

НАРОДНЫЙ КОМИССАРИАТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР  
PEOPLE'S COMMISSARIAT FOR FOOD INDUSTRY OF THE USSR

ТРУДЫ  
ВСЕСОЮЗНОГО  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО  
ИНСТИТУТА  
МОРСКОГО РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ОКЕАНОГРАФИИ  
Том VI

TRANSACTIONS  
OF THE INSTITUTE  
OF MARINE FISHERIES  
AND OCEANOGRAPHY  
OF THE USSR  
Vol. VI

597.98  
7-78

**СБОРНИК РАБОТ**  
**ПО ТЕХНОЛОГИИ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ**  
●  
**PAPERS**  
**ON THE TECHNOLOGY OF FISH PRODUCTS**



ПИЩЕПРОМИЗДАТ

Москва

— 1937 —

Ленинград

НАРОДНЫЙ КОМИССАРИАТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР  
PEOPLE'S COMMISSARIAT FOR FOOD INDUSTRY OF THE USSR

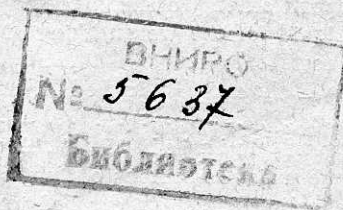
ТРУДЫ  
ВСЕСОЮЗНОГО  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО  
ИНСТИТУТА  
МОРСКОГО РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ОКЕАНОГРАФИИ  
Том VI

TRANSACTIONS  
OF THE INSTITUTE  
OF MARINE FISHERIES  
AND OCEANOGRAPHY  
OF THE USSR  
Vol. VI

СБОРНИК РАБОТ  
ПО ТЕХНОЛОГИИ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

\*

PAPERS  
ON THE TECHNOLOGY OF FISH PRODUCTS



ПИЩЕПРОМИЗДАТ

Москва

— 1937 —

Ленинград

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Калинина К. А., К вопросу о количестве летучих сернистых соединений в рыбе и рыбных продуктах и методике их определения . . . . .	3
Петров К. П., Химические и физические изменения в жирах рыб и морских млекопитающих в связи с окислением и прогорканием их при хранении и пути предотвращения окисления . . . . .	17
Феофилактов В. В. и Карпов П. П., Характеристика физико-химических свойств белков из икры севрюги ( <i>Acipenser stellatus</i> P.) . . . . .	49
Белинская К. Г., Карпов П. П., Шапиро О. И. Изучение химического состава белков икры осетровых . . . . .	55
Суржин С. Н., Коптильная жидкость для мокрого копчения рыбы (исследование, получение и технологическое испытание) . . . . .	71
Сербиновская Е. Л. и Гриндель М. А. Определение солености рыбных продуктов . . . . .	103
Брусенцов А. Н., Гриндель М. А., Быстрый и простой метод определения влажности рыбных продуктов . . . . .	121
Озолинг В. Х., Охлаждение рыбы в дробленом льду . . . . .	139

\*

## CONTENTS

Kalinina K. A., On the quantity of volatile sulphurous compounds in the fish and fish products and the methods of their determination . . . . .	3
Petrov K. P., Chemical and physical changes in connection with the oxydation and rancidity in stored fats of fish and sea, mammals, means for preventing oxydation . . . . .	17
Feofilaktov V. V. and Karpov P. P. The characteristic of the physical and chemical properties of proteins in the Eggs of <i>Acipenser stellatus</i> . . . . .	49
Belinskaya K. G., Karpov P. P. and Shapiro O. I., A study of the chemical composition of protein in the Eggs of the different Acipenseridae . . . . .	55
Surzhin S. N., Liquid for the wet-smoking of fish (Research, preparation and technological tests) . . . . .	71
Serbinovskaya E. L. and Grindel M. A., The determination of salinity in fish products . . . . .	103
Brusents A. N. and Grindel M. A., A quick and simple method for determining the moisture-content of fish products . . . . .	121
Osoling V. Ch., Cooling of fish in crushed ice . . . . .	139

(В тексте 33 рисунка)

## К ВОПРОСУ О КОЛИЧЕСТВЕ ЛЕТУЧИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЫБЕ И РЫБНЫХ ПРОДУКТАХ И МЕТОДИКЕ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ<sup>1</sup>

К. А. Калинина

ON THE QUANTITY OF VOLATILE SULPHUROUS COMPOUNDS  
IN THE FISH AND FISH PRODUCTS AND THE METHODS OF THEIR  
DETERMINATION

By Kalinina K. A.

Вопрос о содержании серы в пищевых продуктах имеет большое значение. В новейших руководствах по пищевой химии (Шерман, 1) наряду с другими главнейшими химическими составными частями продуктов как-то: влага, жир, азот, фосфор и т. п., приводится содержание витаминов и серы.

Сера входит в состав наиболее сложных белков. Из содержащих серу компонентов белков известны: цистин, цистеин и некоторые другие. Осборн и Мендель, 1915, Вилькок и Гопкинс нашли, что цистин составляет существенный пищевой фактор для крыс и мышей.

Продукт восстановления цистина — цистеин является источником образования в организме таурина, а таурин входит в состав таурохолевой кислоты желчи и имеет большое значение при переваривании жиров. Есть предположения, что цистин, который не может синтезироваться животным организмом, служит источником глутатиона, играющего большую роль в некоторых окислительных и ферментативных процессах, протекающих в животных организмах.

Часть серы, входящая в состав белковой молекулы в форме цистина, может быть выделена в виде сульфидов.

Натуральные белки, повидимому, не обладают активными сульфидными и сульфгидрильными группами, но последние могут появляться в результате денатурации белка при нагревании и варке.

Исследование летучих веществ, выделяющихся при варке, имеет весьма существенное значение для оценки качества продукта. Замечено, что в витаминных продуктах присутствует в летучей части больше альдегидов или фосфора в зависимости от вида витамина.

<sup>1</sup> В аналитической части принимала участие лаборантка Леонова Е. Ф. Консультировал в методической части проф. Рекшинский В. А.

Проф. Кёниг (2) пишет:

„В будущем, при исследовании витаминов, рекомендуется принимать во внимание количество и характер летучих веществ пищевых продуктов. Но и помимо разницы в свойствах различных пищевых продуктов расширение и усовершенствование метода является весьма желательным“.

Выделением и определением летучих сернистых соединений, а также и других летучих веществ в пищевых продуктах занимались в Германии химики Кёниг, Шрейбер и Крахт, проделавшие большую работу по исследованию различных пищевых продуктов (2, 3). Из американских работ известна работа Almy (5), касающаяся содержания  $H_2S$  в рыбе (виды рыб, исследованные Олми, у нас не встречаются). В исследованиях Кёнига и Шрейбера рыба не была затронута. У нас в СССР, судя по литературным данным, подобные работы с рыбой не проводились. (В 1933 г. во Всесоюзный научно-исследовательский институт рыбной промышленности поступил краткий рукописный отчет аспиранта Кузнецовой, проводившей в Ленинградском отделении Института работу по определению сероводорода в рыбе по методу Кёнига—Шрейбера, но ввиду смерти автора работа осталась незаконченной).

В Центральном научно-исследовательском институте рыбного хозяйства по предложению проф. Друккера и Шибалова в 1932 г. начата работа по исследованию рыбы на содержание летучих сульфидов.

Первоначально при исследовании применялась методика Кёнига—Шрейбера (2), так как у нас до 1932 г. не было методов количественного определения сероводорода в пищевых продуктах, богатых белками.

Сущность метода состоит в том, что исследуемое вещество вываривается в закрытой колбе в струе индифферентного газа; выделяющиеся при этом газы и пары, содержащие раствор окиси серебра в аммиаке, собираются в трубки Пелиго. Прибор изображен на рис. 1.

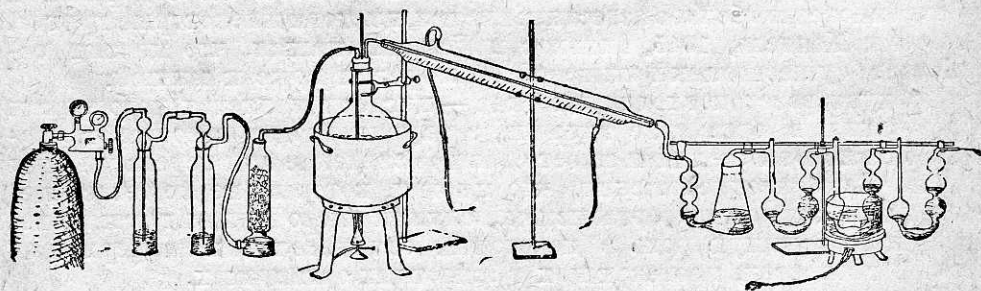


Рис. 1. Прибор для определения сероводорода в пищевых продуктах.

Слева направо расположены бомба с индифферентным газом (азот), три промывные склянки для очистки азота от примесей, перегонная двухлитровая круглодонная колба, холодильник и поглотительные трубки Пелиго.

По Кёнигу и Шрейберу, поглотительные трубки Пелиго должны быть спаяны; в наших опытах применялись соединения каучуком таким образом, чтобы трубки были ветки. Контрольный опыт не показал значительного присутствия серы.

Отгонная колба закрывается каучуковой пробкой с тремя отверстиями; через одно проходит термометр, через другое — проводящая

газ трубка, которая оканчивается перфоратором, и через третье — каплеуловитель, ведущий к холодильнику.

В трубки Пелиго наливается свежеприготовленный раствор<sup>1</sup> окиси серебра в аммиаке (3 г  $\text{Ag}_2\text{O}$  + 100  $\text{см}^3$   $\text{NH}_4\text{OH}$  — 24 %-ного).

Выделение летучих веществ производилось следующим образом: навеска хорошо измельченного вещества (мы брали навески от 100 до 500 г) смешивается с водой в отношении 2:1 (для икры мы брали 1:2) и переносится в отгонную колбу. Через прибор предварительно пропускается для вытеснения воздуха индифферентный газ из бомбы. Колбу с навеской помещают в вазелиновую или солевую (насыщенный раствор поваренной соли) баню, присоединяют холодильник и приемники, открывают зажимы, соединяющие прибор с азотной бомбой, и начинают постепенно подогревать баню. С момента, когда температура внутри колбы достигнет  $100^\circ$  и начнет капать дестиллат, отгон ведут точно 2 часа.

Время отгона условно, так как вторичная перегонка из той же навески дает добавочно некоторое количество летучих веществ (Z. f. U. d. L., 1927 г.), но главная масса летучих веществ выделяется в первые 2 часа.

Во время опыта третий приемник подогревают в водяной бане до  $45-50^\circ$  для более полного окисления летучих веществ. По окончании отгона содержимое всех приемников сливается в одну колбу и нагревается с той же целью еще 1 час при  $48-50^\circ$ .

В результате взаимодействия летучих веществ с аммиачным раствором окиси серебра в приемниках получаются меркаптид и сульфид серебра, образуется фосфористое и металлическое серебро, муравьинокислый и уксуснокислый аммоний, аммонийные соли других органических кислот, карбонат аммония и др.

Часть этих веществ находится в виде осадка в приемниках, часть — в растворе. Меркаптид и сульфид серебра, а также восстановленное серебро, находящееся в осадке, отделяются фильтрованием через слой очищенного асбеста в тигле Гуча. Отфильтрованный осадок переносят в круглодонную колбу на 300  $\text{см}^3$ , где подвергают его разложению соляной кислотой.

Перегонная колба закрывается пробкой с двумя отверстиями: через одно проходит воронка с краном для подливания соляной кислоты, через другое — короткая трубка для выделяющихся газов и паров, которая ведет к приемным трубкам Пелиго. В трубки Пелиго наливается  $\text{H}_2\text{O}_2$  и подщелоченный КОН (20  $\text{см}^3$  10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 10  $\text{см}^3$  33% КОН).

Через воронку сначала наливают 5%  $\text{HCl}$ , которая должна разложить меркаптид серебра. После выделения меркаптана сменяют приемники и добавляют в колбу  $\text{HCl}$  (уд. вес 1,19) для разрушения сульфида серебра. Содержимое приемников выпаривается досуха для разрушения пергидроля и обрабатывается водой с соляной кислотой. Серная кислота, получившаяся как продукт окисления сернистых соединений, осаждается хлористым барием и определяется обычным весовым способом.

По этой методике в 1932 г. был проведен ряд определений летучих сульфидов в рыбе и рыбных продуктах различной степени свежести, давших ориентировочные представления о содержании в них летучей серы.

<sup>1</sup> Применение сухих препаратов  $\text{Ag}_2\text{O}$  небезопасно, так как при растворении окиси серебра в аммиаке может образоваться гремучее серебро. Ввиду этого после нескольких опытов с сухим препаратом мы перешли к работе со свежеприготовленной окисью серебра.

Таблица 1

Содержание летучих сернистых соединений в рыбе и рыбных продуктах (по методу Кёнига—Шрейбера)

№ опы-та	Дата произ-водства опыта	Название образца	Характеристика образца	Навеска г	Серы меркап-тана	Серы серово-дорода	Серы меркап-тана + серово-дорода	Сера летучая в % к навеске	N лету-чих осно-ваний, мг на 100 г
					мг на 1 кг				
9	14/V 1932	Лещ	Получен с холодильника в колич. 13 шт. весом 6 кг. Привезен из Астрахани для холодильного сектора (опытная перевозка парной рыбы). Рыба по определению товароведов очень хорошего качества	1000	0,03	0,12	0,15	0,000015	15,96
2	23/IV 1932	Судак	Получен с холодильника № 5 в Москве в количестве 1 экз. весом 2 кг. Рыба замороженная. При оттаивании чувствовалась легкая затяжка. Дегустацией признан хорошим	500	—	—	0,63	0,000063	55,6
	3/XI 1932	Вобла мокрой морозки	Получена с холодильника в количестве 5 кг, качество среднее	1000	0,25	1,60	1,85	0,000185	Не определялся
12	21/VII 1932	Вобла сухой морозки	Получена с холодильника в количестве 5 кг. При оттаивании у рыбы обнажились ребра. Качество среднее	1000	0,22	1,14	1,36	0,000136	То же
11	22/IV 1933	Сазан-лапыш	Получен с холодильника в количестве 10 шт., весом 5 кг из большой партии, прибывшей в феврале из Уральска замороженной. Рыба хорошего качества	500	Не определялась	—	2,74	0,000274	15,27
6	10/VII 1933	То же <sup>1</sup>	Получен с холодильника в количестве 14 шт. из той же партии, что и рыба в опыте 11. Рыба ослазня, у большинства глаза провалились. Мышцы дряблые, качество ниже среднего	500	То же	—	4,11	0,000411	Не определялся
	20/III 1933	Сиг	Получен с холодильника в количестве 1 экз. Рыба с запахом. Предназначена к выбросу с холодильника	500	—	—	17,55	0,001755	То же

<sup>1</sup> H<sub>2</sub>O — 78,32%, Собщ. — 0,135%, N — 2,96%,

№ опы-та	Дата произ-водства опыта	Название образца	Характеристика образца	Навеска г	Серы меркап-тана	Серы серово-дорода	Серы меркап-тана + серово-дорода	Сера летучая в % к навеске	N лету-чих осно-ваний мг на 100 г
					мг на 1 кг				
1	20/IV 1933	Осетр	Рыба в течение зимы лежала в комнатном холодильнике, разрезанная на крупные куски по 2—3 кг, назначена для опытов с мокрым копчением. В анализ взят один кусок весом 2,5 кг. Жир, покрывающий этот кусок, сильно окислился	500	—	—	1,26	0,000126	11,74
	2/IV 1933	Пинагор	Консервы, полученные из Ленинграда для анализа. Одна из банок хранилась год в лаборатории. Товароведы признали консервы вполне сохранившимися и вкус — нормальным для пинагора	500	—	—	2,88	0,000288	Не опре-делялся
	8/VII 1933	Сельдь	Сельдь волжская ( <i>Сaspialosa volgensis</i> ) получена из Астрахани. Средняя проба в количестве 15 шт. из партии 2 ц (для опыта с мокрым копчением) взята 15/V 1933 г. До разделки рыба лежала 10 часов. Мясо рыбы пропущено через мясорубку, закатано в 1-кг жестянку и подвергалось трехкратной стерилизации по 1 часу при температуре 100°	500	—	—	10,92	0,001092	44,34
	1/IV 1933	Икра	Взята в лаборатории Института из опыта по пастеризации 1931 г. Банка в 100 г хранилась на холодильнике в лаборатории 2 года. Банка бомбажная. Икра сильно испорчена (очень кислая), в пищу не годится	250	—	—	9,83	0,000983	Не опре-делялся



Кроме того учитывались изменения летучей серы в зависимости от сроков хранения рыбы и фарша, а также влияние хлорирования и пастеризации икры осетровых на отщепление сернистых соединений при хранении икры.

В процессе работы весовой метод определения летучих сульфидов был заменен иодометрическим, после чего были начаты работы по применению колориметрического метода.

Первые опыты с рыбой производились по оригинальной методике Кёнига и Шрейбера, только азот заменялся углекислотой в тех случаях, когда сероводород и меркаптан учитывались отдельно. В последующих опытах, где сульфиды учитывались суммарно, поглотителем был не аммиачный раствор окиси серебра, а подщелоченный пергидроль.

В первых опытах для анализа брался случайный материал, а в последующих паспортизованные образцы. Всего было проведено около 40 опытов, включая сюда и методические.

Результаты анализов по определению летучей серы в образцах различной свежести сведены в табл. 1.

Из таблицы мы видим, что рыба, отличающаяся по своему качеству, имела различное содержание летучей серы.

Лещ (опыт 9), взятый из партии, только что прибывшей из Астрахани (опытные перевозки парной рыбы), признанный товароведами очень хорошим, содержал лишь доли миллиграмма (0,16 мг) летучей серы на 1 кг. Азота летучих оснований в этой пробе было 15,96 мг на 100 г (по Лонге). Принимая во внимание, что норма азота летучих оснований для доброкачественных рыбных товаров равна 30 мг аммиака на 100 г, исследованную рыбу следует считать хорошей.

Судак (опыт 2) по органолептической оценке дегустаторами был признан хорошим. Серы летучей в нем — 0,63 мг на 1 кг. Азота летучих оснований — 55,6 мг на 100 г (по Лонге).

Вобла мокрой морозки (опыт 10) и сухой морозки (опыт 12) из Астрахани — качество среднее (при оттаивании у рыбы обнажились кончики ребер, очевидно, ее заморозили не совсем свежую (табл. 2).

Таблица 2  
Содержание серы в вобле мокрой и сухой морозки (в мг)

	Опыт 10	Опыт 12
Серы меркаптанов на 1 кг . . . . .	0,25	0,22
Серы сероводорода „ 1 „ . . . . .	1,84	1,36

Анализ показал содержание серы для воблы выше, чем для леща и судака, которые считались очень хорошим товаром.

Сравнивая воблу мокрой и сухой морозки, разницы в количестве отщепленной серы почти не находим.

Сазан-лапыш (опыт 11) прибыл на холодильник в феврале 1933 г. из Уральска замороженным и хранился при температуре — 4°. Партия была не очень однородной, попадались экземпляры со впалыми глазами, тусклой чешуей, серыми жабрами; они составляли небольшой процент, а в общем рыба признана товароведами хорошей.

Анализ сделан в апреле. Серы летучей получено 2,74 мг на 1 кг рыбы; азота летучих оснований — 15,27 мг (по Лонге).

Мы видим, что у сазана хорошего качества содержание серы летучих сульфидов выше, чем у леща, судака и воблы.

Осетр (опыт 1). Куски осетра по 1—2 кг, полученные для анализа, были покрыты сильно окислившимся жиром. Рыба считалась мало-

пригодной в пищу, но летучей серы мы получили в ней очень немного — 1,26 мг на 1 кг. Для частичковых рыб это количество совпало с хорошим или средним качеством продукта. Так как это единственный опыт с красной рыбой, то делать из него какие-либо выводы нельзя.

Сиг (опыт 1 — 1933 г.) получен с холодильника уже с запахом, товароведами определен как негодный в пищу. Такая рыба дала при варке серы летучих сульфидов 17,55 мг на 1 кг.

Зависимость между качеством рыбы и содержанием в ней летучих сульфидов на основании приведенных анализов намечается следующая: чем выше качество рыбы, тем меньше отщепляется при варке летучих сернистых соединений.

Нельзя сделать заключения о влиянии видовых различий рыб на количество отщепляемых сернистых соединений, потому что материал для анализа мы получали с Московского холодильника, куда поступает рыба, выловленная в различных водоемах и различных сроков хранения до ее заморозки.

Кроме свежей и мороженой рыбы анализировались консервы пинагора из Ленинграда, икра пастеризованная осетровая и сельдь натурель из Астрахани, закатанная в жестянки и стерилизованная при 100°. Консерв из пинагора (год хранился в лаборатории) дегустаторами признан вполне доброкачественным, серы в нем было найдено 2,88 мг на 1 кг.

Икра и сельдь дали очень высокие показатели по летучей сере.

икра 9,83 мг серы на 1 кг  
сельдь 10,92 " " " 1 "

Высокое содержание летучей серы в икре объясняется в данном случае не плохим качеством продукта, а очевидно, составом ее белковой части.

Анализируемые нами в 1934—1935 гг. образцы икры осетровых из Гурьевского района, заготовленные без применения пастеризации, также давали 10—12 мг летучей серы на 1 кг икры.

Икра стоит очень высоко в шкале пищевой ценности продуктов и по содержанию легко отщепляемой серы она занимает первое место.

Для сравнения с рыбными продуктами приводим данные по мясу рогатого скота из работы проф. Кёнига и Шрейбера (табл. 3).

Таблица 3  
Содержание летучей серы в мясе рогатого скота (в мг на 1 кг)

	Сера меркаптана	Сера сероводорода	Сера сероводорода + меркаптан %
Мясо рогатого скота: 1) свежее невареное .	0,53	2,54	0,000307
2) остаток от выварки	0,67	5,17	0,000584
3) мясной бульон . . .	0,67	0,94	0,000161

Изменение содержания летучей серы при хранении рыбы учитывалось нами в нескольких опытах.

Приводим здесь один из более длительных опытов — хранение рыбы на холодильнике в течение года при температуре около 4°. Партия рыбы (сазан-лапыш) в несколько центнеров прибыла из Уральска в замороженном виде и была положена в холодильник в феврале 1933 г. В апреле взята средняя проба в количестве 10 шт. весом 5 кг.

Общий анализ:  $H_2O$  — 78,32% (рыбу мыли перед разделкой), жира 2,08  $N_{\text{общ}}$  — 2,65%,  $N_{\text{белк}}$  — 2,33%,  $NaCl$  — 0,49%,  $N$  летучих оснований — 6,8 мг на 100 г,  $S_{\text{общ}}$  — 0,135%. Анализ 15/IV 1933 г.

Как видно из приводимых в табл. 4 цифр, до мая (2,5 месяца хранения) сазан имел небольшое количество летучей серы. Разницы в содержании серы при хранении 2 и 2,5 месяца не заметно.

Таблица 4

Изменение содержания летучей серы при хранении сазана-лапыша

Дата анализа	Продолжительность хранения на холодильнике	Навеска для анализа г	Летучей серы мг на 1 кг	Летучей серы %	Характеристика рыбы	$N$ летучих оснований по Лонге мг на 100 г
27/IV 1933	2	500	2,75	0,000275	Качество хорошее	6,8
14/V 1933	2,5	500	2,62	0,000262	Качество хорошее	Не определялся
10/VII 1933	5	1000	4,08	0,00408	Плохое качество	11,28
16/II 1934	12	500	5,75	0,000575	Очень плохая рыба, назначена санитарной инспекцией к выбросу с холодильника	Не определялся

Через 5 месяцев хранения внешний вид рыбы изменился к худшему: при оттаивании она покрылась слизью, глаза сильно впали, жабры сделались сероватыми, мясо слабое, но запаха порчи не было заметно. Товароведы признали рыбу еще пригодной в пищу. Произошло значительное увеличение летучей серы, а также азота летучих оснований.

Следующий анализ сазана был произведен по истечении года (промежуточные сроки выпали по болезни экспериментатора). Рыба за это время настолько испортилась, что экспертная комиссия назначила ее к изъятию с холодильника как негодную в пищу. Внешний вид у нее был плохой: сильно ввалившиеся глаза, серые жабры, мягкое мясо, совершенно тусклая, покрытая плесенью чешуя. Товароведы признали ее „условно годной“ в пищу.

Анализом найдено: серы летучей 5,75 мг на 1 кг.

К большому сожалению, выпали промежуточные сроки анализа между 5-месячным и годовым хранением. Возможно, там было бы найдено больше летучей серы, чем в последнем анализе. Такие случаи у нас встречались в некоторых опытах, когда количество летучей серы, все время нараставшее, падает в то время, когда рыба делается еще хуже.

При хранении на холодильнике распад белков задерживается вследствие низкой температуры и происходит очень медленное нарастание летучих сульфидов. За год в сазане изменилось содержание летучей серы от 2,75 до 5,75 мг на 1 кг.

Хранение того же сазана-лапыша в целом виде в подвале при температуре около  $+6^\circ$  в течение трех суток (16—19/IV) дало изменение от 3,65 до 4,05 мг серы на 1 кг.

Отщепление серы при распаде белков в рыбном фарше в процессе хранения иллюстрируется данными табл. 5.

Во всех произведенных опытах ясно выявлено очень быстрое увеличение летучей серы при хранении фарша в условиях подвала (температура  $6-8^\circ$ ).

Таблица 5

Изменение содержания летучей серы при хранении рыбного фарша

Дата анализа	Название образца	Навеска для анализа г	Серы летучей мг на 1 кг	Серы %	N летучих оснований по Лонге	Примечания
19/IV 1933	Сазан-лапыш	400	4,05	0,000405	Не определен	Начальная стадия порчи
20/IV 1933	Тот же фарш, что и 19/IV	100	6,45	0,000645	То же	Сильно испорчен
23/IV 1933	Судак	500	0,63	0,000063	55,6	В пищу пригоден, очень хорошего качества
27/IV 1933	Тот же фарш, что и 23/IV	500	2,12	0,000212	73,0	Сильно испорчен
4/VI 1932	Вобла мокрой морозки	1000	3,17	0,000317	72,0	Фарш испорчен, имеет запах
8/VI 1932	Тот же фарш, что и 4/VI	900	18,55	0,001855	152,6	Сильно испорчен
17/VI 1932	Вобла	1000	4,12	0,000412	Не определен	Фарш с запахом
22/VI 1932	Тот же фарш, что и 17/VI	1000	27,83	0,002783	То же	Сильно испорчен

В фарше из сазана-лапыша за 1 сутки хранения (19—20/IV) количество отщепляемой при варке серы увеличилось с 4,05 до 6,45 мг на 1 кг, т. е. больше чем на 50%.

В фарше из судака за 4 суток хранения (23—27/IV) количество летучей серы увеличилось почти в четыре раза.

В вобле, которая уже была не совсем свежей и имела 3,17 мг летучей серы, за 4 суток содержание серы увеличилось почти в пять раз.

Для разрешения вопроса о влиянии хлорирования и пастеризации на отщепление летучих сернистых соединений при хранении икры осетровых икра для опытов была заготовлена на промысле им. Нариманова сотрудниками Института весной 1933 г.

#### Схема опыта для заготовки икры

Одна серия промывалась только дистиллированной водой  
 Вторая " " хлорированной водой 43,5 мг хлора в литре  
 Третья " " " " 100,98 " " " "

Вся икра как хлорированная, так и нехлорированная закатана в жестяные банки на 200 г и подвергалась двухкратной пастеризации при 60—62°. Заготовленная в мае 1933 г. икра с июня до сентября хранилась в Москве на холодильнике.

Первый анализ икры на содержание летучей серы произведен в сентябре (табл. 6).

Таблица 6

#### Содержание летучей серы в икре перед загрузкой в термостат

Время анализа	Срок хранения	Название образца и отличительный признак	Серы мг на 1 кг	Примечания
Сентябрь 1933 г.	5 месяцев на холодильнике	Икра, промытая дистиллированной водой . . . . .	16,81	Вся икра хорошего качества
		Икра, промытая хлорированной водой (43,5 мг хлора в литре) . . . . .	12,63	
		Икра, промытая хлорированной водой (100,98 мг хлора в литре) . . . . .	9,98	

Больше всего найдено летучей серы в нехлорированной икре (16,81 мг), меньше (12,63 мг) — в промытой раствором 43,5 мг хлора в литре воды и еще меньше (9,98 мг) в икре, промытой раствором 100,98 мг хлора в литре воды.

Влияние хлорирования сохранилось на протяжении 5 месяцев с момента заготовки икры при условии хранения ее на холодильнике. С сентября дальнейшее хранение икры происходило в термостате при 22—23° согласно плану опыта. Через месяц хранения в термостате найдено анализом следующее количество летучей серы:

Таблица 7

Содержание летучей серы в икре через 1 месяц хранения в термостате

Время анализа	Название образца и отличительный признак	Серы мг на 1 кг	Примечания
Октябрь 1933 г.	Икра, промытая дистиллированной водой . . . . .	26,48	Вся икра в пищу пригодна
	Икра, промытая хлорированной водой, 43,5 мг хлора в литре . . . . .	29,59	
	Икра, промытая хлорированной водой, 100,98 мг хлора в литре . . . . .	26,18	

За месяц хранения в термостате сгладилась разница между икрой хлорированной и нехлорированной. Сильно увеличилось количество отщепляемой серы во всех образцах икры. В икре, промытой водой, увеличение произошло на 50%, в икре, промытой хлорированной водой (концентрация 43,5 мг хлора в литре), — на 134% и в промытой водой концентрации 100,98 мг хлора в литре — на 163%.

Через 2 месяца хранения в термостате по органолептическим признакам икра еще пригодна в пищу. Содержание летучей серы мало изменилось за второй месяц хранения (табл. 8).

Таблица 8

Содержание летучей серы в икре через 2 месяца хранения в термостате

Время анализа	Название образца и отличительный признак	Летучей серы мг на 1 кг	Примечания
Ноябрь 1933 г.	Икра, промытая дистиллированной водой . . . . .	26,47	Икра в пищу пригодна
	Икра, промытая хлорированной водой 43,5 мг хлора в литре . . . . .	31,23	
	Икра, промытая хлорированной водой, 100,98 мг хлора в литре . . . . .	27,78	

Эти образцы по содержанию серы почти не отличаются от тех, которые были получены в октябре.

Бурный распад белков произошел в первый месяц хранения икры в термостате. Второй месяц хранения почти не дал изменений в содержании отщепляемой серы по сравнению с первым месяцем.

Задерживающего влияния пастеризации и хлорирования при двухмесячном хранении икры в термостате (температура 22—23°) не наблюдалось, наоборот, там, где было проведено хлорирование слабой дозой (43,5 мг хлора в литре), получали больше летучей серы, чем в икре, промытой только дистиллированной водой.

Опыты по хранению хлорированной икры предполагалось производить в течение двух месяцев, но по истечении этого срока остался еще опытный материал и потому ввели добавочный срок анализа через 3,5 месяца хранения в термостате.

Результаты получились совершенно неожиданные: сильно уменьшилось количество летучей серы по отношению к ноябрьскому анализу, сделанному через 2 месяца хранения (табл. 9).

Таблица 9

Содержание летучей серы в икре через 3,5 месяца хранения в термостате

Время анализа	Название образцов и отличительный признак	Серы мг на 1 кг	Примечания
Январь 1934 г.	Икра, промытая дистиллированной водой . . . . .	18,12	Вся икра в пищу пригодна
	Икра, промытая хлорированной водой, 43,5 мг хлора в литре . . . . .	9,08	
	Икра, промытая хлорированной водой, 100,98 мг хлора в литре . . . . .	18,12	

В икре, промытой только дистиллированной водой, уменьшилось содержание летучей серы от 26,47 мг (ноябрь) до 18,12 мг (январь); в икре, промытой хлорированной водой (43,5 мг хлора в литре)—от 31,2 до 9,08 мг (больше чем на 300%), и в икре, промытой раствором 100,98 мг хлора в литре воды, от 27,78 до 18,12 мг.

В тех образцах, где наблюдалось раньше сильное увеличение содержания летучей серы (икра, промытая хлорированной водой 43,5 мг хлора в литре), произошло сильное снижение. Причину такого снижения трудно объяснить ввиду сложности протекающих здесь процессов.

Данные анализов мяса рыбы, указывающие на снижение содержание летучей серы при длительном хранении и сильной порче продукта, мы имели в прежних опытах. Сначала эти данные принимали за случайные, но после отчетливого их повторения считаем, что это явление должно найти свое объяснение при углубленных химических и бактериологических исследованиях белковой части как рыбы, так и икры.

Кривые на диаграмме (рис. 2), изображающие изменение летучих сернистых соединений при хранении икры, все идут вверх с увеличением сроков хранения до 2 месяцев.

Дальнейшее увеличение срока хранения до 3,5 месяцев сопровождалось сильным падением содержания летучих сернистых соединений.

Наибольшее падение наблюдалось для икры, промытой хлорированной водой концентрации 43,5 мг хлора в литре; которая показывала наибольший подъем в первые 2 месяца хранения.

Данные по летучей сере для опытов с хлорированной икрой получены нами не по оригинальной методике Кёнига—Прейбера, а по более быстрому йодометрическому методу, разработанному для рыбных продуктов совместно

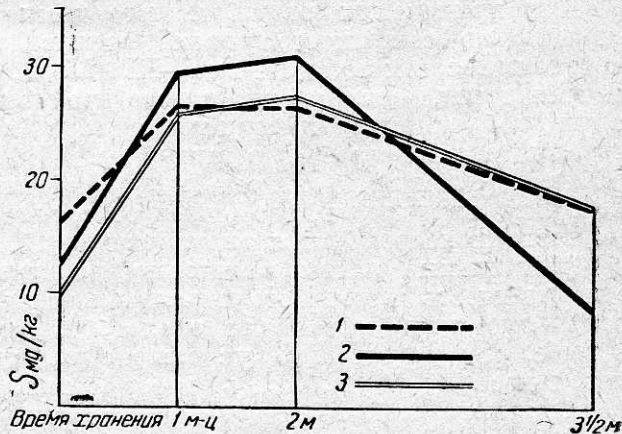
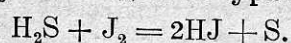


Рис. 2. Изменение содержания летучей серы в икре осетровых при хранении в термостате  
Условные обозначения: 1—икра промытая дистиллированной водой, 2—икра промытая хлорированной водой (43,5 мг Cl в литре), 3—то же (100,98 мг в литре)

с проф. В. А. Рекшинским. Сущность метода состоит в том, что исследуемое вещество также вываривается в закрытой колбе в струе индифферентного газа, но поглотителем берется уксуснокислый цинк, который с сероводородом дает осадок сернистого цинка. Полученный осадок отфильтровывается через тигель с постоянным фильтрующим дном (Glastiegel 1G 4) и отмывается спиртом и эфиром от примесей. После этой операции сернистый цинк разрушается 10%-ной соляной кислотой в присутствии иода (N/100 или N/200), выделившийся при этом сероводород реагирует с иодом по уравнению:



Избыток иода оттитровывается N/100 гипосульфитом.

В работе Sprengel и Brendel (4) указывается на применение иодометрического метода определения для учета очень малых количеств сернистых соединений в подсиньке, употребляемой для окраски сахара. Мы применили этот метод для анализа мяса рыбы.

В табл. 10 приводим несколько сравнительных данных по летучим сульфидам, полученных при анализе весовым методом и иодометрическим, после того как ввели промывку спиртом и эфиром (до этого мы получали сильно расходящиеся цифры в ряде опытов с филе, при котором сравнивались весовой и иодометрический методы на жирных и нежирных рыбах).

Таблица 10

Определение летучей серы весовым и иодометрическим методом

№ опыта	Дата	Название образца	S весовым методом мг/кг	S иодометрическим методом мг на 1 кг	% летучей серы иодометрическим методом	Влажность образцов %
11	22/VII 1933	Сазан-лапыш . .	2,75	2,62	0,000262	78,32
22	4/VII 1933	Рыбная мука . .	21,15	21,55	0,00215	8
	22/II 1934	Икра осетровая илистая . . . .	14,32	13,67	0,001367	47,6

При применении разработанного нами иодометрического метода значительно сокращается время анализа по сравнению с весовым методом. Весовой метод Кёнига—Шрейбера, кроме его громоздкости и длительности, связан еще с некоторой опасностью в работе — возможно образование гремучего серебра при изготовлении поглотителя (окись серебра в аммиаке). Применение пергидроля при работе весовым методом очень неудобно, потому что при этом трудно получить пергидроль, свободный от сернистых соединений, так как он часто консервируется серной кислотой.

Контрольные опыты на чистоту реактивов обнаружили большую загрязненность импортного пергидроля сульфидами. Показания контрольного опыта составляли около 50% от получаемых сульфидов в рыбе, что значительно усложняет работу и ставит под сомнение методическую правильность работ с такими большими поправками контрольного опыта.

Все это в совокупности заставило нас искать другой метод, более быстрый и более для нас подходящий, чем весовой.

Кроме иодометрического метода, пробовали применять колориметрический метод Олми (5).

Метод основан на получении синего окрашивания от взаимодействия сероводородных растворов с солянокислым раствором пара-амидодиметиланилина в присутствии хлорного железа.

Для выделения сероводорода из пищевых продуктов Олми применял соляную кислоту (1:1) и выдувание летучих сернистых соединений углекислотой в поглотители с раствором уксуснокислого цинка. Содержимое поглотителей обрабатывается дальше вышеупомянутыми реактивами на сероводород и по интенсивности синего окрашивания определяется в колориметре количество сероводорода сравнением с образцовым. Образцовые растворы готовятся из свежеполученной сероводородной воды очень слабой концентрации.

Заменяв в методе Олми способ выделения сернистых соединений (разрушение HCl 1:1) вывариванием с водой в струе индифферентного газа и переводя его на упрощенную, пробирочную колориметрию, мы провели несколько анализов этим способом.

В качестве объекта исследования брали сырую рыбу и рыбную муку из воблы (заготовлена в Астрахани в 1932 г. сотрудником Института С. И. Гакичко). Рыбная мука более пригодна для методических работ, чем сырая рыба, потому что ее дольше можно сохранять неизменной и, кроме того, средняя проба более однородна из муки, чем из целой рыбы, где влияют индивидуальные различия отдельных экземпляров. Данные анализов следующие (табл. 11):

Таблица 11

Сравнение иодометрического и колориметрического методов определения летучих сернистых соединений

Дата анализа	Название образца	Сера мг/кг			Сера %		Примечание
		Иодометрический метод	Колориметрический в колориметре	Колориметрический в пробирках	Иодометрический метод	Колориметрический метод в пробирках	
7/VII 1933	Сельдь стерилизованная	10,9	Не определялась	12,6	0,00109	0,001260	Плохого качества
13/VII 1933	Сазан	7,11	7,40	6,98	0,000711	0,000698	
10/VII 1933	Сазан-лапыш	4,11	4,7	4,4	0,000411	0,000440	
25/IX 1933	Икра севрюги хлорированная	10,61	Не определялась	11,69	0,001061	0,001169	
19/IX 1933	Икра севрюги (опытного хранения)	34,32	То же	34,39	0,003432	0,003439	
13/VI 1934	Рыбная мука из воблы (средняя проба)	24,89	.	23,11	0,002489	0,002311	
1/VII 1934	Рыбная мука из воблы взята из середины банки (3 кг)	15,48	15,68	15,44	0,001548	0,001544	

Сравниваемые два метода — иодометрический и колориметрический пробирочный, не всегда дают близкие показания. Одни образцы дали более совпадающие цифры, другие — менее. Следует заметить, что метод пробирочной колориметрии считается полевым, у него есть свои пределы точности, более грубые, чем при колориметрировании с помощью колориметра. Примеси также оказывают влияние на точность анализа при колориметрировании. Это влияние не учитывалось.

Методические работы требуют многократных проверок, и наши опыты следует рассматривать как рекогносцировочные. Неудобство метода Олми — неустойчивость образцовой шкалы из сероводородной воды, которую следует иметь свежеприготовленной. Хранение приготовленной шкалы, как рекомендует автор, нас не удовлетворяло,



так как оттенки синего цвета при хранении меняются и переходят в зеленоватые. Метод нуждается в доработке, и тогда мы будем иметь возможность определять летучие сернистые соединения в рыбных продуктах очень быстро и просто даже в промысловых условиях.

В настоящем сообщении лишь намечены вехи, по которым можно будет провести более обстоятельные исследования по отдельным видам рыб и рыбных продуктов, затронув изучение состава белковой части.

Выводы из приведенного нами материала можно сделать следующие:

1. При нагревании различных видов рыб и рыбных продуктов отщепляется тем больше сернистых соединений, чем хуже качество продуктов по органолептической оценке.

2. При хранении неразделанной рыбы (сазан-лапыш) в камере холодильника при  $t^{\circ} -4^{\circ}$  в течение года больших изменений в нарастании количества летучей серы не было обнаружено.

3. При хранении рыбного фарша в подвальных помещениях (при  $+6^{\circ}$ ) очень быстро нарастает количество летучих сульфидов.

4. Хлорирование икры осетровых дозами 43,5 и 100,9 мг хлора в литре с последующей пастеризацией и хранением в термостате при температуре  $22 - 23^{\circ}$ , не задерживает распада белковой части и нарастания летучей серы в икре в первые два месяца хранения.

5. Иодометрический метод определения летучей серы в рыбе быстрее, чем весовой, и дает показания, близкие к весовому методу.

6. Колориметрический метод Олми самый быстрый из испытанных нами, но имеет некоторые неудобства и еще недостаточно приспособлен для работы в промысловых условиях.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шерман, Химия пищевых средств, перев. с нем., 1933.
2. Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1927, S. 53. J. König u. Scheiber W. Die flüchtigen Stoffe der Nahrungsmittel.
3. Z. f. U. d. E., 1929, Bd. 57, J. König u. E. Kraecht, Natur und Bedeutung der flüchtigen Stoffe der Nahrungsmittel.
4. Zeitschr. für deutsche Zuckerindustrie, 1927, 64, S. 167 — 173. O. Sprengel u. C. Brendel, Ueber den Gehalt im deutsch. Verbrauchszucker an Schwefeldioxyd.
5. Almy A., Method for the Estimation of Hydrogen Sulfid in proteinaceous foodstuffs, Journ. Amer. Chem. Soc., 1925, 47, 1381 — 1390.
6. Н. Кирилenco, Определение лабильной серы в желатине, Журнал прикладной химии, 1932, т. 5, вып. 8-6.

#### SUMMARY

1. Different kinds of fish and fish products tested by us have shown that while being heated, the lower the quality of the fish, the more sulphurous compounds are driven off.

2. Uncured fish (the carp) kept at a temperature of  $-4^{\circ}$  in a refrigerator one year did not show great changes in the growth of the quantity of volatile sulphur.

3. While minced fish was kept at a temperature of  $+6^{\circ}\text{C}$  the quantity of volatile sulphides grew very rapidly.

The pasteurized fish eggs previously subjected to preliminary rinsing in water containing 43,5 and 100,98 mg of Cl to the litre, were stored at a temperature of  $+22^{\circ}$ ,  $+23^{\circ}$  in a thermostat. Disintegration of protein and formation of volatile sulphur were noted in the first two months.

5. The iodometric method for determining volatile sulphur in the fish is quicker than the weight method and gives indications similar to the latter.

6. The colorimetric method of Almy is the quickest but has several inconveniences.