Министерство рыбного хозяйства СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МОРСКОГО
РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА И ОКЕАНОГРАФИИ

На правах рукописи

Губанова Аннемари Глебовна

УДК 664.951.2.035+628.3.639.222(262.54-262.5)

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ РЕГЕНЕРАЦИИ ТУЗЛУКОВ И МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ИХ КАЧЕСТВА

(специальность 05.18.04- технология
мясных, молочных и рыбных продуктов)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 1987

Работа выполнена в технологическом отделе Азово-Черноморского научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (АзчерНИРО)

Научный руководитель- кандидат технических наук, ст.н.с. Быков В.П.

Официальные оппоненты- доктор технических наук, ст.н.с. Ржавская Ф.М.

доктор технических наук, доцент Шендерюк В.И.

Ведущая организация -Всесоюзное рыбопромышленное объединение Азчеррыба.

Защита диссертации состоится "____"_____ 1987г. на заседании специализированного совета К 117 01 01 Всесоюзного ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) по адресу: 107140, Москва

С диссерта

Авторефера .

Ученый се
специализир
к.т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Основными направлениями экономического и социального развития народного хозяйства СССР на 1985-1990 гг. на период до 2000 года предусмотрено довести к 1990 г. производство пищевой рыбной продукции до 4,5 млн.т. При этом подчеркивается важность и необходимость повышения качества продукции, рационального использования и экономии материальных ресурсов, а также создания безотходных и малоотходных технологий, исключающих отрицательное воздействие на природу.

Решению поставленных задач уделяется значительное внимание на Азово-Черноморском бассейне. Так, внедрение механизированных линий смешанного посола мелкой рыбы в последнее десятилетие способствовало увеличению выработки соленой и пряной продукции - более 30% рыбы, вылавливаемой на Азово-Черноморском бассейне, обрабатывается на этих линиях. Посол рыбы на линиях осуществляется в тузлуках, единовременный объем которых уже в настоящее время достигает 35 тыс.кубических метров. В то же время вопросы оценки качества тузлуков и их регенерации для повторного использования не решены. Поэтому изыскание способов регенерации тузлуков, а также разработка объективных экспрессных и арбитражных методов их контроля выходят в разряд первоочередных задач. Решение указанных вопросов имеет и большую социальную значимость, так как будет способствовать охране чистоты водоемов и, кроме того, позволит сэкономить более 28 тыс.т. поваренной соли.

Цель работы - разработка способов регенерации тузлуков, используемых для посола мелкой рыбы (хамсы и тюльки) на механизированных линиях, и методов оценки их качества.

Задачи работы:

ВНИРО
№ 1305
Библиотека

- исследовать процессы, протекающие в тузлуках в период активного использования и хранения, определить влияние их на состав и физико-химические свойства тузлуков;

- разработать на основе проведенных исследований объективные научно обоснованные методы определения качества тузлуков;

- изыскать оптимальный способ регенерации тузлуков.

Научная новизна:

Разработаны, научно обоснованы, экспериментально подтверждены и проверены в производстве новые объективные методы контроля качества тузлуков, применяемых для посола мелких рыб на механизированных линиях в период их активного использования и хранения.

Исследован фракционный состав белков в тузлуках, на основе которого разработан экспресс-метод определения общего азота в них.

Установлена возможность регенерации тузлуков химическим, адсорбционным способом, а также ультрафильтрацией.

Показана возможность выделения поваренной соли из отработанных тузлуков методом диализа.

На основе использования мембранных процессов разработана комплексная схема регенерации тузлуков и утилизации образующихся при этом отходов, обеспечивающая малоотходную технологию производства соленой и пряной рыбопродукции.

Практическая значимость. Разработанные методики определения качества тузлуков включены в утвержденную ВРПО Азчеррыба "Типовую схему контроля производства соленой и пряной продукции на механизированных линиях 233.И-300-80", действующую на бассейне с 1981 г.

Разработанные и утвержденные в 1985 г. ВРПО Азчеррыба "Временная технологическая инструкция по регенерации тузлуков методом трубчатой ультрафильтрации", "Временная технологическая инструкция по мойке и дезинфекции трубчатых ультрафильтрационных установок" и "Требования к качеству тузлуков, регенерированных методом трубчатой ультрафильтрации" положены в основу технической документации на изготовление опытно-промышленной установки.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались на отчетных сессиях Ученого совета АзчерНИРО (Керчь, 1975, 1982, 1983, 1984, 1985 гг.), на всесоюзных конференциях (Севастополь, декабрь 1984 г.; Мурманск, декабрь 1984 г.; Керчь, октябрь 1984 г.; Калининград, апрель 1986 г.), на НТС ВРПО Азчеррыба (Севастополь, 11 декабря 1984 г.)

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 10 статьях.

Структура и объем. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей 4 главы, списка литературы и приложений.

Работа изложена на 203 стр., содержит 43 таблицы, 55 рисунков, 18 приложений. Список литературы включает 185 наименований, из которых 50 - иностранных.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы. Обобщены результаты исследований по составу и свойствам тузлуков, по методам контроля их качества и способам регенерации.

Показана недостаточная изученность проблемы в целом и обоснована целесообразность и необходимость проведения исследований по разработке объективных методов оценки качества тузлуков и изысканию способов их регенерации.

Объект и методы исследования. Объектом исследований явились тузлуки механизированных линий смешанного посола хамсы и тюльки в период активного использования и хранения, а также способы регенерации тузлуков.

Всего было исследовано более 1000 образцов тузлука.

В тузлуках определяли содержание общего, небелкового, белкового азота, азота летучих оснований и кислотность по Лазаревскому (1955), взвешенные вещества небелкового характера и липиды, экстрагируемые серным эфиром,- по Лурье (1963), гемоглобин - по Плотичеру (1976), пероксидазное число - по Плешкову (1968).

Характер изменений белковых веществ в тузлуках (денатурация или высаливание) определяли путем ренатурации в воде и в слабых солевых растворах белковой взвеси, выделенной из тузлука и обессоленной диализом.

Об изменении агрегативной устойчивости белков в тузлуках судили по величине оптической плотности тузлуков, а также по изменению степени дисперсности белков, определяемой по Ржепишевскому (1968).

Оптическую плотность тузлуков определяли на приборе ФЭК-Н-57 при длине волны 413 нм (светофильтр 9) против дистиллированной воды.

Величину удельного коэффициента мутности определяли по разработанной нами методике, используя уравнение турбидиметрии:

$$K_м = Д\,(Cl)^{-1} \qquad (1)$$

где: $K_м$ - удельный коэффициент мутности фильтратов тузлуков, $л/(г \cdot см)^{-1}$;

Д - оптическая плотность фильтратов;

С - содержание общего азота в тузлуках, $г \cdot л^{-1}$;

l - рабочая длина кюветы, см

Фракционный состав белков исследовали методом вертикального электрофореза в полиакриламидном геле по Мауереру (1971) в камерах конструкции Трувиллера и Нефедова (1976) с использованием щелочной буферной системы (pH 8,3). Окраску гелей осуществляли кумасси бриллиантовым синим R - 250 по Мауереру (1971).

Гликопротеиды идентифицировали окрашиванием гелей реактивом

Шиффа по Zacharius , Zell (1969). Расшифровку гелей проводили на электрофотоденситометре фирмы Zeiss.

Классификацию белков по принадлежности к группе миофибриллярных и саркоплазматических белков осуществляли сопоставлением электрофореграмм белкового состава тузлуков с электрофореграммами водных и солевых экстрактов из мышечной ткани хамсы и тюльки.

Количественное содержание белков отдельных фракций рассчитывали по площадям, ограниченным отдельными пиками электрофореграмм, полученным на электрофотоденситометре.

Влияние липидов и продуктов их окисления на белки изучали исследованием фракционного и количественного состава последних в модельных солевых экстрактах белков и в тузлуках до и после введения в них липидов.

Общие липиды белковой взвеси тузлуков извлекали бинарным растворителем (хлороформом с метанолом) модифицированным методом Фолча по Ржавской (1976), химический состав белковой взвеси определяли по известным методикам Лазаревского (1955).

Общую бактериальную обсемененность, число солеустойчивой микрофлоры, титры протеолитической и гнилостной микрофлоры - по Равич-Щербо и Ивановой (1967).

Регенерацию тузлуков - химическую, адсорбционную и ультрафильтрацией - проводили на экспериментальных установках, изготовленных в АзчерНИРО. При проведении работ по ультрафильтрации использовали трубчатые разделительные элементы производства ВНИИСС (г.Владимир) с мембранами из ацетатцеллюлозы типа УАМ-150, - 300, - 400, из сополимера А-15-0 и полисульфонамида.

Обессоливание отработанных тузлуков проводили на диализаторе типа фильтр-пресс с мембранами из целлофана, изготовленном в АзчерНИРО по нашим разработкам.

Режимы регенерации тузлуков и их обессоливания отработаны эмпирически.

Обработку экспериментальных данных проводили методами математической статистики (Лакин, 1973).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Количественный состав азотистых веществ тузлуков и его влияние на величину оптических показателей

В исследованных тузлуках белки составляют 25-35% общего содержания азотистых веществ. Основные изменения состава азотистых веществ в тузлуках при снижении их качества в процессе активного использования и хранения связаны с потерей белками своей агрегативной устойчивости и с переходом белков из растворимого состояния в нерастворимое - во взвесь (табл.I). Потеря растворимости белков в тузлуках является в основном необратимым процессом (денатурацией), т.к. в водных и в слабых солевых растворах ренатурирует лишь 0,6-I,4% белка от общей массы белковой взвеси.

Снижение содержания растворимого белка в тузлуках вызывает изменение величины их оптической плотности (табл.I). Для различных по качеству тузлуков выявлен линейный характер зависимости величины оптической плотности от содержания в них общего азота (рис.I), который в совокупности с необратимостью белковых изменений в тузлуках позволил применить к исследованию свойств тузлуков преобразованное уравнение (I) основного закона турбидиметрии, которое при ℓ I см приобретает следующий вид:

$$K_м = Д \cdot C^{-I} \qquad (2),$$

где за единицу удельного коэффициента мутности, $K_м$, нами принято изменение величины светового потока вследствие рассеяния и поглощения при прохождении через слой тузлука толщиной I см, содержащего I г азотистых веществ в I л.

Таблица I

Изменение состава азотистых веществ в тузлуках и их оптических показателей в период активного использования и хранения

Длительность использования или хранения, сутки	Содержание форм азота						Оптическая плотность	Удельный коэффициент мутности Д·(г·см)$^{-1}$	Запах	Примечание
	общего	небелкового	белкового							
			растворимого		денатурированного					
	мг/л	мг/л	мг/л	% от общего	мг/л	% от общего				
5	I730	II50	510	30,7	65	3,8	0,84	0,49	Рыбный	Хамсовые тузлуки в период путины; уд.плотн.тузлуков - I,I3 - I,20 г/см^3; температура — +3...+II°С
I8	I3II	896	325	24,8	90	6,9	0,5I	0,4I	-"-	
25	II26	784	239	22,I	I03	9,2	0,40	0,36	-"-	
29	I370	950	273	20,0	I47	I0,8	0,42	0,35	-"-	
36	I2I3	877	I70	I4,0	I66	I3,7	0,39	0,37	-"-	
40	I880	I345	264	I4,I	27I	I4,4	0,46	0,28	-"-	+3...+II°С
I	I380	980	300	2I,8	I00	7,3	0,64	0,46	рыбный	Хамсовый тузлук в период хранения при 20(±5)°С; уд.плотн. тузлука — ка — I,I5 г/см^3
5	I380	990	200	I4,5	I90	I3,8	0,42	0,30	-"-	
9	I370	I000	I80	I3,2	I90	I3,8	0,30	0,22	тука	
I2	I390	I060	I20	8,7	230	I6,5	0,25	0,I8	сл.шелочн.	
I6	I390	I080	60	4,3	260	I8,7	0,22	0,I5	сл.гнилост.	
I	I560	I060	470	30,0	30	I,9	0,87	0,56	рыбный	Тюлечный тузлук в период хранения при 20(±5)°С; уд.плотн. тузлука — ка — I,I5 г/см^3
5	I560	I060	420	27,0	80	5,I	0,65	0,42	-"-	
9	I560	I070	300	I9,2	I90	I2,2	0,50	0,32	-"-	
I2	I570	I090	270	I7,3	200	I2,7	0,4I	0,26	-"-	
I7	I570	II00	I70	I0,7	220	I4,0	0,33	0,20	сл.шелочн.	
2I	I570	II20	I60	I0,2	2I0	I3,3	0,27	0,I7	сл.гнилост.	

Установлена зависимость величины удельного коэффициента мутности от качества тузлуков, которая позволила определить предельные значения величины $K_м$ для тузлуков различного качества с содержанием общего азота 0,2-4,5 г/л: доброкачественным тузлукам отвечают значения $K_м$ в пределах 0,7-0,3, сомнительным - 0,3-0,2; недоброкачественным - менее 0,2.

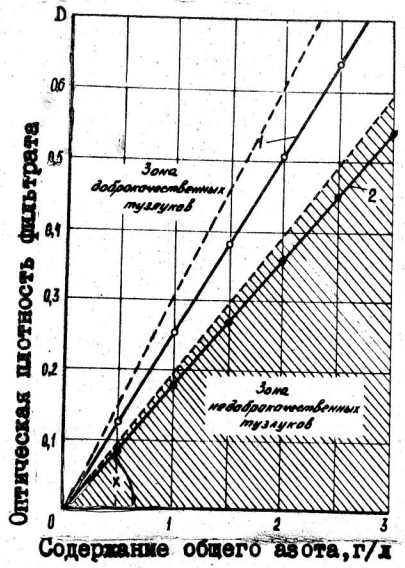

Рис.I. Зависимость оптической плотности от содержания общего азота в тузлуках различного качества.

Фракционный состав белков в тузлуках

Доброкачественные тузлуки представлены фракциями миофибриллярных и саркоплазматических белков, содержание которых составляет соответственно в хамсовых тузлуках 42,5, 39,8%, в тюлечных - 56,5, 32,7% общего содержания растворимых белков.

Ухудшение качества тузлуков сопровождается изменением фракционного состава белков, который представлен в основном полипептидами (рис.2);содержание последних в недоброкачественных тузлу-

ках достигает 60% и более общего содержания растворимых белков против 15% в доброкачественных.

Существенные различия во фракционном составе белков в тузлуках различного качества позволили использовать их электрофореграммы для определения качества тузлуков при хранении.Электрофореграммы белков доброкачественных тузлуков представлены значительным числом /10 и более/ четко обозначенных фракций /рис.2а/,недоброкачественных-одной,двумя фракциями белков/рис.2в/.

Предложенный метод дает надежные результаты и может быть использован в качестве арбитражного.

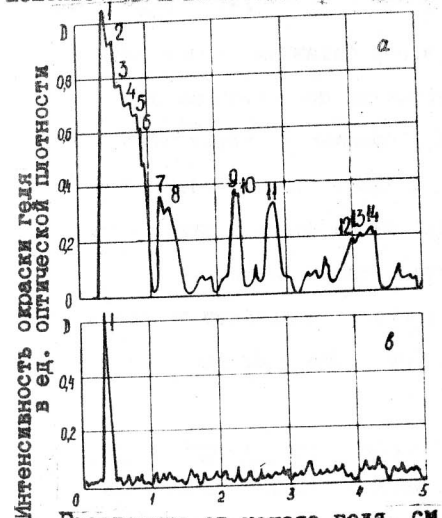

Рис.2 Электрофореграммы белкового состава доброкачественных (а) и недоброкачественных (в) тузлуков после посола хамсы

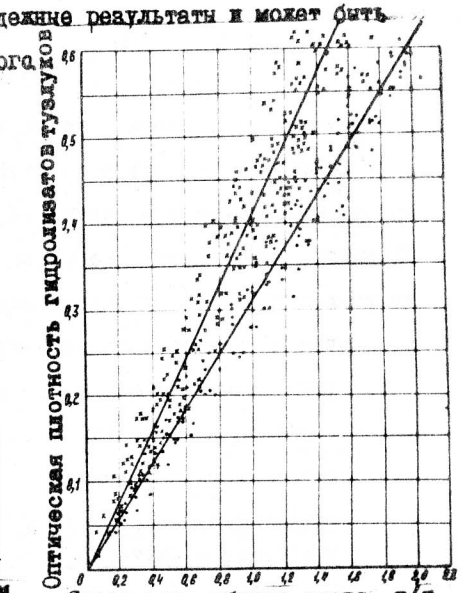

Рис.3 Кривые зависимости оптической плотности тузлуков, обработанных серной кислотой, от содержания в них общего азота /1-для тузлуков после посола хамсы и только зимнего улова, 2—только весеннего улова/

Обнаружение в тузлуках группы сложных белков-гликопротеидов послужило основанием для разработки экспрессного оптического метода определения в них общего азота. Сущность метода заключает-

ся в способности азотистых веществ, содержащих углеводный комплекс, давать при кислотном гидролизе темноокрашенные продукты, придающие тузлукам цвет от соломенного до темно-вишневого и в непосредственном колориметрировании продуктов кислотного гидролиза тузлуков. На основе уравнений кривых, построенных по экспериментальным данным (рис.3), получены расчетные формулы определения общего азота в тузлуках после посола хамсы и тюльки зимнего улова (3) и тюльки весеннего улова (4):

$$C = 2{,}41 \cdot Д_т \cdot \ell^{-1},\ г \cdot л^{-1} \qquad (3)$$

$$C = 3{,}27 \cdot Д_т \cdot \ell^{-1},\ г \cdot л^{-1} \qquad (4)\ ,\ где$$

$Д_т$-оптическая плотность тузлуков, обработанных серной кислотой.

Сравнение результатов, полученных предложенным экспресс-методом и макрометодом Кьельдаля, с помощью критерия Стьюдента на 1% уровне значимости позволило сделать вывод о незначительности различий в оценках содержания общего азота в тузлуках по этим двум методам и достоверности экспресс-метода.

Предлагаемый экспресс-метод прост, позволяет ускорить определение общего азота в тузлуках более чем в 20 раз и дает экономию электроэнергии и реактивов.

Агрегативная устойчивость белков в зависимости от физико-химических и бактериологических процессов в тузлуках

Проведенными исследованиями установлено стабилизирующее влияние высоких концентраций поваренной соли на агрегативную устойчивость коллоидной системы белков в тузлуках. Так, оптическая плотность экстрактов белков, содержащих 5% $NaCl$, возрастает при хранении в 3–4 раза против исходной, в то время как оптическая плотность экстрактов белков с 20% концентрацией $NaCl$ остается практически неизменной (рис.4). В опыте для подавления микробиальной порчи использован антибиотик – нистатин.

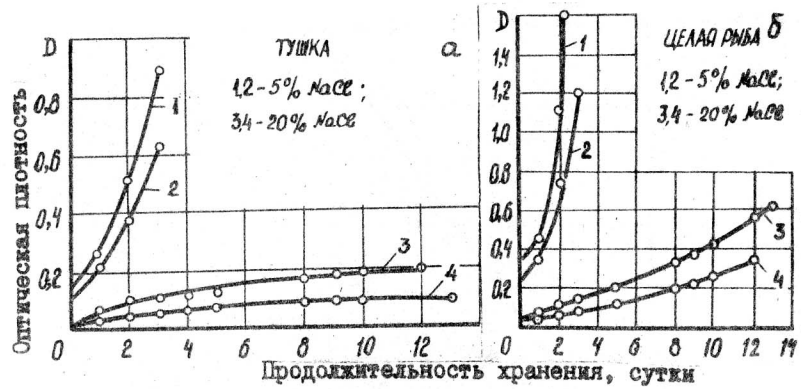

Рис.4. Изменение оптической плотности солевых экстрактов белков из хамсы (I,3) и тюльки (2,4) в процессе хранения при температуре +I2°С

Необратимые изменения белков в тузлуках при хранении сопровождаются изменением реакции среды последних, причем в хамсовых тузлуках с pH 5,7-6,4 белки претерпевают большие изменения, нежели в тюлечных с pH 6,3-6,8.

На величину pH тузлуков оказывает влияние вид высаливаемой в них рыбы, период лова и физиологическое состояние ее, а также концентрация в них поваренной соли (или ионная сила тузлуков). Так, возрастание ионной силы с 0,20 до 4,35 вызывает сдвиг pH в сторону более низких значений (с pH 6,40 и 7,30 до pH 5,75 и 6,45) и объясняется это возрастанием реакционной способности ионов Na^+ и, как следствие, накоплением в тузлуках дигидрофосфата натрия (NaH_2PO_4) – соединения, водные растворы которого сильно окисляют среду.

Установлено также влияние липидов и продуктов их окисления на белки, причем количество белка, связываемого липидами, зависит от исходного их содержания в экстрактах (рис.5), длительности контак-

та с липидами и специфичности состава белков.

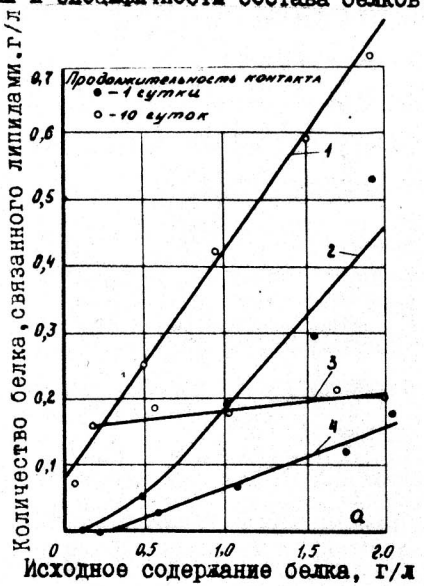

Рис.5. Зависимость количества белка, связанного липидами, от исходного их содержания и от длительности контакта с липидами в 20% солевых экстрактах белков из мышечной ткани хамсы/кривые 1,2/ и тюльки /кривые 3,4/

О связи белков со свободными липидами и с продуктами их окисления в тузлуках свидетельствуют данные табл.2.

Таблица 2

Содержание липидов в белковой взвеси тузлуков

Масса обессоленной навески белковой взвеси, г	Содержание липидов /в%/ при извлечении:	
	смесью хлороформа и метанола	диэтиловым эфиром
1,95	0,71	0,24
1,58	0,63	0,17
2,15	2,39	1,57
2,06	4,29	2,16
2,50	6,32	3,17

Окисление липидов в тузлуках инициируется присутствующими в них гемоглобином и пероксидазой. Установлено, что повышенное содержание окисленных липидов в тузлуках, в свою очередь, снижает агрегативную устойчивость коллоидной системы их белков.

В осенне-зимний период массового посола хамсы и тюльки при высоких концентрациях поваренной соли (выше I6%) в тузлуках отсутствуют условия для развития бактериальной порчи (табл.3), о чем свидетельствуют невысокие значения микрофлоры, неустойчивой и устойчивой к соли, в тузлуках, слабая ферментативная активность галофильной микрофлоры в отношении белковых соединений (высокие титры протеолитической микрофлоры), отсутствие гнилостной микрофлоры, неустойчивой к соли.

Таблица 3

Изменение бактериологических показателей в тузлуках после посола хамсы и тюльки в период активного использования

Продолжительность использования, сутки	Концентрация NaCl, %	Температура тузлука, °С	Количество бактерий в I мл		Титры микрофлоры		
			общее	солеустойчивых	гнилостной, неустойчивой к соли	гнилостной солеустойчивой	протеолитической
I	2	3	4	5	6	7	8
Тузлук после посола хамсы							
-	25,0	+8	I0	I00	нет	нет	нет
25	I8,5	+3	500	I400	0,0I	нет	0,I
30	2I,2	+2	I00	370	I,0	I,0	0,I
35	I8,0	+9	4500	I500	I,0	нет	0,0I
Тузлук после посола тюльки							
-	25,0	0	60	240	нет	нет	нет
I5	I7,7	0	I05	90	I,0	нет	I,0
30	2I,6	+3	530	I50	нет	нет	0,I
45	I6,5	+3	I500	2000	нет	I,0	0,I

Качество тузлуков в этот период зависит только от активности физико-химических процессов, обусловливающих агрегатное

состояние белков, и количественно определяется величиной удельного коэффициента мутности, объективно отражающего всю их глубину и многообразие.

Улучшение качества тузлуков может быть достигнуто снижением активности физико-химических процессов и уменьшением содержания в них органических веществ, что обеспечивается регенерацией тузлуков.

Регенерация тузлуков и возможность их повторного использования

Химический способ основан на осаждении части белков вместе с взвешенными веществами в изоэлектрической точке. Последняя достигается прибавлением к тузлукам щелочи, декантацией осветленной части тузлуков и нейтрализацией их соляной кислотой.

Экспериментально установлено оптимальное значение pH 9,5-I0,0, при котором выход регенерированных тузлуков составляет 60-70% исходного объема. Эффект очистки при этом по общему азоту составляет I5-25%, белку - 40-60%, взвешенным веществам - 92%; бактериальная обсемененность очищенных тузлуков снижается более чем в 4 раза против исходной (табл.4).

Производственная проверка способа с одновременным изучением состава регенерированных тузлуков и качества соленой рыбы, приготовленной с использованием этих тузлуков, показала отсутствие отрицательного влияния способа регенерации на качество тузлуков и рыбопродукции.

Адсорбционный способ очистки основан на способности гидрофобного адсорбента типа активированного угля (АУ) адсорбировать на своей поверхности органические вещества из водных растворов.

Экспериментально установлено, что АУ, взятый в количестве $a = 3{,}5 \cdot I0^{-2} \cdot C$, $г \cdot л^{-I}$ (где С - содержание общего азота в тузлу-

ках), при температуре $20(\pm 5)^{\circ}C$ и I5-ти мин контакте с тузлуком обеспечивает извлечение из него не менее 70% азотистых веществ и получение прозрачных тузлуков без цвета и запаха (табл.4).

Таблица 4

Данные по эффективности регенерации тузлуков различными способами

	Значения показателей					Выход регенерированного тузлука, % исходного объема
	общий азот, г/л	белок, г/л	взвешенные вещества, г/л	микрофлора: неустойчивая к соли	микрофлора: устойчивая к соли	
Химическая регенерация						
До регенерации	2,5	4,4	I2,6	40тыс.	60 тыс.	-
После регенерации	2,I	2,5	0,6	7,3тыс.	I5тыс.	-
Эффект регенерации, %	I4,I	42,2	95,0	8I,8	75,0	65
Адсорбционная регенерация						
До регенерации	I,2	2,3	3,5	II2тыс.	450тыс.	-
После регенерации	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	-
Эффект регенерации, %	96,7	I00,0	I00,0	I00	I00	85
Регенерация ультрафильтрацией						
До регенерации	2,2	5,5	3,6	75тыс.	II4тыс.	-
После регенерации	I,2	0,9	0,0	7	0	-
Эффект регенерации, %	45,0	82,0	I00	I00	I00	до 95

Для предотвращения развития в них галофильной микрофлоры и плесеней рекомендовано подкислять тузлуки соляной кислотой до pH 5,0-5,5 и хранить в открытых емкостях, доступных воздействию солнечных лучей. Такие условия обработки тузлуков позволяют сохранить их в течение 6-8 мес при повышенных температурах.

Показана возможность комбинированной очистки тузлуков, предусматривающая предварительную термическую обработку их при температуре $I03^{\circ}C$ в течение I5 мин и удаление скоагулировавших белков центрифугированием. Получаемая при этом белково-солевая

масса в количестве 3,4% к объему очищаемых тузлуков содержит I0% белка, 20% *масс*.

Отработан режим регенерации использованного АУ при температуре 300-400°С в течение 30 мин.

Регенерация тузлуков ультрафильтрацией основана на избирательной селективности полимерных мембран по отношению к растворенным веществам тузлуков.

Обоснован режим ультрафильтрационного разделения тузлуков с использованием трубчатых разделительных элементов БТУ 0,5/2 с мембранами из ацетатцеллюлозы, полисульфонамида и сополимера: скорость потока в системе - 5 м/с, давление - 0,3 МПа, концентрация поваренной соли в тузлуках - I2...I6%, температура I8...30°С.

Установлена стабильность работы мембраны по времени и обоснован режим восстановления проницаемости мембран путем промывки мембран противотоком через каждые 6-8 час работы по схеме: промывка проточной водой в течение 5 мин; механическая мойка с шариками - 5 мин; промывка водой - 30 мин; обеззараживание раствором хлорной извести 0,035% - 25 мин; промывка водой - I0 мин.

Селективность испытанных мембран по взвешенным веществам составляет I00%, общему азоту - 33-45%, белку - 72-I00%, летучим основаниям - 32-56%, аммиаку - I7-50%, липидам - 75-92%, продуктам гидролиза липидов - 35-57%, продуктам окисления липидов - 42-60%. Очищенные тузлуки прозрачные, светопропускаемость их составляет 98-I00%, они не имеют окраски (или слегка желтоватого цвета), без запаха. Общая бактериальная обсемененность и солеустойчивая микрофлора регенерированных тузлуков представлены единичными экземплярами (см.табл.4).

Исходя из условия сочетания практически приемлемой проницаемости мембран (в ср.50 л/м^{2}час) с высокой разделяющей способ-

ностью по загрязняющим веществам рекомендовано для регенерации тузлуков применять мембраны из ацетатцеллюлозы типа УАМ-400 или сополимера. Выход регенерированных тузлуков при использовании указанных мембран может достигать 96% исходного объема.

Последующая обработка концентратов центрифугированием и сваркой позволяет получить из каждого м^3 концентрата до 20кг липидов и 60 кг белково-солевой массы с содержанием белка I8-25%, поваренной соли - 20%.

Сопоставление эффективности испытанных методов регенерации (табл.4), а также надежность и безопасность в эксплуатации позволили рекомендовать для практического использования в промышленности регенерацию тузлуков методом ультрафильтрации.

Утилизация поваренной соли из отработанных тузлуков методом диализа также основана на различной проницаемости мембран для веществ с различной молекулярной массой.

Экспериментально установлено, что для обеспечения высокого градиента концентрации, являющегося движущей силой диализа, обессоливание тузлуков необходимо вести через мембрану из целлофана при соотношении тузлука и воды, равном 4:I, с шестиступенчатой подачей опресняющей воды. Диализ следует вести при слабой циркуляции растворов и с отводом вновь полученного рассола через каждые 2,5 часа.

Рассолы, полученные на первых четырех ступенях обессоливания, содержат общего азота не более I8% от исходного его содержания в диализируемых тузлуках: они прозрачные, без запаха, с единичными экземплярами микрофлоры и могут быть использованы после подкрепления солью для посола рыбы или для ее заливки (табл.5).

Рассолы с двух последующих ступеней обессоливания направляются вновь в диализатор для опреснения новых тузлуков.

Таблица 5

Качественные показатели тузлука, направляемого на диализ, и вновь образующегося солевого раствора

Наименование показателей	Значения показателей	
	тузлуков, направляемых на диализ	вновь образующихся солевых растворов
Цвет	кроваво-бурые	бесцветные или слегка желтоватые
Запах	рыбный	без запаха
Общий азот, мг/л	2700	510
Белок, мг/л	3380	20
Общая бактериальная обсемененность, кол/мл	28900	15
Число солеустойчивой микрофлоры, кол/мл	874000	50

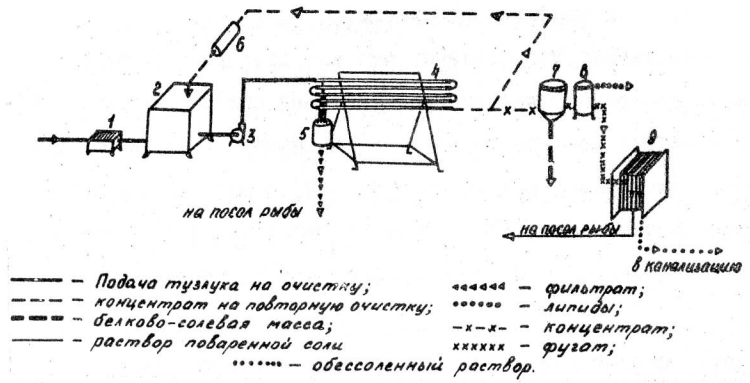

Рис.6. Комплексная схема регенерации тузлуков и утилизации образующихся при этом отходов.

I - фильтр грубой очистки; 2 - накопительная емкость; 3 - центробежный насос; 4 - ультрафильтрационная установка; 5 - бак для очищенных тузлуков; 6 - теплообменник; 7 - центрифуга; 8 - сепаратор; 9 - диализатор.

Обессоливание отработанных тузлуков диализом позволяет получить из каждого $м^3$ тузлука до 180 кг поваренной соли и снизить

содержание соли в стоках до 3-5%.

Проведенные работы позволили разработать комплексную схему очистки тузлуков и утилизации образующихся при этом отходов.

Очистка тузлуков по предлагаемой схеме (рис.6) обеспечивает высокое качество регенерированных тузлуков, получение дополнительного количества белков и липидов, снижение количества стоков, их солесодержания и загрязненности, что в конечном итоге позволяет разработать и внедрить практически безотходную технологию производства мелкой соленой рыбы в механизированных линиях.

В Ы В О Д Ы

I. Разработан объективный метод оценки качества тузлуков, используемых для посола хамсы и тюльки в механизированных линиях, по величине удельного коэффициента мутности ($К_м$).

Для тузлуков с содержанием общего азота 0,2-4,5 г/л определены границы значений $К_м$, характеризующие качественное состояние тузлуков: 0,7...0,3 - доброкачественные, 0,3...0,2 - сомнительные, менее 0,2 - недоброкачественные.

2. Установлена взаимосвязь величины удельного коэффициента мутности и агрегативной устойчивости коллоидной системы белков в тузлуках. Выявлена зависимость агрегативной устойчивости белков от ионной силы тузлуков, реакции среды, наличия в них липидов, продуктов их окисления и гидролиза, состава липидов и белков, а также продолжительности взаимодействия последних.

3. Разработан экспресс-метод определения общего азота в тузлуках, основанный на способности азотистых веществ, содержащих углеводный комплекс, давать при кислотном гидролизе темноокрашенные продукты, придающие тузлукам характерную окраску. Предложены эмпирические формулы для расчета содержания общего азота в тузлуках.

Экспресс-метод позволяет сократить длительность проведения анализа более чем в 20 раз, по сравнению с методом Кьельдаля, а также снизить расход электроэнергии и реактивов.

4. Разработан метод определения качества тузлуков в период хранения, основанный на различии электрофореграмм их белкового состава, который может быть использовать в качестве арбитражного.

5. Разработаны способы регенерации тузлуков-химический, адсорбционный и ультрафильтрацией. На основании технико-экономического сопоставления доказано преимущество ультрафильтрационного способа регенерации, который обеспечивает высокую степень очистки тузлуков; отходы, образующиеся при регенерации тузлуков, легко утилизируются.

6. Установлено, что регенерацию тузлуков ультрафильтрацией следует осуществлять на отечественных трубчатых разделительных элементах БТУ 0,5/2 с использованием мембран из ацетат-целлюлозы УАМ-400 или из сополимера А-I5-0 при скорости потока в системе 4-6 м/с, давлении 0,30-0,35 МПа, концентрации поваренной соли I0-I6% и температуре I8-36^{0}С. Возврат регенерированного тузлука составляет около 95% исходного объема. Эффект очистки по общему азоту равен 45%, белку- 86%. взвешенным веществам-I00%.

7. Разработан способ и режим утилизации поваренной соли из отработанных тузлуков путем диализа через полупроницаемую мембрану из целлофана. Способ позволяет утилизировать I50-I80 кг поваренной соли из I м^3 тузлука и снизить содержание поваренной соли в стоках до 3-5%.

8. Разработана комплексная схема очистки тузлуков, использованных для посола мелкой рыбы в механизированных линиях, обеспечивающая регенерацию 0,95 м^3 тузлука и утилизацию 0,9 кг липидов, 2,6 кг белково-солевой массы и 9 кг поваренной соли из каждого кубического метра отработанного тузлука.

9. Метод оценки качества тузлуков по величине удельного коэффициента мутности и экспресс-метод определения общего азота в тузлуках включены в утвержденную ВРПО Азчеррыба "Типовую схему контроля производства соленой и пряной продукции на механизированных линиях 233.И-300-80", действующую на бассейне с I98I г.

Рекомендации по методу регенерации тузлуков реализованы в утвержденных в I985 г. ВРПО Азчеррыба "Требованиях к качеству тузлуков, регенерированных методом трубчатой ультрафильтрации", во "Временной технологической инструкции по регенерации тузлуков методом трубчатой ультрафильтрации" и "Временной инструкции по мойке и дезинфекции трубчатой ультрафильтрационной установки, предназначенной для регенерации тузлуков".

Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработок по регенерации тузлуков и утилизации образующихся при этом отходов составит 3,53 руб/м^3.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

I. Губанова А.Г., Носкова В.И. О процессах, происходящих в тузлуках при их многократном использовании.- Рыбное хозяйство, I977, № 2, с.69-72.

2. Губанова А.Г., Носкова В.И. Методы регенерации тузлуков.- Экспресс-информация, с.3, Обработка рыбы и морепродуктов, ЦНИИТЭИРХ, I978, вып.4, с.9-I3.

3. Губанова А.Г.,Скачков В.П., Носкова В.И. Способ хранения тузлука в межпутинный период,-Рыбное хозяйство,I978, № I, с.7I-74.

4. Скачков В.П., Бригида А.И., Губанова А.Г. Производствен-

ные испытания физико-химического способа очистки тузлуков,- Рыбное хозяйство, 1978, № 8, с.80-83.

5. Губанова А.Г. Извлечение соли из отработанных тузлуков методом диализа, М., Керчь, 1984, с.19. Рукопись деп. в ЦНИИТЭИРХ 2 апреля, 581 рХ-84.

6. Губанова А.Г. Удельный коэффициент мутности как показатель качества тузлуков. М., Керчь, 1984, Рукопись деп. в ЦНИИТЭИРХ № 564 рХ-84, Библ.указатель ВИНИТИ. Естественные и точные науки, техника, № 6,(152).

7. Губанова А.Г., Егорова Н.И., Козлов М.П. Ультрафильтрационная очистка тузлуков.- Экспресс-информация ЦНИИТЭИРХ, с.4, Технологическое оборудование, в.1, 1985, с.7-10.

8. Губанова А.Г. Использование полимерных мембран для ультрафильтрационной очистки тузлуков,- Экспресс-информация ЦНИИТЭИРХ, с.3, Обработка рыбы и морепродуктов, в.2, 1985, с.12-21.

9. Губанова А.Г., Егорова Н.И., Козлов М.П., Бусова А.И., Кухарева Н.В. Очистка тузлуков консервного производства ультрафильтрацией,- Экспресс-информация ЦНИИТЭИРХ, с.3, Обработка рыбы и морепродуктов, в.3, 1985, с.6-11.

10. Губанова А.Г. Разработка методов оценки качества тузлуков и способов их регенерации,- Тезисы доклада на Всесоюзном семинаре "Основные направления развития производства пресервов, соленой, копченой и вяленой рыбопродукции улучшенного качества", Калининград, апрель 1986, с.70-73.

Л- 55864 Подписано к печати 28/IУ-87г.
Формат 60x84 1/16 Тираж 100 экз.
Объем-1,5 п.л. Заказ №167
Ротапринт ВНИРО
Москва 107140, В.Красносельская, 17