научными работниками китобойных флотилий «Слава» и «Советская Украина» А. Н. Головиным и Э. Е. Виноградовым.

Вид кита	Содержание в %						
	влаги	зола	серы	белка (Nx 6.25)	жировых веществ		
					всего	растворимых в спирте	раствори- мых в эфире
Финвал	8,63	3,70	2,86	80,75	2,15	Не определяли	2,15
Финвал	17,17	2,71	2,65	72,50	4,47	1,51	2,96
Финвал*	9,60	2,23	2,43	81,81	0,94**	Не определяли	
Горбач	16,20	1,84	2,73	73,12	4,14	2,07	2,07
Горбач*	9,00	3,60	1,66	83,06	1,73**	Не определяли	
Сейвал*	8,50	3,87	1,70	85,75	1,02**	То же	
Синий кит	17,90	1,65	2,69	73,63	4,70	2,99	1,71
Синий кит*	6,00	2,43	1,73	85,68	1,34**	Не определяли	
Финвал***	16,51	6,35	2,83	74,56	2,55	1,46	1,09
Синий кит***	15,13	3,33	2,49	74,75	4,29	2,86	1,43
Синий кит***	15,22	4,80	—	75,06	2,56	—	—

* Ус использован в заводских опытах.

** Жир извлекали толуолом.

*** Данные Абэ, Сода и Ивата [22, 23].

Затем ус промывали 2—3 раза холодной водой и высушивали на воздухе. Воздушно-сухой ус обрабатывали в начале холодным спиртом в течение 24 ч (при соотношении 1:2), затем при кипячении 0,5 ч. После этого ус обрабатывали эфиром, взятым



Рис. 2. Хроматограмма аминокислотного состава белков уса:

1 — цистеиновая кислота, 2 — аспарагиновая кислота, 3 — глютаминовая кислота, 4 — цистин, 5 — серин, 6 — гликокол, 7 — неизвестная кислота, 8 — оксипролин, 9 — аланин, 10 — гистидин, 11 — орнитин, 12 — лизин с оргинином, 13 — пролин, 14 — лейцины, 15 — метионин с валином, 16 — фенилаланин, 17 — лейцины.

в двукратном количестве от веса уса, в течение 24 ч. После удаления эфира ус высушивали на воздухе. В обработанном таким образом усе содержалось 12,1% влаги, 0,4% жира, 2,2% золы, 2,2% серы и 81,8% белка (Nx 6.25).

Качественный аминокислотный состав белков уса различных китов был определен методом распределительной хроматограммы на бумаге.

На рис. 2 приведена хроматограмма аминокислотного состава солянокислого гидролизата белков уса.

В солянокислых гидролизатах белков уса были обнаружены следующие аминокислоты: аспарагиновая, глютаминовая и цистеиновая, цистин, серин, гликокол, окси-

пролин, аланин, гистидин, орнитин, лизин с аргинином, пролин, лейцин, метионин с валином, фенилаланин, изолейцин. Одно пятно, проявленное на хроматограмме, осталось не идентифицированным. Не обнаружены треонин, триптофан и тирозин. Последние две кислоты возможно не обнаружены, потому что они при кислотном гидролизе разрушаются и в исследуемом гидролизате их концентрация была незначительна. Щелочных же гидролизатов белков уса мы не исследовали.

Данные о содержании глютаминовой кислоты в китовом усе мы в литературе не встречали. По Блоку и Боллинг [3], в китовом усе содержится в %: цистина — 10,8, тирозина — 5,7, фенилаланина — 3,2, триптофана — 1,1, аргинина — 7,0, лизина — 4,3 и гистидина — 1,6.

При определении содержания глютаминовой кислоты в усе китов пользовались хроматографическим методом, разработанным В. Л. Кретович и А. А. Бундель для раздельного определения аспарагиновой и глютаминовой кислот [8, 11]. В основу метода положено свойство дикарбоновых аминокислот неодинаково удерживаться окисью алюминия, предварительно обработанной слабой соляной кислотой. Принцип метода сводится к адсорбции из гидролизата уса дикарбоновых аминокислот на окиси алюминия, последующему элюированию этих кислот и определению азота в элюате (по Кьельдалю).

Из приведенных в табл. 3 данных о содержании дикарбоновых аминокислот (ДКАК) в белках уса различных образцов видно, что китовый ус является богатым источником глютаминовой кислоты и может служить сырьем для ее производства.

Таблица 3

	Азот аминокислот в %					Содержание ДКАК в %						Примечание
	от веса уса		от общего азота уса			от веса уса			от белка в усе			
	глютамин- новая	аспараги- новая	глютамин- новая	аспараги- новая	ДКАК (всего)	глютамин- новая	аспараги- новая	ДКАК (всего)	глютамин- новая	аспараги- новая	ДКАК (всего)	
	1,4	—	10,8	—	—	14,9	3,1	18,0	18,0	—	21,7	Гидролизаты уса не освет- ляли углем (темные) Гидролизаты уса осветля- ли углем
	1,0	—	7,9	—	—	10,9	7,9	18,8	13,1	—	22,7	
	1,3	0,5	10,3	4,0	14,3	14,2	5,0	19,2	17,1	6,0	23,2	
	1,1	0,4	8,1	3,1	11,2	11,1	3,9	15,0	13,4	4,4	18,1	
Среднее	1,2	0,5	9,3	3,6	12,8	12,8	5,0	17,8	15,4	5,3	21,4	

ТЕХНОЛОГИЯ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Обычно глютаминовую кислоту получают из предварительно гидролизованных растительных или животных белков. Нами были испытаны почти все известные методы получения глютаминовой кислоты из кислых гидролизатов белков.

В опытах использовали ус, предварительно очищенный от загрязнений и части жировых веществ кипячением в содовом растворе.

В табл. 4 приведены данные химического состава очищенного уса, использованного в лабораторных опытах.

Таблица 4

Вид кита	Содержание в усе кита в %				
	влаги	золы	серы	жиро- вых ве- ществ	белка (N x x6,25)
Финвал	7,50	2,24	2,18	0,74	86,50
Финвал	12,09	2,28	2,20	0,61	81,62
Синий кит	8,50	1,36	1,49	0,90	83,18

Всего было проведено 30 лабораторных опытов по получению глютаминовой кислоты из уса. В 6 опытах гидролиз проводили с серной кислотой, в одном — с смесью соляной и муравьиной кислот, а в остальных — с соляной кислотой.

Сущность весьма распространенного в зарубежной практике способа получения глутаминовой кислоты из белковых веществ с использованием при гидролизе серной кислоты сводится к следующему. После гидролитического расщепления белков, избыток серной кислоты из гидролизата удаляют в виде нерастворимой соли бария или кальция. В свою очередь, избыток введенного при нейтрализации кислоты щелочно-земельного металла удаляют добавлением к раствору ангидридов слабых кислот CO_2 или SiO_2 .

Глутаминовую кислоту выделяют из общего осадка углекислой или кремниекислой соли щелочно-земельного металла путем перевода этих солей снова в сернокислые. Свободную глутаминовую кислоту выделяют в осадок при pH 1—3,5 [4, 9, 25—29].

Способ получения глутаминовой кислоты с применением соляной кислоты основан на свойстве глутаминовой кислоты образовывать хлористоводородную соль, трудно растворимую в крепкой соляной кислоте, которую отделяют от раствора других аминокислот и переводят в свободное состояние путем нейтрализации ее водного раствора содой (или едкой щелочью) до pH 3,0—3,2. В этих условиях глутаминовая кислота выделяется в виде кристаллического осадка [2, 5, 7, 10, 17].

Кроме указанных основных способов получения глутаминовой кислоты, известны и другие, однако они не получили широкого распространения. В некоторых случаях для гидролитического расщепления белковых веществ применяют едкий натр [24]. Известны также способы получения глутаминовой кислоты синтетическим путем [30, 31].

С целью выбора наиболее рационального метода получения глутаминовой кислоты из китового уса нами в лабораторных условиях были проведены следующие работы:

1) сопоставление существующих методов гидролитического расщепления уса в присутствии серной, соляной и смеси соляной с муравьиной кислот;

2) изыскание оптимального режима гидролитического расщепления уса до аминокислот:

а) при обычном давлении — нагревание массы на открытом огне с обратным холодильником в течение от 8 до 18 ч;

б) в автоклаве при температурах 120 и 134°С в течение 3 и 5 ч (окончание гидролитического расщепления контролировали по биуретовой реакции);

3) выяснение оптимальных концентраций кислот и соотношений уса и кислоты при гидролизе.

Для гидролиза применяли:

а) серную кислоту концентрацией около 40% при соотношении уса и кислоты 1:6 и 1:7 и концентрацией около 20% при соотношении 1:4;

б) соляную кислоту концентрированную при соотношении уса и кислоты 1:2 и 1:0,5*, соляную кислоту концентрацией около 20% при соотношении 1:3 и 1:4 и — концентрацией 25% при соотношении 1:4;

в) смесь в равных количествах 20%-ной соляной кислоты с 50%-ной муравьиной при соотношении 1:3;

4) изыскание лучшего способа очистки препарата для получения глутаминовой кислоты, удовлетворяющей требованиям технических условий. При этом использовали древесный активированный уголь для осветления гидролизата уса, хлористоводородной соли глутаминовой кислоты и свободной глутаминовой кислоты, а также применяли перекристаллизацию хлористоводородной соли глутаминовой кислоты и свободной глутаминовой кислоты.

Основным критерием при оценке получаемых результатов являлись выход и качество глутаминовой кислоты, которое контролировали химическим и хроматографическим методами. Согласно требованиям ВТУ на глутаминовую кислоту образцы глутаминовой кислоты анализировали на содержание в них общего азота, аминного азота, золы и хлоридов. Чистоту образцов глутаминовой кислоты, кроме того, проверяли на одномерных хроматограммах, на которые рядом с испытуемым образцом наносили свидетели (чистые аминокислоты).

В результате экспериментальных работ была разработана технология глутаминовой кислоты из уса (рис. 3). Для гидролиза уса мы, как и другие исследователи [12, 18], выбрали соляную кислоту.

Однако требования, предъявляемые при гидролизе белка (расщепление его до аминокислот и сохранение устойчивости образующихся при этом продуктов расщепления) не обеспечиваются полностью ни одним из известных методов гидролиза. Известно [18], что соляная кислота действует энергичнее серной, т. е. полное расщепление белка достигается за более короткий срок; процесс дезаминирования аминокислот при этом значительно слабее. Однако и в этом случае избежать дезаминирования полностью не удается, так как оно начинается раньше, чем заканчивается гидролиз и протекает тем интенсивнее, чем продолжается дольше гидролиз.

Лопатиной [12] установлены и другие преимущества солянокислого гидролиза перед сернокислым: потеря общего азота при удалении избытка соляной кислоты из

* Соотношение 1:0,5 рекомендовано Рольским и Квапишевским [17].

гидролизата составляет всего 0—4% от исходного, в то время как при удалении избытка серной кислоты, вместе с осадком сернокислого бария теряется 10—17% азота.

Наши опыты показали, что способ получения глутаминовой кислоты из китового уса с использованием для гидролиза серной кислоты очень длителен и сложен. При обработке гидролизата и растворов аминокислот различными реагентами происходят

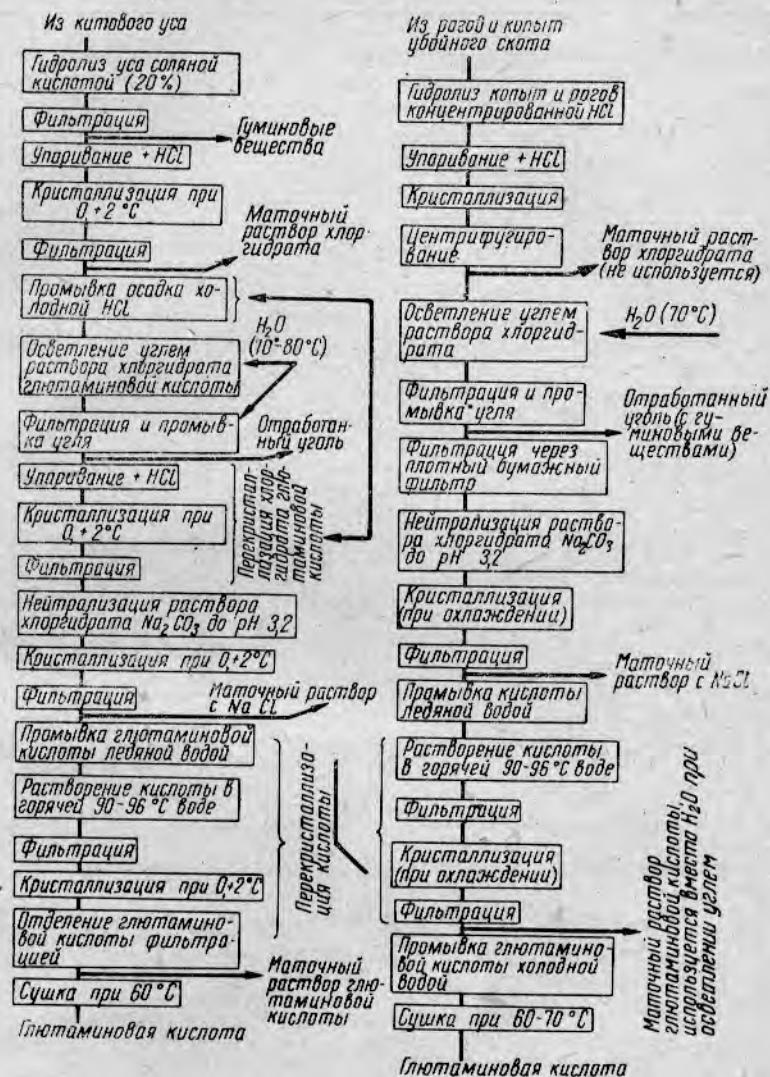


Рис. 3. Схема получения глутаминовой кислоты.

большие потери глутаминовой кислоты с осадками сернокислого бария или кальция. В этих опытах выход глутаминовой кислоты колебался в пределах 1,3—3,1% от веса уса и она содержала примеси тирозина, лейцина и других аминокислот.

Проверенный нами способ получения глутаминовой кислоты с применением для гидролиза уса смеси соляной и муравьиной кислот не дал желаемого результата, хотя по некоторым данным [10] при гидролизе белков такой смесью кислот не образуются гуминовых веществ и гидролизаты получаются прозрачные, что облегчает выделение из них отдельных аминокислот. В нашем опыте гидролизат получился очень темный с большим содержанием гуминовых веществ.

В табл. 5 показан выход глутаминовой кислоты и приведены некоторые данные, характеризующие качество образцов глутаминовой кислоты, полученной из уса в разных опытах с использованием для гидролиза соляной кислоты (данные средние из нескольких опытов).

Варианты технологического процесса		Содержание в %				
Стадия отделения гуминовых веществ	Стадия очистки кислоты	Выход в % от уса	азота общего	глутамина- миновой кислоты	зола	хлоридов
Из гидролизата	Без перекристаллизации . . .	3,92	8,37	87,9	7,67	
То же	Перекристаллизация хлоргидрата из солянокислого раствора	3,77	9,30	93,8	0,13	0,07
"	Перекристаллизация глутаминовой кислоты из водного раствора	3,52	9,40	94,0	0,11	0,08
Из хлоргидрата глутаминовой кислоты	То же	2,00	9,40	94,5	—	0,09

Опыт показал, что в тех случаях, когда гуминовые вещества удаляли не из гидролизата, а из раствора хлоргидрата глутаминовой кислоты в процессе его осветления активированным углем средний выход глутаминовой кислоты составил всего 2,0%.

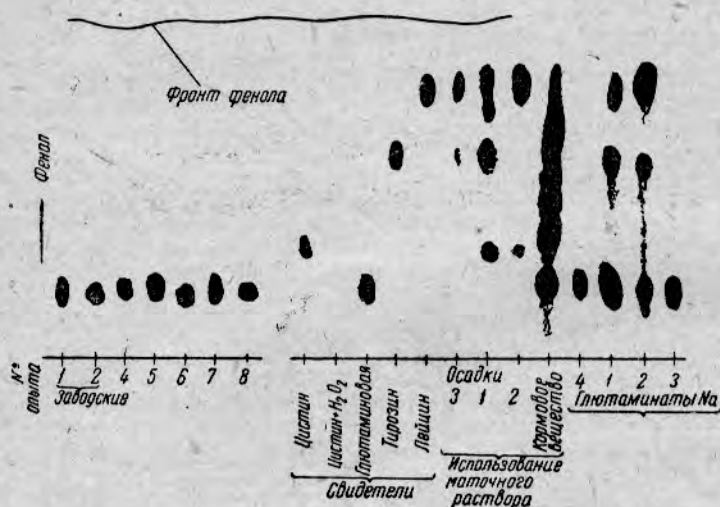


Рис. 4. Одномерная хроматограмма аминокислотного состава осадков, полученных в разных опытах (глутаминовой кислоты, глутамината натрия и др.).

В тех случаях, когда в технологию глутаминовой кислоты была включена операция фильтрования гидролизата для удаления из него гуминовых веществ, средний выход кислоты значительно увеличился и составил 3,52%, максимальный выход глутаминовой кислоты — 4,6%. В этих опытах для получения чистой глутаминовой кислоты ее перекристаллизовывали из водного раствора.

Практически такой же средний выход глутаминовой кислоты (3,77%) получен в опытах, в которых перекристаллизации подвергали хлористоводородную соль глутаминовой кислоты. Гуминовые вещества в этих опытах удаляли из гидролизатов.

Как показал хроматографический анализ (рис. 4) все образцы глутаминовой кислоты, характеристика которых дана в табл. 5, представляют собой чистую кислоту без примеси посторонних аминокислот и солей. Исключением явились образцы первых опытов, в которых содержание поваренной соли было недопустимо высоким, чем и объясняется их повышенная зольность (до 13,0%).

Содержание азота в некоторых образцах, не соответствующее требованиям ВТУ на глютаминовую кислоту, объясняется их несколько повышенной влажностью (до 8%). Обычно глютаминовую кислоту сушат при температуре 60—80°С до остаточного содержания влаги 2—3%.

При сопоставлении результатов опытов становится очевидным, что удаление гуминовых веществ является одним из ответственных моментов технологического процесса получения глютаминовой кислоты. Удаление гуминовых веществ непосредственно из гидролизата обеспечивает более высокий выход глютаминовой кислоты. Это по-видимому объясняется тем, что для осветления водного раствора хлористоводородной соли глютаминовой кислоты, сильно загрязненной гуминовыми веществами, требуется больше активированного угля, чем для осветления раствора освобожденного от них, а уголь, как известно, частично адсорбирует аминокислоты.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛЮТАМИНАТА НАТРИЯ

В пищевой промышленности глютаминовую кислоту применяют чаще всего в виде ее моносодовой соли. Обычно, глютаминат натрия получают путем воздействия на водный раствор глютаминовой кислоты двууглекислым натрием. При этом получают около 120% глютамината натрия от веса глютаминовой кислоты.

В литературе [5] описан также способ получения глютамината натрия путем нейтрализации глютаминовой кислоты 40—50%-ным раствором едкого натра до pH 6 или pH 6,8 [6], последующего осветления раствора активированным углем, вакуум-упаривания осветленного раствора и кристаллизации моносодовой соли глютаминовой кислоты.

Из технологической схемы получения глютаминовой кислоты из китового уса (рис. 3) видно, что глютаминат натрия можно получать на трех этапах процесса, путем нейтрализации до pH 5,5—6,0 водных растворов:

1) хлоргидрата глютаминовой кислоты; 2) глютаминовой кислоты еще не перекристаллизованной; 3) глютаминовой кислоты — готового продукта.

Нам представлялось, что, приготовив чистую глютаминовую кислоту для медицинских целей, не совсем рационально получать из нее глютаминат натрия — пищевкусовой продукт. Поэтому мы проверили возможность получения глютамината натрия из хлористоводородной соли глютаминовой кислоты, а также из перекристаллизованной, т. е. неочищенной глютаминовой кислоты, нейтрализацией их водных растворов содой до pH 5,5—6,8.

В табл. 6 приведены данные опытов по получению глютамината натрия и характеристика его.

Таблица 6

Название исходного вещества, использованного для получения глютамината натрия	pH раствора	Выход продукта в % от веса уса	Характеристика глютамината натрия		
			содержание NaCl в %	цвет	наличие посторонних аминокислот
Хлоргидрат глютаминовой кислоты	6,8	18,9	52	Светло-кремовый	Тирозин, лейцин (немного)
То же	5,5—6,0	21,6	51	Кремовый	То же
"	5,5—6,0	20,0	54	Кремовый	Тирозин (следы)
Глютаминовая кислота перекристаллизованная	6,8	6,5	8	Белый	Нет

Из приведенных в табл. 6 данных видно, что из хлоргидрата глютаминовой кислоты не удается получить чистого глютамината натрия.

Таким образом, нами установлено, что глютаминат натрия следует получать только из глютаминовой кислоты, используя для этого не медицинскую кислоту, а неочищенную (рис. 4). Это позволяет повысить выход пищевкусового продукта до 6% от веса китового уса.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДАТА ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Маточный раствор хлоргидрата глютаминовой кислоты представляет собой смесь всех остальных аминокислот, входящих в состав белков уса. Поэтому весьма желательно его использование.

Исследования по использованию указанного раствора проводились нами в двух направлениях:

1) выделение из раствора отдельных аминокислот (лейцина, тирозина, цистина и др.) для лечебных целей;

2) получение кормового вещества — комплекса аминокислот.

В основу проводимых опытов было положено свойство аминокислот выпадать в осадок при определенной концентрации водородных ионов среды, близкой изоэлектрическим точкам отдельных аминокислот (цистин при pH 5, тирозин — 5,4, лейцин — 6,0), и не одинаково растворяться в воде и различных растворителях. Также были проверены известные методы выделения из белковых гидролизаторов некоторых аминокислот [3, 4, 9, 21].

Многочисленные эксперименты по выделению отдельных аминокислот не дали желаемых результатов, так как способы получения чистых аминокислот весьма трудоемки, требуют большой затраты времени, сопряжены с большими потерями аминокислот, и, что особенно важно, весьма трудно добиться повторимости результатов отдельных опытов. Так, только в одном случае был получен чистый тирозин в количестве 3,1% от веса уса. Чаще же удавалось выделить сразу три аминокислоты — лейцин, тирозин и цистин (рис. 4) или две — лейцин с цистином (3,3%) или лейцин с тирозином (2,5%).

Поэтому последующие опыты были направлены на получение кормового вещества. Как показали опыты, маточный раствор хлоргидрата глютаминовой кислоты следует нейтрализовать до pH 7, упарить нейтральный раствор и осадок высушить под вакуумом. Для нейтрализации маточного раствора следует рекомендовать уксуснокислый натрий, так как при использовании для нейтрализации 30%-ного раствора едкого натра получается мажеобразный осадок, который трудно высушить. В табл. 7 приведены данные анализа осадков и их выход в % от веса уса.

Таблица 7

Выход осадка в %	Содержание в осадке в %		
	влаги	хлористого натрия	смеси аминокислот (по разности)
60,0	7,0	43,0	50,0
75,5	1,0	50,3	48,7
75,7	5,5	44,0	50,5
Среднее 70,4	4,5	45,7	49,7

Из табл. 7 видно, что полученные осадки представляют собой смесь практически равных количеств аминокислот и хлористого натрия при сравнительно невысокой влажности (до 7%), т. е. являются ценным питательным веществом, которое может быть использовано при кормлении животных. Это вещество следует вводить в различные рационы питания животных для обогащения кормов аминокислотами, учитывая состав входящих в кормовой продукт аминокислот (рис. 2) и количество поваренной соли.

Содержание поваренной соли в кормовом продукте можно снизить путем удаления избытка соляной кислоты в процессе гидролиза при помощи инертного газа (азота или углекислого газа), продувая его через гидролизат [32].

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЗАВОДСКИХ УСЛОВИЯХ

Испытание разработанного в лабораторных условиях процесса получения глютаминовой кислоты из китового уса проводили в цехе глютаминовой кислоты Московского желатинового завода¹. Было проведено 2 опыта получения глютаминовой кислоты из уса финвала, синего кита, горбача и сейвала, заготовленного на китобойной базе «Советская Украина» Э. Е. Виноградовым (химический состав уса см. табл. 2).

По техническим условиям мы не могли при проведении процесса получения глютаминовой кислоты в цехе полностью придерживаться рекомендуемой нами технологии. Так, система коммуникаций аппаратов не позволила осуществить отделение гуминовых веществ из солянокислых гидролизатов до процесса кристаллизации хлористоводородной соли глютаминовой кислоты. Кроме того, процесс кристаллизации хлоргидрата протекает без охлаждения, при температуре 40—45°С.

Технологический процесс получения глютаминовой кислоты из китового уса проводили по схеме получения глютаминовой кислоты из рога-копытного сырья (рис. 3). Процесс гидролиза в отличие от лабораторных опытов проводили в эмали-

¹ В работе принимала участие начальник цеха инженер Ц. А. Гафурова.

рованном двутельном вакуум-котле при разрежении 400 мм рт. ст. и обогреве глухим паром давлением до 2 атм. При этом одновременно с расщеплением белков до аминокислот происходило и упаривание гидролизата. Процесс гидролиза и упаривания периодически контролировали по удельному весу гидролизата и заканчивали по достижении удельного веса 1,24—1,25.

Для отделения кристаллов хлористоводородной соли глютаминовой кислоты (вместе с гуминовыми веществами) от маточного раствора использовали корзинчатую центрифугу типа ТВ-60, рабочей емкостью 45 кг, с числом оборотов 1400 в минуту, барабан которой выстилали кислотостойкой (перхлорвиниловой) тканью. Для снижения потерь хлоргидрата в центрифугу вносили взвесь активированного угля (марки А) в воде; уголь располагался тонким слоем на ткани, расход угля составлял 1,3—1,5% к весу центрифугируемой массы. Продолжительность центрифугирования массы в зависимости от количества хлоргидрата составляла от 6 до 10 ч.

В табл. 8 приведены некоторые показатели технологического процесса получения хлористоводородной соли глютаминовой кислоты.

Таблица 8

Номер опыта	Вид сырья	Количество уса в кг	Гидролиз и упаривание		Кристаллизация		Центрифугирование		
			расход солевой кислоты (технической) в % от веса уса	продолжительность в часах	расход солевой кислоты х. ч. в % от веса уса	продолжительность в часах	расход активированного угля в % от веса уса	выход хлоргидрата с гуминовыми веществами	
								в кг	в % от веса уса
1	Ус финвала и горбача . . .	91	205	99	28	240	2,0	22,6	24,8
2	Ус сейвала и синего кита .	144	350	155	18	104	1,7	16,0	11,1

Как видно из табл. 8 первый этап процесса получения глютаминовой кислоты наиболее удачно прошел в опыте 1, где выход хлоргидрата оказался более чем в 2 раза выше по сравнению с выходом в опыте 2. Это объясняется неполной кристаллизацией хлоргидрата в опыте 2, вследствие сокращения по техническим причинам продолжительности процесса (продолжительность кристаллизации в опыте 2 около 4 суток, против 10 суток в опыте 1).

В табл. 9 приведены показатели технологического процесса получения глютаминовой кислоты из ее хлористоводородной соли.

Таблица 9

Осветление хлоргидрата					Нейтрализация раствора хлоргидрата		Количество глютаминовой кислоты после перекристаллизации в кг	продолжительность сушки в часах	Сушка	
расход (в % от веса хлоргидрата)		раствор хлоргидрата глютаминовой кислоты			расход Na_2CO_3 в % от веса уса	выход сырой глютаминовой кислоты в кг			выход глютаминовой кислоты	
воды	активированного угля	удельный вес	выход						в кг	в % от веса уса
			в л/кг	в % от веса уса					в кг	в % от веса уса
106	35	1,17	46/54	59,3	4,4	6,35	3,0	12	2,15	2,36
150	28	1,15	57/65	45,1	1,9	6,0	3,0	12	1,65	1,14

Фильтрацию осветленного раствора хлоргидрата проводили на нутч-фильтрах через перхлорвиниловую ткань, а растворов глютаминовой кислоты (при отделении от маточного раствора и перекристаллизации) — через бязевый и плотный бумажный фильтры, при разрежении 300—400 мм рт. ст. Более высокий выход глютаминовой кислоты в опыте II (2,36% от веса уса) получен вследствие создания наиболее благоприятных по сравнению с опытом 2, условий для процесса кристаллизации хлористоводородной соли.

Однако в результате отклонения от рекомендуемой нами технологии: 1) гуминовые вещества из гидролизата не удаляли, а освобождались от них при осветле-

нии углем хлоргидрата глютаминовой кислоты, 2) холод при кристаллизации не применяли — выход глютаминовой кислоты снизился почти вдвое по сравнению с лабораторными опытами. Полученная в заводских условиях глютаминовая кислота, как показал хроматографический анализ (рис. 4), была абсолютно чистой.

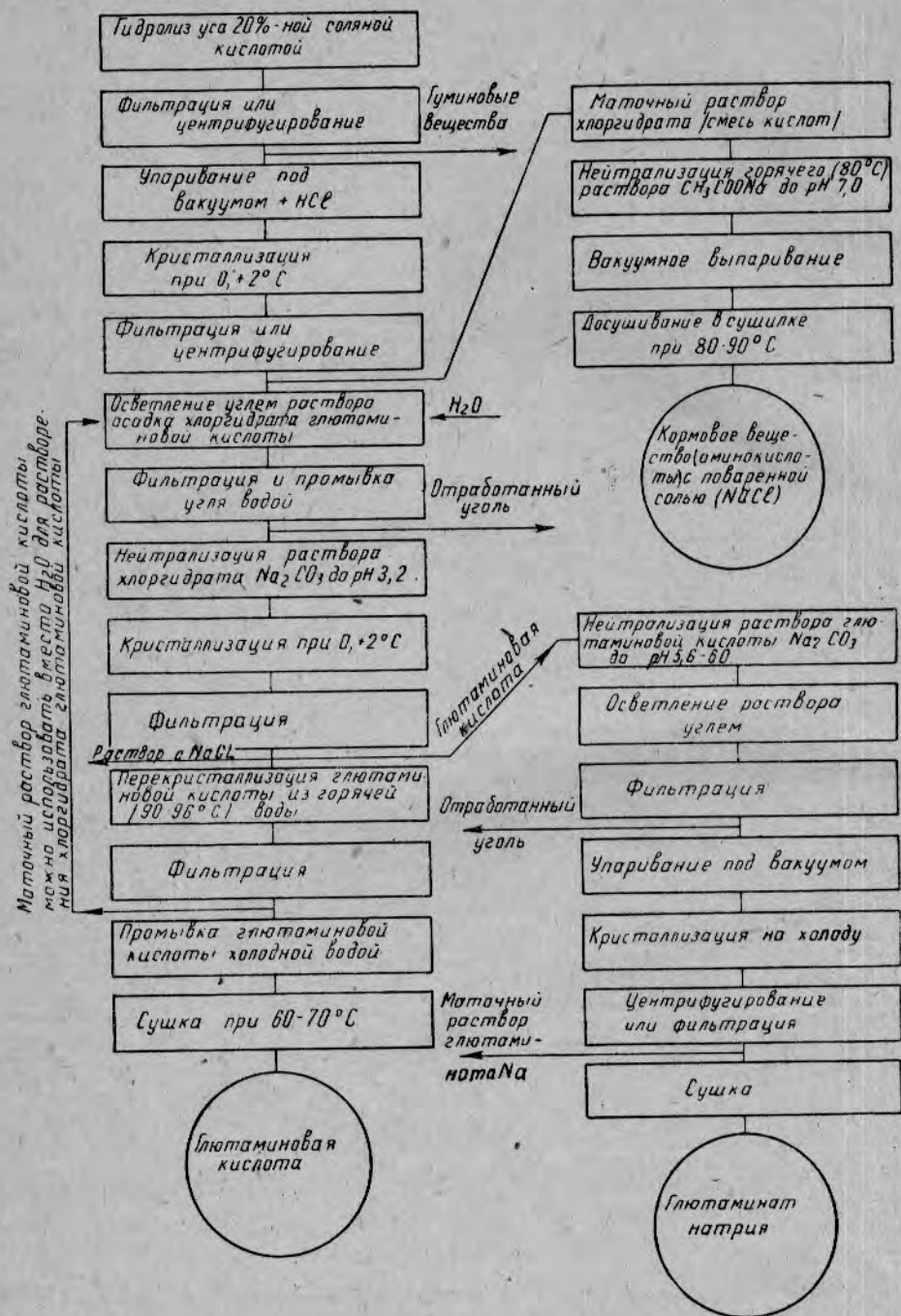


Рис. 5. Схема комплексного использования солянокислого гидролизата уса китая.

Полный анализ средней пробы глютаминовой кислоты, полученной в обоих опытах, показал ее высокие качества, удовлетворяющие требованиям технических условий на глютаминовую кислоту (табл. 10) *.

* Анализ проводили в лаборатории Московского аптекоуправления.

Производственная проверка получения глютаминовой кислоты из китового уса по технологической схеме, применяемой для рога-копытного сырья, показала что получается продукт высокого качества, а выход его примерно в 2,5 раза выше, чем при переработке рогов и копыт.

Таблица 10

Показатели	Результаты анализа глютаминовой кислоты из уса китов	Требования ВТУ
Содержание общего азота в % . . .	9,47	9,4—9,55
Содержание формально-титруемого азота в пересчете на глютаминовую кислоту в %	97,1	94—100
Удельное вращение 5%-ного раствора глютаминовой кислоты в 2,5%-ном растворе соляной кислоты в градусах	+32	+30,0+32,5
Температура плавления в °С	189	Не ниже 189
Наибольшее количество допустимых примесей (в %):		
а) остаток после прокаливания	0,1	Не более 0,2
б) тяжелые металлы	—	Не более 0,001
в) мышьяк	Нет	Нет
г) хлориды	0,1	Не более 0,1

В результате опытов, проведенных в лабораторных и заводских условиях, предложена схема (рис. 5) комплексного использования солянокислого гидролизата китового уса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенными исследованиями доказано, что в кератине уса китов содержатся почти все аминокислоты, присущие животным белкам. Он содержит 13% глютаминовой кислоты и может служить источником ее получения. После выделения глютаминовой кислоты из солянокислого гидролизата уса остается смесь большого количества аминокислот, которая может быть использована в качестве кормового продукта. Для производства глютаминовой кислоты и кормового продукта можно использовать ус от всех видов промысловых китов, заготавливая его в местах промысла. Выход пластины уса составляет 0,2—0,4% от веса туши кита.

В целях лучшей организации труда заготовку уса на китобойных базах следует механизировать, создав для этого специальную поточную линию.

По предлагаемой нами технологии, при соблюдении оптимальных условий процесса может быть получено в % от веса перерабатываемого уса: глютаминовой кислоты до 4,5 или глютамината натрия около 5,0 и кормового продукта около 70,0%.

Полученные нами результаты указывают на целесообразность внедрения в промышленность комплексного использования китового уса.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бабаян М. А. Глютаминат натрия — ценный вкусовой продукт. «Природа», 1952, № 5.
2. Беспалов И. Г. и Мавринская В. Н. Получение глютаминовой кислоты. «Медицинская промышленность СССР», Медгиз, 1950, № 4.
3. Блок Р. и Боллинг Д. Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов. Изд-во ИЛ., 1949.
4. Броуде Л. Краткое руководство при практических занятиях по биологической химии. Медгиз, 1933.
5. Вечер А. С. О промышленном производстве глютаминовой кислоты и ее мононатриевой соли. «Известия высших учебных заведений». Пищевая технология. Изд. Краснодарского института пищевой промышленности, 1959, № 1.
6. Войтковик С. и др. Способ получения глютамината натрия. Реферативный журнал «Химия» (69655). Изд-во АН СССР, 1959, № 19.

7. Дроздов Н. С. Выделение аргинина из белковых гидролизатов, Практическое руководство по биохимии мяса. Пищепромиздат, 1950.
8. Ермаков А. И., Арасимович В. В., Смирнова-Иконникова М. И. и Мурри И. К. Методы биохимического исследования растений, Сельхозгиз, 1952.
9. Кизель А. Р. Практическое руководство по биохимии растений. Биомедгиз, 1934.
10. Комков И. П., Дивинский А. Ф. и Логинова О. А. Получение глютаминовой кислоты из природных материалов. «Известия высших учебных заведений Министерства Высшего образования СССР». Пищевая технология. Изд-во Краснодарского института пищевой промышленности, 1959, № 1.
11. Кретович В. А. и Бундель А. А. Раздельное определение аспарагиновой и глютаминовой кислот хроматографическим методом. ДАН СССР, Т. 73, 1950, № 4.
12. Лопатина Н. И. О содержании некоторых аминокислот в белках женского молока в различные периоды лактации. Автореферат диссертации. Ленинградский Гос. Педиатрический медицинский институт, 1952.
13. Макарова Т. И., Павлова У. Г. и Сергеева Т. В. Приготовление паст из сельдевых рыб. «Рыбное хозяйство», 1956, № 12.
14. Мрочков К. А. Весовой и химический состав китового сырья. В книге «Китобойный промысел Советского Союза». Изд. журнала «Рыбное хозяйство», 1955.
15. Переплетчик Р. Р. Применение антиокислителей при хранении мороженой рыбы. «Рыбное хозяйство», 1956, № 10.
16. Попандопуло П. Х. и Рубинова С. С. Методы минерального анализа. Изд. ВНИИ животноводства. М., 1955.
17. Рольский С. и Квалишевский В. Получение глютаминовой кислоты путем гидролиза кератинсодержащего животного сырья. Реферативный журнал «Химия». Изд-во АН СССР, (46837), 1959, № 13.
18. Стахеева-Каверзнева Е. Д. Химическая природа белков крови. Журнал общей химии, т. XIII. Вып. 6, 1943.
19. Томили А. Г. Звери СССР и прилежащих стран. Том IX. Китобразные. Изд-во АН СССР. 1957.
20. Труды конференции по производству и использованию аминокислот в медицине. Изд. МГУ, 1956.
21. Химия белка. Сб. статей. Изд-во ИЛ. М., 1949.
22. Абэ-Ивата. Стерин, содержащийся в китовом усе. J. Oil Chemists Soc. Japan, 3, 1954, N 5.
23. Abe J. and Soda J. Chemical Studies on the Whale Body. I Research of Baleens from Fin Whale and Blue Whale by the Electron Microscope and the Isolation of Lipides from them. Bulletin Japanese Society of Scientific Fisheries, 18, 1953, N 7.
24. Braamsnaes F. Stoffet, der gæver den skaldte kodsmaag — det treade krydderi. Natriumglutaminat og det anvendelse i levnedsmidler. Ingeniøren, 62, 1953, N 28.
25. Frognet L. Procédé de fabrication d'acide glutamique a partir de produits laitiers. Французский патент 1119549, 21. 06, 1956.
26. Hoglan F. A. Production of glutamic acid. International Minerals and Chemical Corp. Патент США 2647142, 28. 07. 1953.
27. Hoglan F. A. Manufacture of glutamic acid. International Minerals and Chemical Corp. Канадский патент 500727, 16. 03. 1954.
28. Hoglan F. A. Pugh Preston Jr. Treatment of protein hydrolysates. International Minerals & Chemical corp. Патент США 2751408, 19. 06. 1954.
29. Jones W. E. Treatment of glutamic acid containing hydrolysates. International Minerals and Chemical Corp., Патент США 2723291, 8. 11. 1955.
30. Neukom H. Über die technische Herstellung und die Anwendung von Natriumglutamat. Chemie, 10, 1956, N 9.
31. Schiller K. Mononatriumglutamat. III Stärke, 7, 1955, N 9.
32. Verfahren und Vorrichtung zum Entfernen von überschüssiger Salzsäure bei der Eirveisshydrolyse, (C. H. Knor. A—G) Патент ФРГ 1031621, 20. 11. 1958.

РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОРМОВОЙ МУКИ ИЗ СВЕЖИХ И КОНСЕРВИРОВАННЫХ КИСЛОТАМИ РЫБНЫХ ОТХОДОВ

Канд. техн. наук Л. Н. ЕГОРОВА, мл. науч. сотр. М. Н. ЕРЕМЕЕВА

Выход и качество кормовой муки в значительной степени зависят от свежести сырья, поступающего на переработку. Поэтому в некоторых странах для сохранения качества сырья применяют специальные консерванты.

В Норвегии для консервирования сельди, перерабатываемой на муку, широко применяют нитрит натрия и формалин [1]. Опытные работы по консервированию кильки нитритом натрия, проводившиеся в Каспиро [3] подтверждают эффективность

применения нитрита натрия как консерванта [3]. Из-за известной ядовитости нитрита натрия, использование его на судах, добывающих пищевое сырье, затруднительно, но на плавучих рыбномучных заводах его можно применять. В Швеции, Дании и др. странах распространен способ кислотного консервирования рыбных отходов и непishевой рыбы [8]. Во ВНИРО проведены исследования по консервированию кислотами рыбного сырья, которое в последующем использовали в сельском хозяйстве и пушном звероводстве [2, 4, 5, 6, 7]. При консервировании кислотами продолжительность хранения продукта увеличивается, так как он после нескольких дней хранения становится стерильным. Представляет интерес возможность использования рыбного сырья, консервированного кислотами, для приготовления из него кормовой муки.

Опыты по приготовлению кормовой муки из свежих и консервированных рыбных отходов проводили методом высушивания под вакуумом и методом с применением азеотропной отгонки. При использовании свежего сырья испытывали прессовый способ приготовления муки. Исследовали химический состав¹ и определяли содержание витамина В₁₂ в сырье и в получаемой из этого сырья муке. В некоторых опытах определяли кислотность жира муки, а также количество экстрактивных азотистых веществ в муке разных способов приготовления.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ МУКИ ВЫСУШИВАНИЕМ ПОД ВАКУУМОМ

Измельченное свежее или консервированное кислотой сырье помещали в вакуум-сушильный шкаф на противне слоем толщиной 0,5—1,0 см. Сырье высушивали в течение 5—6 ч при температуре от 60 до 80°C при остаточном давлении 10—30 мм. Высушенную муку обезжиривали дихлорэтаном при температуре 18—20°C и измельчали в ступке.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ МУКИ МЕТОДОМ АЗЕОТРОПНОЙ ОТГОНКИ С ДИХЛОРЕТАНОМ

Сырье, консервированное серной или соляной кислотой, нейтрализовали мелом, взятом в количестве 3—4% к весу сырья, смешивали с трехкратным количеством дихлорэтана и помещали в колбу аппарата (рис. 1).

Колбу с содержимым нагревали в солевой бане, кипящей при 106°C. При этом вместе с парами растворителя отгонялась влага, содержащаяся в сырье. Процесс отгонки влаги продолжался 2—3,5 ч. Окончание обезвоживания массы определяли по объему отогнанной влаги. При этом остаточная влага массы составляла не более 8%. По окончании отгонки растворитель с растворенным в нем жиром сливали, а высушенную массу оставляли на воздухе для выветривания, которое продолжалось в течение 15—18 ч. Таким же способом обезвоживали и обезжиривали сырье, консервированное муравьиной кислотой, только в этом случае нейтрализацию мелом не производили.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ МУКИ ПРЕССОВЫМ МЕТОДОМ

Прессовым методом готовили муку только из свежих рыбных отходов, так как консервированное кислотами сырье после хранения в течение 1—2 недель в результате автолитических процессов приобретает жидкую консистенцию.

Сырье проваривали в течение 15 мин, затем массу отжимали на ручном прессе и высушивали под вакуумом. Бульон полученный при прессовании упаривали под вакуумом и из этой массы также получали муку. Муку не обезжиривали.

В табл. 1 приведены результаты анализа сырья и муки, приготовленной разными способами. Полученные данные показывают различие в составе муки, изготовленной разными способами из одного и того же сырья, а также разный выход муки из сырья мороженого и консервированного. Выход муки из сырья консервированного кислотами

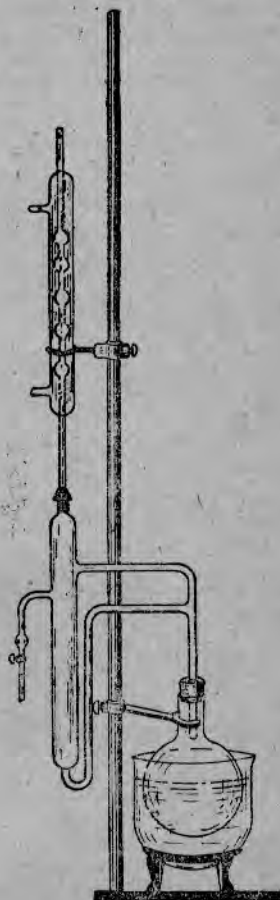


Рис. 1. Аппарат для высушивания и обезжиривания измельченного свежего или консервированного сырья.

¹ В проведении химических анализов принимала участие Н. Ф. Ермолаева.

больше вследствие повышенного содержания минеральных веществ. Наиболее низкий выход муки в основном получен при применении прессового способа.

По содержанию белка выгодно отличается мука, полученная способом высушивания под вакуумом. Количество минеральных веществ в муке, приготовленной из свежего сырья прессовым методом (около 35%) значительно больше, чем в муке, приготовленной другими, описанными выше способами, из того же сырья (27,5—30,0%).

Опыты по приготовлению муки из голов и внутренностей сазана и леща, консервированных серной кислотой и хранившихся в течение 5 месяцев, показали, что в муке, полученной высушиванием под вакуумом (табл. 2), содержится белка больше, чем в муке, полученной с применением азеотропной отгонки.

Таблица 1

Объект исследования	Выход муки в %	Содержание в муке в %					
		белка		зола		жира	влаги
		в сыром веществе	в сухом веществе	в сыром веществе	в сухом веществе	в сыром веществе	
Исходное сырье—мороженое	—	13,4	56,2	5,1	21,4	2,9	76,2
Мука, приготовленная из мороженого сырья:							
прессовым методом	18,8	50,8	54,9	32,1	34,9	0,8	7,8
высушиванием под вакуумом	23,6	66,1	74,8	26,5	30,1	0,3	11,3
азеотропной отгонкой с дихлорэтаном	22,3	62,5	68,4	24,1	27,4	1,9	8,6
Мука, приготовленная из отжатого на прессе бульона:							
высушиванием под вакуумом	6,7	85,0	94,4	5,5	6,1	3,46	10,0
Сырье консервированное кислотами:							
соляной	—	14,7	54,9	5,8	21,6	3,8	73,1
серной	—	13,9	40,7	8,9	26,1	4,2	65,8
муравьиной	—	13,68	47,5	5,8	20,2	4,3	71,2
Мука, приготовленная путем сушки под вакуумом из сырья, консервированного кислотами:							
серной	30,0	51,4	60,7	33,2	39,3	1,3	15,6
соляной	25,1	55,4	61,8	29,1	32,6	0,5	10,8
муравьиной	24,5	60,3	70,9	23,8	28,1	1,3	15,2
Мука, приготовленная методом азеотропной отгонки с дихлорэтаном из сырья консервированного кислотами ¹ :							
серной	29,0	47,4	51,4	31,6	34,3	1,0	7,8
соляной	26,1	49,7	52,9	32,5	34,6	0,5	6,1
муравьиной	26,2	59,2	64,0	25,2	27,2	2,4	7,5

¹ Законсервированное кислотами сырье до переработки хранилось 15 суток.

Таблица 2

Способ приготовления муки	Добавлено мела в % к весу сырья	Продолжительность высушивания в часах	Выход муки в % к весу сырья	Содержание в муке в %					
				белка		зола		жира	влаги
				в сыром веществе	в сухом веществе	в сыром веществе	в сухом веществе	в сыром веществе	
Высушивание под вакуумом	3	5,5	30,8	48,1	55,5	32,0	36,1	0,7	13,3
	3	5,0	32,4	41,3	48,1	32,6	38,0	2,6	14,1
	4	5,5	31,7	48,7	55,9	34,7	39,8	0,8	12,8
Азеотропная отгонка	3	2	32,0	42,7	47,7	31,3	34,1	1,4	10,6
	3	3	32,9	41,3	45,3	31,3	34,4	4,8	8,8
	3	3,5	31,5	40,4	44,4	34,0	37,4	1,4	9,1

Таблица 3

Объект исследования	Способ обработки	Общее количество азота в %	Азот экстрактивных веществ в %		
			к исследуемому веществу	к общему количеству азота	к азоту экстрактивных веществ в сырье
Сырье — головы и внутренности сазана и леща	Консервирование серной кислотой	2,23	1,66	74,2	100
Мука из консервированных голов и внутренностей сазана и леща	Высушивание под вакуумом . .	7,37	1,55	21,7	29,0
То же	Азеотропная отгонка	6,64	1,26	18,8	25,3
Сырье — головы и внутренности камбалы	Консервирование серной кислотой	2,22	1,53	68,9	100
Мука из консервированных голов и внутренностей камбалы	Высушивание под вакуумом . .	8,20	1,45	17,7	25,6
То же	Азеотропная отгонка	7,58	1,50	19,7	28,6
Сырье — головы и внутренности камбалы	Консервирование соляной кислотой	2,36	1,61	68,4	100
Мука из консервированных голов и внутренностей камбалы	Высушивание под вакуумом . .	8,83	1,85	20,9	29,1
То же	Азеотропная отгонка	6,13	1,87	23,5	34,3
Сырье — головы и внутренности камбалы	Консервирование муравьиной кислотой	2,19	1,60	73,0	—
Мука из консервированных голов и внутренностей камбалы	Высушивание под вакуумом . .	9,62	1,84	19,2	26,3
То же	Азеотропная отгонка	7,47	1,83	24,5	33,5

Таблица 4

Номер опыта	Вид сырья, из которого приготовлена мука	Способ приготовления муки	Содержание витамина B ₁₂ в 1 мг сухого вещества муки
1	Головы и внутренности сазана и леща, консервированные серной кислотой То же	Высушивание под вакуумом	316
		Азеотропная отгонка	152
2	То же Головы и внутренности сазана и леща, консервированные серной кислотой	Высушивание под вакуумом	266
		Азеотропная отгонка	103
3	Головы и внутренности камбалы То же	Высушивание под вакуумом	606
		Азеотропная отгонка	521
	Жом, полученный после варки и прессования голов и внутренностей камбалы Бульон, полученный при прессовании голов и внутренностей камбалы после их проваривания	Высушивание	276
		Высушивание под вакуумом	972

В процессе приготовления муки из сырья, консервированного кислотами, проводили наблюдения за изменением количества азота экстрактивных веществ. Результаты этих наблюдений показаны в табл. 3. Экстрактивного азота в муке значительно меньше, чем в сырье, из которого готовили муку. При этом в муке, полученной из консервированного сырья высушиванием под вакуумом, количество азота экстрактивных веществ равно в среднем 27,5%, а в муке, полученной методом азеотропной отгонки из того же сырья, — 30,4% от содержания его в сырье. Некоторую разницу в содержании азота экстрактивных веществ в муке, полученной разными способами из одного сырья, предположительно можно объяснить более длительным воздействием температуры при получении муки высушиванием под вакуумом (в течение 5—5,5 ч) по сравнению с продолжительностью воздействия (2—3,5 ч) при азеотропной отгонке.

Содержание витамина В₁₂ в муке, приготовленной разными способами из одного и того же сырья, показано в табл. 4.

Приведенные данные показывают, что в высушенной под вакуумом муке содержится витамина В₁₂ больше, чем в муке, приготовленной из того же сырья методом азеотропной отгонки.

Очень высокое содержание витамина В₁₂ оказалось в муке из подпрессового бульона.

При исследовании муки, приготовленной из сырья, консервированного серной кислотой, обнаружено, что жир муки вакуумной сушки имеет кислотное число от 9,7 до 18,8, а жир муки азеотропной отгонки — от 12,1 до 19,2.

ВЫВОДЫ

1. Рыбное сырье, консервированное кислотами, нельзя перерабатывать на муку прессовым способом, так как при хранении консервированная масса становится разжиженной. Однако это сырье, по-видимому, можно перерабатывать по способу прямой сушки в вакуум-сушильных установках типа Лаабса или по способу азеотропной отгонки.
2. Выход муки при обработке сырья методом прямой сушки на 20—25% больше, чем при прессовом способе.
3. Повышенный выход муки из сырья, консервированного минеральными кислотами, следует отнести за счет минеральных веществ, образующихся при нейтрализации консервированной массы мелом.
4. Содержание витамина В₁₂ в муке, полученной прессовым способом, значительно ниже, чем в муке, полученной другими способами. В муке, полученной способом высушивания под вакуумом, содержится больше витамина В₁₂, чем в муке азеотропной отгонки с дихлорэтаном. В муке из подпрессового бульона содержится в 3—4 раза больше витамина В₁₂, чем в муке вакуумной сушки.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Н. Т. Новое в производстве кормовой рыбной муки и жира. «Рыбная промышленность за рубежом», Изд. журнала «Рыбное хозяйство», 1956.
2. Егорова Л. Н., Рехина Н. И. Получение рыбных кормов кислотного консервирования, Информационный сборник ВНИРО, № 3, т. 2, 1957.
3. Куликов Н. А. О консервировании нитритом натрия каспийской кильки для производства кормовой муки, «Рыбное хозяйство», 1959, № 10.
4. Лагунов Л. Л., Егорова Л. Н., Рехина Н. И., Еремеева М. Н. Исследование процесса кислотного консервирования рыбы и рыбных отходов, Труды ВНИРО, т. 35, Пищепромиздат, 1958.
5. Лагунов Л. Л., Егорова Л. Н., Рехина Н. И., Еремеева М. Н. Консервирование кислотами рыбных отходов и малоценной рыбы, «Рыбное хозяйство», 1956, № 9.
6. Перельдик Н. Ш., Аргутинская С. В. и др. Кормление пушных зверей рыбным кормом, консервированным кислотами, Каракулеводство и звероводство, 1957, № 4.
7. Шкункова Ю. С., Консервированные рыбные отходы — ценный корм, Свиноводство, 1959, № 2.
8. Petersen H. Acid preservation of fish and fish offal, FAO Fisheries Bull., v. 6, N 1—2, 1953.

АЗЕОТРОПНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВОЙ РЫБНОЙ МУКИ

Канд. техн. наук Ю. С. ДАВЫДОВА

Ценность кормовой рыбной муки обусловлена не только белковой частью, но и в меньшей степени содержащимися в ней витаминами и микроэлементами. Малоценную рыбу и отходы рыбной промышленности перерабатывают на кормовую муку по технологической схеме, включающей процессы варки и прессования с последующим использованием подпрессовых бульонов, либо в аппаратах прямой сушки. В этих процессах сырье подвергается воздействию высоких (более 100°С) температур, неблагоприятно влияющих на качество кормовой рыбной муки, кроме того, в получаемой муке содержится большое количество жира.

В практике лабораторных работ известен способ удаления воды из материала с одновременным обезжириванием его при помощи отгона растворителя и воды в виде их азеотропной смеси (так называемый азеотропный способ). При этом способе длительное время сохраняется невысокая температура, обычно не превышающая 70—80°С.

При применении азеотропного способа к биологическим объектам можно получить продукты с менее измененным качеством по сравнению с продуктами, полученными сушкой при более высокой температуре (выше 100°С) и в присутствии воздуха.

За рубежом [5] азеотропный способ был применен при получении обезвоженного мяса.

Целью настоящей работы было проверить в лабораторных условиях возможность применения азеотропного способа для получения кормовой рыбной муки из мяса и внутренностей рыб.

ПОЛУЧЕНИЕ КОРМОВОЙ МУКИ ИЗ МЯСА И ВНУТРЕННОСТЕЙ РЫБ АЗЕОТРОПНЫМ СПОСОБОМ

В опытах по получению кормовой муки из мяса рыб использовали мороженое тресковое филе и мороженое мясо сахалинского минтая. Сырье предварительно дефростировали на воздухе, а затем пропускали через мясорубку. В опытах по получению кормовой муки из внутренностей рыб использовали внутренности морского окуня, сахалинского минтая, сельди и смесь внутренностей налима, трески, ставриды, скумбрии и морского окуня.

В качестве растворителя применяли дихлорэтан, который в смеси с водой дает азеотропную смесь, кипящую при температуре 72°С. Азеотропный способ получения кормовой муки из мяса и внутренностей рыб осуществлялся следующим образом.

Сырье в виде фарша помещали в круглодонную колбу и заливали дихлорэтаном. Колбу соединяли со специальной колонкой, имеющей водоотводную трубку и трубку для отвода растворителя. Колонку соединяли с вертикальным шариковым холодильником. Колбу с содержимым нагревали на электроплитке. Пары дихлорэтана вместе с парами воды, содержащейся в обрабатываемом сырье, охлаждались в холодильнике и стекали в колонку, где происходило разделение воды и дихлорэтана. Дихлорэтан, по мере скопления его в колонке, по отводной трубке ее вновь поступал в отгонную колбу, а вода через отводную трубку сливалась в мерный цилиндр. Процесс обезвоживания и обезжиривания продолжался до тех пор, пока вода переставала отделяться (до содержания влаги в готовом продукте в среднем 12%).

Обезвоженную массу отфильтровывали через марлю (в случае обработки мяса рыбы) или через бумажный фильтр (в случае обработки внутренностей рыб), промывали на фильтре чистым дихлорэтаном и затем рассыпали тонким слоем в вытяжном шкафу для выветривания остатков дихлорэтана. Выветривание длилось в течение 24 ч; при этом дихлорэтан удалялся практически полностью. Обезвоженную и обезжиренную массу после выветривания растирали в ступке и просеивали через сито с отверстиями 0,25 мм (для мяса) и 0,5 мм (для внутренностей).

Предварительными опытами установлено, что процесс отгонки протекает более равномерно и полно при соотношении сырья и растворителя 1:3 (по весу). Во всех последующих опытах соблюдалось это соотношение.

Краткая технологическая характеристика проведенных опытов дана в табл. 1.

Как видно из табл. 1, продолжительность процесса и выход готового продукта зависят от вида сырья. При получении кормовой муки из мяса рыб продолжительность процесса составляла от 3,5 до 9 ч; из внутренностей рыб — от 2,5 до 7 ч. Выход готового продукта при обработке мяса рыб составлял от 20,0 до 24,5%, при обработке внутренностей рыб от 13,2 до 22,6%. Такие большие колебания в выходах готового продукта при обработке внутренностей рыб обусловлены большими колебаниями жирности исходного сырья.

Цвет обезвоженного и обезжиренного продукта, полученного азеотропным способом из мяса рыб, светло-кремовый, полученного из внутренностей рыб — светло-коричневый; запах в первом случае рыбный, а во втором присущий обычной рыбной кормовой муке.

Таблица 1

Исходное сырье	Продолжительность процесса в часах	Выход готового продукта в % к весу сырья
Филе трески	8	20,7
	8	21,9
	9	—
	9	20,0
Мясо минтая	4	24,5
	3,5	22,1
Внутренности морского окуня . . .	5,5	13,3
	5,5	13,2
Внутренности минтая	7	18,9
	4	19,8
	4	18,1
Смесь внутренностей рыб	2,5	22,6
Внутренности сельди	3,5	14,5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ И ГОТОВОГО ПРОДУКТА

При проведении опытов по получению обезвоженного и обезжиренного продукта из мяса и внутренностей рыб азеотропным способом определяли химический состав (влага, жир, белок, зола) сырья и готового продукта. Кроме того, в готовом продукте, полученном при обработке внутренностей рыб указанным способом, а также в исходном сырье определяли содержание витаминов А, D₃ и группы В (В₁, В₂ и В₁₂). Определяли также набухаемость готового продукта.

Влагу, жир, белок и золу определяли по общепринятым методикам. Витамины А, D, В₁, В₂ определяли по действующему ГОСТу [2]; витамин В₁₂ — микробиологическим методом [4].

Набухаемость готового продукта определяли следующим образом. В градуированную пробирку насыпали готовый продукт — муку. Высота столбика насыпанного в пробирку готового продукта после легкого уплотнения его (путем постукивания пробирки о стол) во всех определениях была 10 мм (h_1). В пробирку добавляли дистиллированную воду в количестве 10 мл. Набухание муки происходило при температуре 22°С в течение 2 ч, после чего измеряли высоту набухшей муки (h_2). Отношение высоты столбика набухшего продукта к высоте столбика продукта до набухания (h_2/h_1) характеризует величину набухания [1].

Результаты определений приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, при обработке сырья азеотропным способом содержание влаги и жира в мясе рыб уменьшается соответственно в 5—6 и 3 раза, в жирных внутренностях (сельдь, морской окунь) — в 3—4 и 8—12 раз и в тощих внутренностях (ставрида, налим, скумбрия) — в 5—6 раз по сравнению с содержанием влаги и жира в исходном сырье. Количество белковых и минеральных веществ в мясе и внутренностях рыб при обработке сырья азеотропным способом остается практически неизменным. Наблюдаемое увеличение относительного содержания белковых и минеральных веществ в обезвоженных внутренностях рыб (для жирных примерно в 3—4, а для тощих — 1,2—1,5 раза) по сравнению с сырьем обусловлено переходом жира в мисцеллу.

В процессе обработки мяса и внутренностей рыб азеотропным способом получается сухой обезжиренный белковый концентрат, который хорошо сохраняется в течение длительного срока. По набухаемости белкового концентрата можно судить о том, что полученный белковый концентрат хорошо восстанавливает свои нативные свойства, а следовательно, хорошо будет усваиваться животным организмом.

На отдельных образцах полученных белковых концентратов проверяли гигроскопические свойства готового продукта. С этой целью применяли методику определения гигроскопичности рыбной муки в замкнутом пространстве [1]. Белковый концентрат в виде муки (навески от 5 до 7 г) помещали в открытых бюксах (для каждого образца ставили по 3 бюксы) на фарфоровой подставке в эксикатор с плотно притертой крышкой, в который предварительно наливали дистиллированную воду; эксикатор находился в комнате с температурой 22°С. Периодически бюксу с белковым концентратом взвешивали на аналитических весах. Результаты определения гигроскопичности белкового концентрата приведены в табл. 3.

Таблица 2

Исследуемое сырье	Содержание влаги в %	Химический состав в % (в пересчете на сухое вещество)			Содержание витаминов (в пересчете на сухое вещество)					Набухаемость μ_2/μ_1				
					в и. е. на 1 г		в γ на 1 г		в γ на 1 кг					
		жир	белок	зола	A	D ₂	B ₁	B ₂	B ₁₂					
Мясо трески (филе) . . .	82,9	1,01	Не определяли											
Мясо трески обезвожен- ное:														
опыт 1	18,8	0,4	Не определяли								1,8			
опыт 2	16,7	0,5	То же								1,7			
опыт 3	12,5	0,3	"								2,1			
опыт 4	14,4	0,3	"								2,4			
Мясо минтая	79,9	0,5	93,7	5,8	Не определяли								—	
Мясо минтая обезвожен- ное:														
опыт 5	11,6	0,2	94,1	5,7	Не определяли								2,1	
опыт 6	12,9	0,2	93,8	6,0	То же								2,8	
Внутренности морского окуня	79,9	49,6	Неопределяли		2490	940	10,4	5,5	Неопределяли					
Внутренности морского окуня после обезвожи- вания:					Не определяли								—	
опыт 7	12,1	5,9	То же								1,5			
опыт 8	13,7	6,9												
Внутренности сахалинско- го минтая	77,9	31,1	62,8	6,1	1090	680	43,5	15,4	302	—				
Внутренности минтая пос- ле обезвоживания:					Следы	410	81,4	13,9	136	1,4				
опыт 9	13,8	2,3	89,0	8,7						1,4				
опыт 10	18,8	0,8	90,5	8,7						1,7				
опыт 11	13,9	2,6	88,9	8,5	Не определяли									
опыт 12					То же									
Внутренности рыб (смесь)	76,5	16,5	76,6	6,9	510	1150	42,6	4,7	250	—				
То же, после обезвожи- вания:					Следы	290	15,8	8,0	250	1,6				
опыт 12	12,8	2,9	88,8	8,3										
Внутренности сельди . .	50,5	70,3	26,7	3,0	760	520	Нет	3,2	193	—				
То же, после обезвожи- вания:					Нет	Не опре- деля- ли	Нет	4,2	372	1,3				
опыт 13	16,2	7,3	81,0	11,7										

Примечание. Содержание в сырье витаминов A, D₂, B₁ и B₂ определялось младшим научным сотрудником Е. И. Новиковой, витамина B₁₂ — старшим научным сотрудником Л. Н. Егоровой. Содержание белка рассчитано по разности 100 — (жир + зола).

Таблица 3

Белковый концентрат	Начальная влажность в %	Средний прирост веса продукта (в %) при различной продолжительности хранения в сутках						
		2	3	5	7	9	12	14
Из мяса трески	16,7	11,95	14,83	19,34	23,28	27,00	33,18	36,73
То же	12,5	14,05	17,38	22,25	26,69	30,92	37,70	41,96
Из внутренностей морского окуня	13,7	21,66	27,88	36,60	43,81	50,82	62,19	69,02

Из приведенных данных видно, что белковый концентрат, полученный из мяса и в особенности из внутренностей рыб, обладает высокими гигроскопическими свойствами. В течение 14 суток от начала хранения вес белкового концентрата из внутренностей рыб непрерывно увеличивался; к концу хранения прирост веса составил в среднем 69,0%, причем содержание влаги в продукте достигло 48,9%.

Белковый концентрат из мяса с большей начальной влажностью поглощает меньше влаги, чем тот же концентрат с меньшей начальной влажностью. Через 14 суток от начала хранения содержание влаги в первом концентрате составляло 39,1, во втором — 38,3%.

ВЫВОДЫ

1. Малоценную рыбу и отходы рыбной промышленности целесообразно перерабатывать на кормовую муку азеотропным способом, позволяющим сохранить в готовом продукте почти полностью белки, минеральные вещества и витамины группы В.
2. При осуществлении азеотропного способа рекомендуется выдерживать соотношение сырья и растворителя 1 : 3.

Выход готового продукта из мяса рыб при средней влажности его 12% составляет в среднем 22%, а из внутренностей — 17% от веса исходного сырья.

3. Кормовая мука (белковый концентрат), полученная азеотропным способом, хорошо набухает в воде, что доказывает хорошую восстанавливаемость ею первоначальных свойств, присущих исходному сырью. В связи с этим можно полагать, что она должна хорошо усваиваться животным организмом.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Колчев В. В. Гигроскопичность рыбной муки и ее изменения в различных условиях. Труды ВНИРО. Т. 15. Пищепромиздат, 1940.
2. Куцева Л. С. Микробиологический метод определения витамина В₁₂. Витаминные ресурсы и их использование. Сб. 3. Изд. АН СССР, 1955.
3. Путилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. Госхимиздат, 1948.
4. Витамины А, С, D, В₁, В₂ и РР. Отбор проб, методы определения витаминов и испытания качества витаминных препаратов. ГОСТ 7047-55. М., 1956.
5. Levin E., Finn R. A process for dehydrating and defatting tissues at low temperature, Chem. Engin. Progr. 51, 1955, N 5.

КИТОВАЯ КОРМОВАЯ ПАСТА ИЗ ГРАКСОВЫХ ВОД

Канд. техн. наук Л. Н. ЕГОРОВА и техник М. И. КРЮЧКОВА

В процессе вытопки жира из костей, мяса, брюшины и некоторых других видов китового сырья получается большое количество граксы, которое составляет примерно 110% к весу перерабатываемого сырья. После отделения из граксы жира (в отстойниках) и плотных веществ (на супердекантаторе и грязевом сепараторе) остается жидкость, которую называют клеевой водой, граксовой водой, или китовым бульоном.

По данным, полученным на китобойной базе «Слава», в этой жидкости содержится примерно 5% жира, 12% сухого остатка, 82% влаги, а также значительное количество растворимых азотистых веществ.

В ряде стран из китовых бульонов готовят кормовую пасту для кормления сельскохозяйственных животных. При этом бульон упаривают под вакуумом до остаточного содержания влаги около 50%.

Олден и др. [3] применяли в качестве корма для животных и птиц сгущенные китовые бульоны, полученные в процессе производства кормовой муки из китовых костей. Химический состав бульонов был следующий (в %):

влаги	47,3	фосфора	0,98
жира	1,3	сырого белка	43,1
зола	4,1	безазотистых ве-	
		ществ	4,1

Испытания показали, что такие сгущенные бульоны, введенные в рацион в количестве 14% к весу корма, вполне заменяли мясную муку при откармливании свиней и птицы.

Макдональд и др. [5] применяли для корма цыплят сгущенные китовые бульоны, которые получали из граксы путем обработки ее на сепараторе с последующим упариванием подкисленной до pH 4,2 жидкости под вакуумом до остаточного содержания влаги 50%. Полученный бульон представлял собой густую, коричневую, сиропообразную жидкость, содержащую 42% сырого протеина.

Испытание упаренных китовых бульонов проводили на цыплятах в сравнении с мясной мукой. В результате опытов установлено, что белки мясной муки и китовых упаренных бульонов имеют примерно одну и ту же ценность. В то же время выявилось, что в мясной муке содержится какое-то вещество, являющееся фактором роста, которого нет в упаренных китовых бульонах.

Хевит [4] проводил испытание китовых консервированных бульонов при кормлении свиней и кур-несушек.

Одновременно для сравнения испытывали кормовую ценность мясной кормовой муки.

В большинстве опытов прибавка в весе была наибольшей в тех случаях, когда поросята получали мясную муку и наименьшей — когда они получали китовые упаренные бульоны.

При испытании упаренных бульонов при кормлении кур выявлено, что у одной породы кур в группе, где скармливали упаренные бульоны, яйценоскость была ниже, чем в группе, где для скармливания использовали мясную муку. У другой породы кур большая яйценоскость была в той группе, которой скармливали смесь из мясной муки и китового бульона, по сравнению с группой кур, которых кормили одной мясной мукой. Однако наименьшая яйценоскость и в этом случае наблюдалась в той группе кур, которой скармливали китовый упаренный бульон.

Работы Гамбера [6] по испытанию китовых и рыбных упаренных бульонов при кормлении кур-несушек показали, что наивысшая яйценоскость была у кур, получавших китовые упаренные бульоны, и меньшая — у получавших рыбную муку, рыбный бульон или растительный белок.

В 11 рейсе китобойной базы «Слава» сотрудники научной группы А. Н. Морев и Г. Ф. Лепикаш приготовили опытную партию китовых упаренных бульонов (в количестве около 800 кг) из гравсовой воды, полученной после обработки гравсы на супердекантаторе и сепараторе. Состав гравсовой воды, использованной для приготовления китовых упаренных бульонов, был следующий (в %):

плотных веществ	11,75
жира	0,9
влаги	87,4

Гравсовую воду упаривали под вакуумом 590—450 мм при температуре 50—70° С в течение 3 ч 40 мин.

Одна часть полученных упаренных бульонов была законсервирована добавлением соли в количестве 17%, другая добавлением фенола в количестве 0,3% к весу бульона. Полученный продукт — паста — имел консистенцию густой сметаны (слегка студнеобразную, светло-коричневый цвет и специфический запах, без неприятного оттенка).

Консервированную пасту расфасовали в стеклянные баллоны емкостью 10 л и хранили в них несколько месяцев при температуре, колеблющейся от +30 до -10° С. В течение этого времени паста хорошо сохранилась и не имела признаков порчи.

В табл. 1 приведены результаты анализа пасты, полученной из гравсовой воды.

Таблица 1

Пасты консервированные	Содержание в пасте в %							Витамин В ₁₂ в гаммах на 1 кг пасты
	влаги	плотных веществ	жира	азота	белка	соли	фосфора	
Поваренной солью	46,8	53,2	1,5	5,17	32,3	18,2	0,32	21
Фенолом	54,2	55,8	2,4	5,34	33,4	6,0	0,32	23
Фенолом	54,1	56,9	2,2	5,60	35,0	6,7	0,34	17

В табл. 2 приведены результаты определений некоторых форм азотистых соединений в китовой пасте из гравсовой воды.

Таблица 2

Пасты консервированные	Содержание в пасте азота				
	общего в %	экстрактивных веществ		аминокислот	
		в %	в % от общего азота	в %	в % от общего азота
Поваренной солью	5,17	3,10	59,9	0,491	9,5
Фенолом	5,34	3,68	69,0	0,622	11,7
Фенолом	5,60	3,61	64,5	0,565	11,0

Данные табл. 1 и 2 показывают, что в пасте содержится значительное количество азотистых веществ, из которых более 60% представляют собой экстрактивные азотистые вещества.

Опытную партию китовой кормовой пасты испытывали при кормлении кур-несушек на птицеферме колхоза им. 13-летия Октября и при кормлении цыплят. Опыты по кормлению цыплят пастой проводил В. В. Щеглов [2] (кафедра кормления ТСХА).

На птицеферме колхоза для опыта было отобрано 1500 кур-несушек в возрасте около 1 года. Это количество было разделено на 2 группы по 750 голов. Кур-несушек содержали в клетках, кормление их проводили по рациону, обычно применяемому в хозяйстве.

Контрольная группа кур (вторая) получала по 6 г рыбной муки на голову, опытная группа (первая) — по 10 г кормовой пасты (расчет количества того и другого корма проводился по условно рассчитанному содержанию белка в испытуемом корме).

Наблюдения за яйценоскостью кур велись в течение 28 дней. Кроме того, следили за изменением веса кур.

Оказалось, что средняя яйценоскость в первой опытной группе составляла 18%, во второй — 21%.

Влияние на вес кур скармливания рыбной муки и китовой пасты за опытный период примерно одинаково.

Испытания китовой кормовой пасты проводили также с 4 группами цыплят [2]. Были взяты две группы цыплят семидневного возраста. В течение 30 дней в их кормовой рацион вводили пасту взамен 50% рыбной муки. Параллельно второй группе цыплят скармливали рыбную муку без добавления пасты.

В результате опытов установлено, что замена рыбной муки на 35—40% китовой пастой (исходя из содержания белка в муке и в пасте) возможна; паста явилась прекрасным дополнением к рыбной муке.

Затрата корма и изменение живого веса у подопытных цыплят, получавших в рационе рыбную муку (группы первая и вторая) и рыбную муку в смеси с пастой (группы третья и четвертая), показаны в табл. 3.

Таблица 3

Группа цыплят	Средний вес цыплят в г		Привес цыплят в г		Количество корма на единицу привеса		Расход протеина на единицу привеса	
	в начале опыта	в конце опыта	за период опыта	среднесуточный	в г	в % к контрольной группе	в г	в % к контрольной группе
Первая	64,2	303,7	239,5	8,0	2,36	90,4	0,7	97,6
Вторая	63,9	347,1	277,8	9,3	2,05	78,6	0,6	83,4
Третья	62,8	328	265,2	8,8	2,16	82,8	0,65	91,3
Четвертая	63,9	350,5	286,5	9,6	2,0	76,0	0,6	82,8

Из табл. 3 видно, что лучший привес цыплят и меньшие затраты корма на единицу привеса получены, когда часть рыбной муки была заменена китовой кормовой пастой.

ВЫВОДЫ

1. Китовая кормовая паста, полученная путем упаривания графсовых вод, является ценным кормовым продуктом.
2. Китовая кормовая паста не может заменить полностью рыбную муку в рационе кур-несушек.
3. Добавление китовой кормовой пасты к рыбной муке при кормлении цыплят до 30-дневного возраста позволяет получить лучшие привесы при меньших затратах корма на единицу привеса по сравнению с применением одной рыбной муки.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бодров В. А. Григорьев С. Н. и Тверьянович В. А. Техника и технология обработки морских млекопитающих. Пищепромиздат, 1958.
2. Щеглов В. В. К характеристике рыбной муки отечественного производства. Доклады ТСХА. Серия зоотехническая. Вып. 49. Москва, 1959.
3. Allden W. G., Sangster R. M. and Yones M. D. Condensed whale solubles, J. Dep. Agr. S. Austral. v. 58, 1954, N 4, p. 158—161.
4. Hewitt A. C. L., Feeding trials with whale solubles. J. Dep. Agr. Victoria, v. 52, 1954, N 1, p. 23—30, 36.
5. McDonald M. W. B. Sc. Agr., and G. L. McClymont, B. V. Sc., Ph. D., Studies on nutrition of poultry. The Austral. Vet. Y. v. 30, 1954, N 3, p. 57—60.
6. Gumber F., Condens. fish and whale solubles in poultry. IX Worlds poultry congr. v. 11, Paris, 1951.