

БЫСТРЫЙ И ПРОСТОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

А. Н. Брусенцов и М. А. Гриндель

(Методическая лаборатория. Руководитель лаборатории А. А. Лазаревский)

A QUICK AND SIMPLE METHOD FOR DETERMINING THE MOISTURE-CONTENT OF FISH PRODUCTS

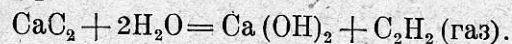
By Brusentsov A. N. and Grindel M. A.

Быстрое и точное определение влаги в сырье, полуфабрикатах и фабрикатах имеет чрезвычайно важное значение как при производственном контроле, так и при установлении качества того или иного готового продукта.

Работы многих исследователей были направлены к отысканию наиболее быстрого и точного метода определения влаги в различных веществах. Все существующие методы определения влаги можно разделить на две основные группы, из которых первую составляют физические методы и вторую — химические.

Бесспорно установлено, что наиболее затруднительно определение влаги в коллоидных веществах растительного и животного происхождения. Применение к этим веществам общепотребительного способа определения влаги высушиванием их до постоянного веса при температуре выше 100° показало, что в некоторых случаях происходила постепенная убыль веса, продолжавшаяся очень долгое время; в других же после убыли наступало увеличение веса, очевидно, вследствие окислительного процесса. Кроме того было замечено, что продолжительное нагревание некоторых из этих веществ при высокой температуре влечет за собой выделение, помимо воды, летучих продуктов распада. Все это позволило сделать заключение, что способ определения влаги в названных веществах высушиванием их при температуре выше 100° является условным и не может претендовать на определение абсолютного содержания влаги. То же самое можно сказать и в отношении большинства других физических методов определения влажности, являющихся условными и находящихся в значительной степени в зависимости как от индивидуальных свойств исследуемых веществ, так и от условий самого определения влажности. В связи с изложенным вполне естественно были попытки некоторых исследователей к отысканию чисто химических методов определения влаги, которые с теоретической точки зрения не внушали опасения в смысле своей точности.

Целью настоящей работы является исследование вопроса применения одного из химических способов определения влаги, так называемого карбидо-кальциевого, к рыбным продуктам. Этот способ известен из практики других отраслей промышленности и совершенно не исследован и не применялся в рыбной промышленности. Практикуемые в настоящее время методы определения влаги в рыбных продуктах являются условными, требуют много времени, отличаются неудобствами, или же связаны с применением весьма сложной и дорогой аппаратуры, малодоступной для цели широкого распространения в производственных условиях. Указанное обстоятельство поставило в рыбной промышленности на очередь вопрос об изыскании новых методов определения влаги, которые при дешевизне аппаратуры отличались бы быстротой и вполне практически приемлемой точностью. С этой целью нами было приступлено к разработке объемного карбидо-кальциевого метода определения влаги в рыбных продуктах. Этот метод основан на реакции карбида кальция с водой, протекающей по уравнению:



Из уравнения следует, что 2 моля воды образуют 1 моль газообразного ацетилена. Так как 1 моль любого газа при известной температуре и давлении занимает строго определенный объем, то, измерив объем выделившегося ацетилена и учтя температуру и давление в измеренном объеме газа, можно вычислить число молей ацетилена, а следовательно, и число молей и вес воды, образовавшей газ. Относя вес воды к навеске вещества, получают процентное содержание влаги в исследуемом продукте.

Для проведения опытов по определению влаги в рыбных продуктах нами был сконструирован и испытан особый прибор.

УСТРОЙСТВО ПРИБОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ

1. Для собирания ацетилена служит газоизмерительная трубка, снабженная в верхней части трехходовым краном. Трубка рассчитана на объем 600 см^3 газа (1 г воды при 0° и 760 мм давления образует с химически чистым карбидом 622 см^3 ацетилена, с техническим же — меньший объем).

В верхней части трубка имеет расширение емкостью на 450 см^3 , узкая же часть трубки диаметром около 2 см градуирована на 0,5 см^3 .

2. Для приведения собранного газа к имеющемуся в момент опыта наружному давлению служит уравнительная трубка, соединяемая с газоизмерительной каучуком.

3. Между газоизмерительной трубкой (цилиндром) и сосудом, в котором происходит реакция, помещаются три стеклянные колонки, назначение которых в том, чтобы ацетилен, выделяющийся при реакции, не мог попасть в газоизмерительную трубку, где он стал бы растворяться в воде. При наличии предохранительных колонок в газоизмерительной трубке собирается воздух в объеме, равном объему выделившегося ацетилена.

4. Колба, в которой производится реакция, имеет шарообразную форму и достаточно широкое горло. Шарообразная форма наилучшим образом обеспечивает от прилипания кусочков исследуемого материала к стенкам колбы. В колбу засыпается свинцовая дробь № 2 в количестве не более 100 г.

5. Между колбой и предохранительными колонками помещается небольшая трубка с кусочками (величиной с горошину) карбида

кальция, назначение которого в том, чтобы реагировать с водяными парами, улетающими из реакционной колбы.

Наполнение трубки производится следующим образом. В нижнюю часть плотно втыкают кусок стеклянной ваты слоем около 1,5—2 см. Поверх насыпают приготовленный зерненный карбид, отсеянный от пыли, сверху закладывают второй кусок ваты слоем 2—2,5 см и затыкают резиновой пробкой с пропущенной сквозь нее стеклянной трубкой. На этой трубке должен быть надет отрезок резиновой трубки с винтовым зажимом. Все время, пока аппарат (прибор) не работает, зажим должен быть хорошо завинчен, и нижнее отверстие *a* трубки заткнуто резиновой пробкой.

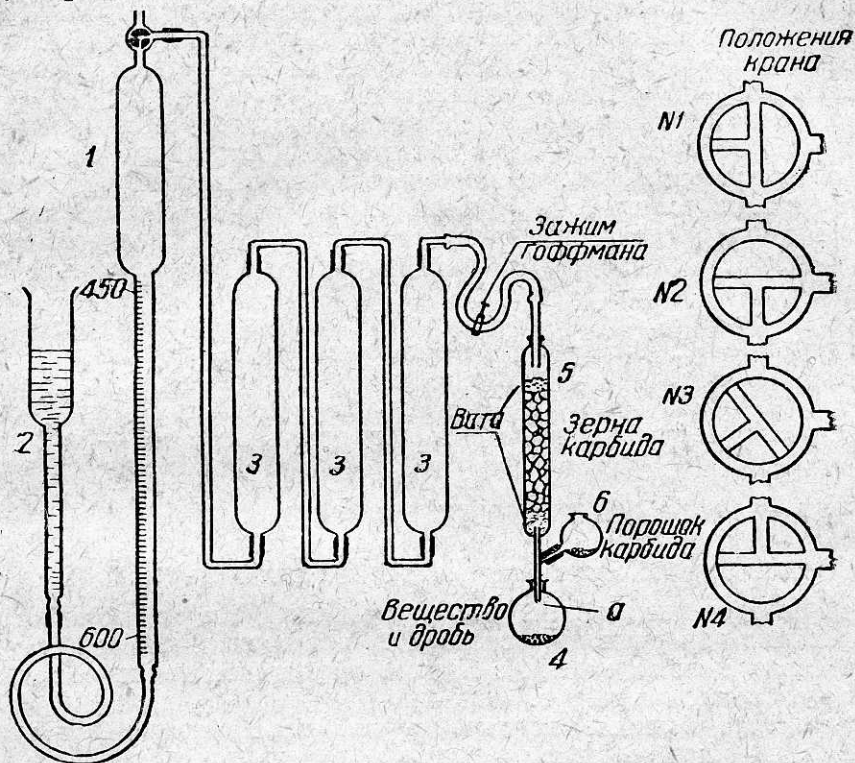


Рис. 1. Аппарат для определения влаги по карбидо-кальциевому методу

6. В нижней части трубки имеется тубус, к которому присоединяется маленькая шарообразная колба, имеющая два горла. В эту колбу помещается растертый в порошок карбид кальция, который в нужный момент пересыпается в реакционную колбу.

7. Соединение частей прибора достигается следующим образом: колба 4 с трубкой 5 — при помощи резиновой пробки; трубка 5 с колбой 6 — каучуковой трубкой; трубка 5 с колонкой 3, колонки 3 между собой и с газоизмерительной трубкой 1 и, наконец, последняя с уравнительной трубкой 2 — при помощи стеклянных и каучуковых трубок. Общий вид представлен на рис. 1.

ОСЛОЖНЕНИЯ, ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ ПРИ ТЕХНИЧЕСКОМ ВЫПОЛНЕНИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ

Осложнения из-за качества карбида. Карбид получают путем прокаливания тесной смеси известняка с коксом. Ни известняк, ни кокс не представляют чистых углекислого кальция и углерода

а поэтому продажный карбид кальция не является химически чистым продуктом. Кроме карбида в техническом продукте могут содержаться и другие вещества, как например, карбид алюминия, окись кальция и др. Карбид алюминия, действуя на воду, выделяет газообразный метан, 1 моль которого образуется за счет 4 молей воды:



Окись кальция связывает воду, не образуя никаких газообразных веществ. Эти и подобные примеси к карбиду кальция влияют на объем газов, выделяемых влажным веществом. Карбид кальция поступает в продажу в форме более или менее крупных кусков, химический состав которых, как показал анализ, не одинаков даже в одной партии. Отмеченное обстоятельство послужило причиной проверки качества технического карбида кальция по дистиллированной воде и установления для него водяного эквивалента.

Осложнения в проведении реакции. Осложнением здесь является то обстоятельство, что оба взаимодействующие вещества — твердые и, следовательно, не проникают одно в другое, что являлось бы наилучшим условием реагирования. Вторым осложнением является высокая температура, возникающая при реакции, вследствие чего часть воды превращается в пар, не успев прореагировать в реакционной колбе 4 с карбидом.

Осложнения при собирании ацетилена для измерения объема. Ацетилен хорошо растворим в самых различных жидкостях (в воде, масле). Единственно подходящей „жидкостью“, над которой можно было бы собирать ацетилен, является дорогая, дефицитная и неудобная из-за большого удельного веса — ртуть.

ПРОИЗВОДСТВО ОПЫТА

Установление водяного эквивалента *K* технического карбида кальция

Надо позаботиться о том, чтобы: 1) иметь достаточный запас карбида кальция однородного состава и 2) установить, какой объем ацетилена образуется за счет 1 г воды с имеющимся техническим карбидом в собранном приборе.

1. Возможно большее количество карбида истирают (в чугунной ступке) в порошок, сыпают в банку с хорошо притертой или резиновой пробкой, тщательно перемешивают и закупоривают особо тщательно, так как карбид разлагается влагой воздуха.

2. Снаряжают прибор, для чего наливают в уравнительную трубку водопроводную воду, нагретую до комнатной температуры, и, поставив трехходовой кран в положение 1 (см. рис. 1), подниманием уравнительной трубки заполняют всю (до крана) газоизмерительную трубку водой и ставят кран в положение 3 (запирают кран).

3. Помещают в колбу 6 от 5 до 10 г (в зависимости от влажности исследуемого объекта) порошкообразного карбида кальция и тотчас закрывают пробку¹.

4. Насыпают в колбу 4 немного дробы (для устойчивости) и взвешивают на аналитических весах.

5. Во взвешенную колбу 4 вводят пипеткой около 0,7—0,8 г дистиллированной воды и снова точно взвешивают².

¹ Зажим Гоффмана остается завинченным, конец *a* трубки 5 — закрытым пробкой.

² Вес воды может определяться по разности. С этой целью взвешивают на аналитических весах маленькую склянку с водой, закрытую пробкой с капельницей. Перелив при помощи капельницы нужное количество воды в колбу 4 прибора, склянку снова взвешивают, тем самым определяя вес взятой воды.

6. Вынимают пробку из конца *a* трубки 5.
7. Присоединяют колбу 4 к прибору каучуковой пробкой, предварительно прибавив в колбу дробь.
8. Открывают зажим Гофмана.
9. Ставят кран в положение 2.
10. Опускают уравнительную трубку.
11. Из колбы 6 всыпают в колбу 4 понемногу порошок карбида кальция и слегка встряхивают дробь.
12. Когда реакция замедляется (необходимо следить за накоплением газа в газоизмерительной трубке), сильнее встряхивают колбу 4 так, чтобы порошок карбида осыпал все стенки колбы, на которых конденсируется пар.

Реакция (при установлении водяного эквивалента) заканчивается (считая операцию 12) в 3—4 минуты.

13. Оставляют аппарат в покое на 10—15 мин. для охлаждения¹ до комнатной температуры. (В течение этого времени можно успеть взять в другую колбу 4 вторую навеску воды для повторения опыта).

14. Поднимая или опуская уравнительную трубку 2, приводят мениски воды в ней и в газоизмерительной трубке к одному уровню и отсчитывают объем газа по шкале. Водяной эквивалент технического карбида вычисляют по формуле:

$$K = 0,3592 \frac{V (B - p)}{a (273 + t)} \quad (1)$$

где: *a* — навеска воды (в г),

t — температура газа (в °C),

V — измеренный объем,

B — барометрическое давление (в мм рт. ст.),

p — упругость насыщенного водяного пара при *t* °C (приложение 2).

Если в прибор включены три предохранительные колонки 3, то опыт можно повторить три-четыре раза, не опасаясь, что ацетилен достигнет газоизмерительной трубки. Когда наступает реальная угроза этого, поступаюм образом.

15. Отделяют трубку 5 от колонок 3, ставят кран в положение 4 и либо продувают колонки резиновой грушей, надев ее на верхний конец газоизмерительной трубки, либо присоединяют колонки к водоструйному насосу (вместо трубки 5) и пускают его в действие на 5—10 минут².

Определение влажности рыбных продуктов (не кислых)

1. Применяют карбид, для которого установлен водяной эквивалент.
2. Объект берут в форме фарша, приготовленного однократным пропусканием через мясорубку.
3. Повторяют операции, значащиеся выше под номерами 1—14, внося в колбу 4 вместо воды навеску исследуемого вещества (фарш), которую осторожно помещают на дробь. Последнее указание подлежит неуклонному выполнению при исследовании объектов, прилипающих к стеклу.

¹ Для ускорения охлаждения аппарата рекомендуется по окончании реакции колбу 4 погружать возможно глубже в воду комнатной температуры.

² Трубка 5 должна быть изолирована от внешнего воздуха зажимом и пробкой на конце *a*.

Операции № 11 и 12 проводят более энергично, а именно: карбид вносят сразу в таком количестве, чтобы навеска исследуемого вещества была обсыпана им со всех сторон (это предохраняет вещество от прилипания к стенкам реакционной колбы); встряхивание колбы производят усиленно, чтобы обеспечить теснейший контакт между фаршем и порошком карбида (этому способствует дробь).

Скорость реакции регулируется постепенным пересыпанием карбида кальция из колбы 6 в колбу 4. По окончании опыта по определению влаги дробь в реакционной колбе тщательно промывают водопроводной водой от приставших к ней частиц исследуемого вещества и гидрата окиси кальция; затем ее последовательно промывают разбавленной азотной кислотой и чистой водопроводной водой. Нечисто промытая дробь высушивается в воздушно-сушильном шкафу и при-

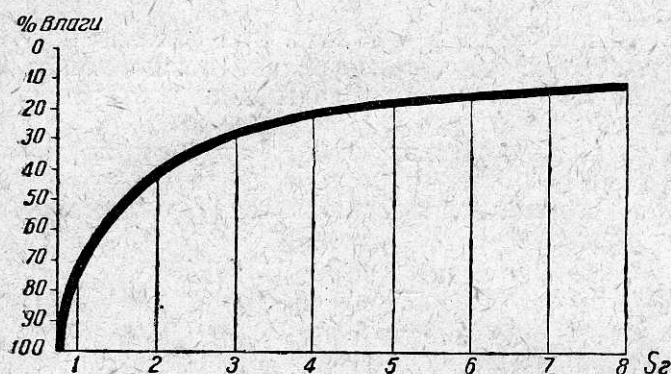


Рис. 2. Диаграмма навесок вещества для определения влаги объемным карбид-кальциевым методом в газоизмерительном приборе с делениями от 450 до 600 $см^3$

меняется для последующих опытов по определению влаги. Для одного опыта берут такое количество вещества, чтобы объем газа, образующегося при реакции, колебался в пределах от 450 до 600 $см^3$, что нетрудно найти из соответствующей диаграммы, приблизительно зная содержание воды в исследуемом веществе. Вспомогательная диаграмма (рис. 2) указывает удобное для одного опыта

число граммов вещества разной влажности. В случае же, если объем выделенного при реакции газа больше 600 $см^3$ (предельного объема газоизмерительной трубки), то можно применять дробное измерение газа. Для этого избыточное количество газа поднятием уравнивательной трубки 2 вытесняют под давлением обратно в колонки 3, затем кран из положения 2 поворотом в направлении движения часовой стрелки переводят в положение 3 и измеряют объем газа, оставшегося в газоизмерительной трубке (при измерении объема газа мениски воды в уравнивательной и газоизмерительной трубках должны быть на одном уровне). Далее кран из положения 3 поворотом в направлении движения часовой стрелки переводится в положение 1, и измеренный газ поднятием уравнивательной трубки 2 выталкивается наружу; при этом уровень воды в газоизмерительной трубке устанавливается на делении, соответствующем 450 $см^3$. После этого кран из положения 1 поворотом в направлении, обратном движению часовой стрелки, переводится в положение 2, и снова измеряют газ, поступивший в газоизмерительную трубку. Описанные манипуляции продолжают до тех пор, пока не будет измерен весь объем, занятый газом, полученным при реакции. Суммируя объемы дробных измерений, получают общий объем образовавшегося газа.

Нетрудно сообразить, как нужно поступать в том случае, когда объем образовавшегося газа меньше 450 $см^3$. Как правило, мы не рекомендуем производить дробные измерения, так как они влекут насаивание общей ошибки, получающейся при отсчетах объемов газа, производимых на-глаз.

Считая взвешивание пробы (взятие навески вещества), реакцию,

остывание прибора, отсчет объема газа и пр., на опыт требуется около 20 минут.

Процентное содержание воды вычисляется по формуле:

$$X = \frac{35,92}{K} \cdot \frac{V(B-p)}{(273+t)} \cdot \frac{1}{S} \% \text{ воды} \quad (2)$$

где: K — водяной эквивалент технического карбида кальция,
 S — навеска исследуемого вещества,
 V, B, p и t — имеют те же значения, что и в формуле (1).

Вычисления можно производить по нижепомещенной формуле (3), для чего необходимо пользоваться прилагаемыми таблицами, показывающими, какой объем ацетилена при известных $(B-p)$ и t образует 1 г воды при условии взаимодействия с химически чистым карбидом кальция. При работе с карбидом, имеющим водяной эквивалент K , процентное содержание воды вычисляют по формуле:

$$X = \frac{622 \cdot V_{\text{оп}} \cdot 100}{K \cdot V_m \cdot S} \% \text{ воды} \quad (3)$$

где: $V_{\text{оп}}$ — объем газа, найденный опытом;

V_m — найденный по таблице теоретический объем ацетилена, выделяемого из химически чистого карбида кальция 1 г воды (приложение 1) при данных условиях опыта;

622 — округленный до целого числа теоретический объем ацетилена (в см^3), выделяемого при нормальных условиях 1 г воды при полном взаимодействии с химически чистым карбидом кальция.

K и S имеют те же значения, что и в предыдущих формулах.

Объемный карбидо-кальциевый метод определения влаги нами применен к рыбным продуктам, весьма отличным по своему химическому составу, как-то: к кормовой муке, треске соленой, сельди соленой, икре зернистой, икре кетовой, икре паюсной, копченой вобле, копченой сельди, белоглазке свежей (мороженой) и кислому консерву — осетрине в томате. Параллельно с определением влаги карбидным методом мы проводили определение потери веса исследуемых рыбных объектов в вакуумаппарате, причем вакуумсушка проводилась в токе углекислоты, при температуре около 60° и давлении около 14 мм рт. ст. (продолжительность сушки 10—12 часов).

Результаты определения влаги сведены в таблицы 1—4.

Таблица 1

Определение влаги в кормовой рыбной муке

Вакуумсушка		Объемный карбидный метод		
Навески муки г	Потери веса %	Навески г	% влаги	Отклонение от среднего значе- ния, %
Кормовая рыбная мука				
3,4722	15,77	4,9370	15,56	-0,07
3,0996	15,79	4,9089	15,70	+0,07
Среднее	15,78	5,0796	15,57	-0,06
		5,0635	15,60	-0,03
		4,9992	15,70	+0,07
		4,9684	15,69	+0,06
		5,0615	15,60	-0,03
		Среднее	15,63	

Продолжение таблицы 1

Вакуумсушка		Объемный карбидный метод		
Навески муки г	Потери веса %	Навески г	% влаги	Отклонение от среднего значе- ния, %
Сельдь соленая				
1,3065	54,40	1,5308	54,55	+ 0,21
0,9938	54,48	1,5444	54,52	+ 0,18
Среднее	54,44	1,5672	54,25	- 0,09
		1,5524	54,14	- 0,20
		1,5815	54,75	+ 0,41
		1,5978	53,99	- 0,35
		1,5434	54,16	- 0,18
		Среднее	54,34	
Треска соленая				
1,4251	49,72	1,6185	49,47	- 0,24
1,5411	49,82	1,6024	49,70	- 0,01
Среднее	49,77	1,7081	49,50	- 0,21
		1,7230	49,80	+ 0,09
		1,7992	50,08	+ 0,37
		1,7513	49,60	- 0,11
		1,6532	50,06	+ 0,35
		Среднее	49,71	
Зернистая осетровая икра				
1,6791	57,28	1,5388	56,95	- 0,08
1,5432	57,26	1,6140	56,90	- 0,13
Среднее	57,27	1,4998	57,10	+ 0,07
		1,4710	57,25	+ 0,22
		1,5541	56,90	- 0,13
		1,5043	56,99	- 0,04
		1,5940	56,87	- 0,16
		1,4871	57,26	+ 0,23
		1,4985	57,18	+ 0,15
		1,5892	56,87	- 0,16
		Среднее	57,03	
Икра кетовая				
1,5678	36,78	1,9304	36,79	+ 0,24
1,8432	36,82	1,8953	36,39	- 0,16
Среднее	36,80	1,9037	36,52	- 0,03
		1,9245	36,44	- 0,11
		1,8847	36,61	+ 0,06
		Среднее	36,55	

Из таблицы видно, что результаты, полученные объемным карбидным методом, имели отклонения от средней цифры вакуумсушки для кормовой муки от $-0,08$ до $-0,22$ %, для трески от $-0,3$ до $+0,3$ %, для сельди от $-0,45$ до $+0,31$ %, для осетровой икры от $-0,01$ до $-0,40$ % и для икры кетовой от $-0,01$ до $-0,41$ %.

Большие опасения в возможности применения карбидного метода для определения влажности вызывала паюсная икра, так как казалось, что ее вязкая консистенция будет представлять трудно преодолимое препятствие к тесному смешиванию ее с порошком карбида. Опыт рассеял эти опасения. Куски обволакивались карбидом, быстро высушивались с поверхности и при встряхивании колбочки с дробью

рассыпались в порошок. Реакция заканчивалась так же быстро (7—10 мин.), как и с другими объектами (табл. 2).

Таблица 2

Определение влаги в паюсной икре

Вакуумсушка		Объемный карбидный метод		
Навески икры г	Потери веса %	Навески г	% влаги	Отклонение от среднего значе- ния, %
2,2431	36,84	2,1961	36,76	-0,96
1,8754	38,45	2,0872	38,62	+0,90
Среднее	37,65	1,9893	37,51	-0,21
		2,2018	36,99	-0,73
		2,1357	38,73	+1,01
		Среднее	37,72	

Столь резкие колебания отдельных определений объясняются тем, что в икре жир резко был отделен от массы икры и взять среднюю пробу не представлялось возможным, так что причина не в методе определения влаги, а в средней пробе.

Из копченых продуктов исследованию подвергались вобла и сельдь-залом (табл. 3).

Таблица 3

Вакуумсушка		Объемный карбидный метод		
Навески воблы г	Потери веса %	Навески г	% влаги	Отклонение от среднего значе- ния, %

Вобла копченая

1,9454	46,69	1,9139	46,35	-0,10
2,1352	46,67	1,7694	46,50	+0,05
Среднее	46,68	1,6732	46,36	-0,07
		1,8195	46,56	+0,01
		1,9282	46,40	-0,05
		1,8489	46,52	+0,07
		1,9059	46,48	+0,03
		1,8659	46,53	+0,08
		1,8048	46,42	-0,03
		1,7756	46,38	-0,07
		Среднее	46,45	

Копченая сельдь

1,4372	47,52	1,7884	46,90	-0,23
1,5385	47,29	1,8123	46,95	-0,18
Среднее	47,40	1,7994	47,28	+0,15
		1,9045	47,35	+0,22
		1,8958	47,19	+0,06
		Среднее	47,13	

Из приведенных таблиц видно, что в большинстве случаев отклонение отдельных определений влаги карбидным методом не превышало 0,24% среднего значения при максимальном отклонении отдельных определений влаги методом вакуумсушки от их среднего значения в 0,12%.

Максимальное отклонение отдельных определений карбидным методом от среднего по вакуумсушке было — 0,5%. Кроме того при рассмотрении всех приведенных таблиц обращает на себя внимание, что

все объекты по карбидному методу показали среднее значение влаги меньшее, чем средняя потеря веса при вакуумсушке, так например: икра зернистая осетровая — на 0,24%; кетовая — на 0,25%; вобла — на 0,23% и сельдь — на 0,27%.

Такие преуменьшенные данные могли получиться или вследствие того, что при вакуумсушке, кроме воды, удалялись и другие летучие составные части рыбных продуктов, или вследствие проскока водяных паров при обработке объекта карбидом. Нужно заметить, что такая обработка сопровождается разогреванием (реакция экзотермическая), газ устремляется в приемник сильной струей, и кажется вероятным, что он унесет часть паров воды.

Первое предположение имеет несомненные основания, так как рыбные продукты содержат летучие вещества, как обуславливающие запах, так и непахучие; удаление же их при 10-часовом нагревании в вакууме более чем вероятно.

Возможный проскок водяных паров выявлен таким способом, что между колонкой с зерненным карбидом кальция и предохранительными трубками включались две U-образные трубки, наполненные хлористым кальцием и натронной известью. Увеличение веса трубок принималось за вес проскочивших водяных паров. Включение трубок было сделано при определении влаги в зернистой икре (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Увеличение веса трубок (хлорокальциевых) при определении влаги в икре зернистой

Навески икры г	Прибыль веса		Общая прибыль	% по отно- шению к икре
	Трубка № 1	Трубка № 2		
1,4710	+ 0,0013	- 0,0006	+ 0,0007	0,05
1,4998	+ 0,0015	0,0000	+ 0,0015	0,10
1,4091	+ 0,0008	0,0000	+ 0,0008	0,06
			Среднее	0,07

Отсутствие прибыли веса во второй трубке казалось должно было гарантировать поглощение всех паров в первой, но эта прибыль составляет лишь 0,07% и, следовательно, остальные 0,17% должны быть отнесены за счет выделения из зернистой икры при вакуумсушке каких-то летучих веществ, кроме воды.

На основании приведенных данных и высказанных соображений можно сказать, что определение влаги объемным карбидным методом дает пониженные результаты по сравнению с методом вакуумсушки и отличается от последнего своей быстротой (вакуумсушка требует 10 час., карбидный метод — 20 мин.).

Этот вывод находит дальнейшее подтверждение в том, что в тех случаях, когда представляется возможность учесть летучие вещества, данные, полученные обоими методами, практически совпадают. В этом отношении показательны данные, полученные при проверке возможности применения объемного карбидного метода к определению воды в кислых консервах. В качестве объекта для исследования была взята осетрина в томате и исследована на содержание в ней кислоты. С этой целью навеска средней пробы всего 17,0164 г была обработана водой (дистиллированной) в колбе на 500 см³ и полученный раствор был разбавлен водой до метки. После фильтрования водная вытяжка порциями по 100 см³ титровалась едкой щелочью (NaOH) для опре-

деления свободной кислоты, которая пересчитывалась на уксусную (табл. 5).

Таблица 5
Титрование водной вытяжки из консерва „осетр в томате“
(17,0164 г в 500 см³)

№ опыта	Объем вы- тяжки см ³	Пошло щелочи см ³	Примечание
1	100	4,5	T _{NaOH} = 0,1N · 1,06
2	100	4,6	
3	100	4,4	
4	100	4,5	
	Среднее	4,5	

Отсюда получено, что содержание уксусной кислоты в осетрине равно:

$$\frac{4,5 \cdot 5 \cdot 1,06 \cdot 0,006 \cdot 100}{17,0164} = 0,83\%$$

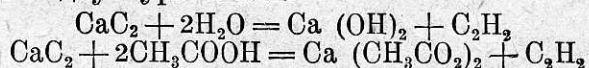
Вакуумсушка двух навесок осетрины дала убыль веса, равную в среднем 63,14%; полагая, что уксусная кислота при сушке удалась, получаем содержание воды 62,31%.

Десять измерений объемов газа, выделенных при действии карбида на осетрину (в томате), пересчитанные на воду без учета присутствующей кислоты, дали среднее содержание воды 62,54% (табл. 6).

Таблица 6
Определение влаги в кислых консервах (осетр в томате)

Вакуумсушка		Объемный карбидный метод		
Навески кон- сервов г	Потери веса %	% воды с по- правкой на кислоту	Навеска г	% воды без поправки на кислоту
1,2371	62,89	62,31	1,2270	62,49
0,9849	63,38		1,3020	62,98
Среднее	63,14		1,1814	62,61
			1,3130	62,39
			1,2470	62,55
			1,2754	62,35
			1,2946	62,45
			1,2534	62,60
			1,4134	62,41
			1,3984	62,56
		Среднее	62,54	

Сопоставление двух уравнений:



показывает, что 120 г уксусной кислоты выделяют такой же объем ацетилина, как и 36 г воды.

Следовательно, 0,83% уксусной кислоты образуют такой же объем ацетилина, как 0,25% воды.

Внеся поправку на 0,25% в данные, полученные карбидным методом, имеем содержание воды в осетрине 62,29% против 62,31%, полученных вакуумсушкой.

Из этих данных следует: 1) что объемный карбидный метод вполне приложим к кислым консервам и 2) что при возможности учета летучих веществ, удаляющихся с водой при вакуумсушке, оба метода дают исключительно близкие результаты.

В целях внедрения карбидного метода в производство одному из авторов (Брусенцову) летом 1935 г. ВНИРО была предоставлена кратковременная командировка в Ростов на Дону и в Астрахань.

В филиалах ВНИРО, находящихся в названных городах, демонстрировался прибор Гринделя для определения влаги объемным карбидо-кальциевым методом. В Ростове были проведены определения влаги в рыбных консервах (не кислых) и в хамсе (соленой).

Результаты параллельных определений по карбидному методу приведены в табл. 7.

Таблица 7

Определения влаги в рыбных консервах и в хамсе соленой, проведенные в Ростовском отделении ВНИРО
Объемный карбидный метод

Навески рыбных консервов г	% влаги	Отклонение от среднего значения	Навески хамсы г	% влаги	Отклонение от среднего значения
1,3776	57,52	+ 0,26	1,7056	51,54	- 0,13
1,4076	57,05	- 0,21	1,6020	51,70	+ 0,03
1,5594	57,05	- 0,21	1,6484	51,75	+ 0,08
1,3300	57,22	- 0,04	1,6262	51,59	- 0,08
1,4064	57,44	+ 0,18	1,4816	51,79	+ 0,12
Среднее	57,26		Среднее	51,67	

В Астрахани были проведены определения влаги в белоглазке свежей (мороженой), в икре частиковой и в древесных опилках (применяемых в коптильном производстве).

Результаты опытов сведены в табл. 8.

Таблица 8

Определения влаги объемным карбидным методом в белоглазке свежей (мороженой), в икре частиковой и в древесных опилках разных партий, проведенные в Астраханском отделении ВНИРО

Навески белоглазки г	% влаги	Отклонение от среднего значения	Навески частиковой икры г	% влаги	Отклонение от среднего значения	Навески древесных опилок	% влаги	№ партии
0,8852	80,49	+ 0,02	1,2335	65,17	- 0,10	5,3652	12,71	1
1,1242	80,29	- 0,18	1,4326	65,23	- 0,04	7,6635	11,12	2
1,0060	80,67	+ 0,20	1,3714	65,40	+ 0,13			
1,1005	80,42	- 0,05						
Среднее . .	80,47		Среднее . .	65,27				

Производственные совещания работников отделений ВНИРО (в Ростове и Астрахани), на которых был заслушан доклад Брусенцова об объемном карбидном методе, одобрили этот метод и признали необходимым внедрять его в производство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Принятые физические способы определения влаги в рыбных продуктах являются условными и не дают истинного содержания воды. Длительное нагревание исследуемого рыбного продукта влечет за собой не только удаление воды, но и выделение органических продуктов распада вещества, остающееся же вещество подвергается окислению.

Упомянутые три процесса—удаление влаги, распад вещества и его окисление—находятся в зависимости как от температуры, так и от химического состава исследуемого объекта. Все это создает практически непреодолимые препятствия для создания строго одинаковых условий определения влажности, при которых возможно было бы достижение сравнимости таких определений.

А priori можно сказать, что названные физические методы не могут дать истинного содержания воды. Очевидно, положительное разрешение этого вопроса можно найти в изыскании чисто химических методов определения влаги, которые должны быть более быстрыми и точными.

Преимущества испытанного нами объемного карбидо-кальциевого метода определения влаги заключаются: 1) в дешевизне прибора и легкости замены отдельных его частей, 2) в компактности и простоте конструкции прибора, 3) в дешевизне реактива и 4) в точности и скорости определения (15—20 мин.). Отмеченные положения особенно ярко выступают при сравнении карбидного метода с вакуум-сушкой, требующей дорогостоящего сложного аппарата и минимум 10 час. времени.

Высказав свои соображения в пользу химических методов, мы не забываем того, что в настоящее время нет универсального метода определения влаги, приложимого к любому из исследуемых объектов (независимо от его индивидуальных свойств). Последнее обстоятельство настойчиво выдвигает на очередь вопрос о проведении работы по сравнительной оценке существующих физических и химических методов определения влаги. К сожалению, до сего времени в этом направлении сделано очень мало, несмотря на то, что эта работа представляет большой научный и практический интерес. Она должна систематизировать накопленный десятками лет материал по методике определения влаги и дифференцировать применение известных методов к тому или иному исследуемому объекту. Все это безусловно послужит стимулом к развитию мысли в отношении изыскания новых методов определения влаги.

На указанное нами выше направление работы мы обращаем особое внимание лиц и учреждений, работающих в области анализа рыбных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zeitsch. f. Unters. d. Nahrungsmittel, 49, 360, 1925.
2. Журн. опытн. агрономии, т. XVII, кн. 3, 1916.
3. L. J. Blisha, B. D. Hites, A rapid and simple carbide method for estimating moisture and flour, „Ser. chem.“, vol. VII, No 2, 1930.
4. Charles Bingham C. E. and C. H. Bingham (Junn) The manufacture of carbide of calcium (New and revised Edition) 1923.
5. Zeitschr. physikal Chem. 27, 323, 1898.
6. Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 263, 1918.
7. Journ. Soc. Chem. Ind. 32, 62, 1913.
8. „Analyst“ 31, 283, 1906.
9. „Chem. News“, 103, 37, 1911.
10. Journ. Soc. Chem. Ind. 29, 197, 1910.
11. Journ. Chem. Soc. Transactions, 97, I; 851, 1910.
12. „Chem. News“, 104, 261, 1911.
13. Journ. Soc. Chem. Ind., 32, 67, 1913.
14. Zeitschr. f. Hygiene, 75, 236, 1913.
15. Journ. Ind. and Engin. Chem. 8, 31, 1916.
16. Chem. Zentralbl. I, 638, 1916.
17. Journ. Chem. Soc. 110, II, 649, 1916.
18. Chem. Zentralbl. II, 603, 1916.
19. Lunge-Berl. Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 1921, 1, 199.

20. Фогель, Ацетилен, перев. под ред. и с доп. проф. Ю. Залкина, Госхимтехиздат, 1934.

21. Л. Деннис и М. Никольс, Газовый анализ, перев. под ред. проф. Васильева, Госхимтехиздат, 1934.

22. М. Кноpf, Wochenblatt d. Papierfabrikation, 8, 1931.

SUMMARY

A special apparatus for determining the contents of moisture has been constructed by the authors using the carbide-calcium method (drawing No1); the theoretical volumes of acetylene have also been tabularized for a rapid calculation.

Determinations of moisture have been made on a series of widely different fish products: on fish meal, salt herring, salt cod, fresh and pressed caviar of sturgeon, caviar of dog-salmon, smoked Caspian roach (vobla) and others. In all instances the average deduction of the results of the determinations made by the carbide-calcium method and compared with the determination of moisture in the same products by means of drying in a vacuum-dryer (in a current of carbon dioxide gas) did not differ one from another more than by $\pm 0,3\%$.

The apparatus and also the method itself have great advantages, consisting of a follows:

1. Cheapness of the apparatus and easy replacement of parts.
 2. Compactness and simplicity of the construction.
 3. Quick determination of moisture (15—20 minutes).
-

Т а б л и ц а

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

объемов (V_m см³) ацетилена, выделяемого 1 г воды при взаимодействии с химически чистым карбидом кальция при различных давлениях ($B-p$) и температурах ($t^{\circ}C$)

$B-p$ \ t	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°
730	671,6	674,0	676,4	678,8	681,2	683,5	685,9	688,3
731	670,7	673,1	675,4	677,8	680,2	682,5	684,9	687,3
732	669,8	672,2	674,5	676,9	679,3	681,6	684,0	686,4
733	668,9	671,3	673,6	676,0	678,4	680,7	683,1	685,5
734	668,0	670,4	672,7	675,1	677,5	679,8	682,1	684,5
735	667,1	669,5	671,8	674,1	676,5	678,8	681,2	683,6
736	666,2	668,6	670,9	673,2	675,6	677,9	680,3	682,7
737	665,3	667,7	670,0	672,3	674,7	677,0	679,4	681,8
738	664,4	666,8	669,1	671,4	673,8	676,1	678,4	680,8
739	663,5	665,9	668,2	670,5	672,9	675,2	677,5	679,9
740	662,6	665,0	667,3	669,6	672,0	674,3	676,6	679,0
741	661,7	664,1	666,4	668,7	671,1	673,4	675,7	678,1
742	660,8	663,2	665,5	667,8	670,2	672,5	674,8	677,2
743	659,9	662,3	664,6	666,9	669,3	671,6	673,9	676,3
744	659,0	661,4	663,7	666,0	668,4	670,7	673,0	675,4
745	658,1	660,5	662,8	665,1	667,5	669,8	672,1	674,4
746	657,2	659,6	661,9	664,2	666,6	668,9	671,2	673,5
747	656,4	658,7	661,0	663,3	665,7	668,0	670,3	672,6
748	655,5	657,8	660,1	662,4	664,8	667,1	669,4	671,7
749	654,6	656,9	659,2	661,5	663,9	666,2	668,5	670,8
750	653,7	656,0	658,4	660,7	663,0	665,3	667,6	669,9
751	652,9	655,2	657,5	659,8	662,1	664,4	666,7	669,0
752	652,0	654,3	656,6	658,9	661,2	663,5	665,8	668,1
753	651,1	653,4	655,7	658,0	660,3	662,6	664,9	667,2
754	650,3	652,6	654,9	657,2	659,4	661,7	664,0	666,3
755	649,4	651,7	654,0	656,3	658,6	660,9	663,2	665,4
756	648,5	650,8	653,1	655,4	657,7	660,0	662,3	664,5
757	647,7	650,0	652,2	654,5	656,8	659,1	661,4	663,7
758	646,8	649,1	651,4	653,7	655,9	658,2	660,5	662,8
759	646,0	648,2	650,5	652,8	655,1	657,4	659,7	661,9
760	645,1	647,3	649,7	652,0	654,2	656,5	658,8	660,9
761	644,3	646,4	648,8	651,1	653,3	655,6	657,9	660,2
762	643,4	645,7	648,0	650,3	652,5	654,8	657,1	659,3
763	642,6	644,8	647,1	649,4	651,6	653,9	656,2	658,4
764	641,8	644,0	646,3	648,6	650,8	653,1	655,4	657,6
765	640,9	643,1	645,4	647,7	649,9	652,2	654,5	656,7
766	640,1	642,3	644,6	646,9	649,0	651,3	653,6	655,8
767	639,2	641,4	643,7	646,0	648,2	651,5	652,8	655,0
768	638,4	640,6	642,9	645,2	647,3	649,6	651,9	654,1
769	637,6	639,7	642,0	644,3	646,5	648,8	651,1	653,2
770	636,8	638,9	641,2	643,5	645,7	648,0	650,3	652,4

$B-p$ \ t	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
730	690,6	693,0	695,4	697,7	700,1	702,5	704,9	707,3
731	689,6	692,0	694,4	696,8	699,2	701,6	704,0	706,3
732	688,7	691,1	693,5	695,9	698,2	700,6	703,0	705,3
733	687,8	690,2	692,6	695,0	697,3	699,7	702,1	704,4
734	686,8	689,2	691,6	694,0	696,3	698,7	701,1	703,4
735	685,9	688,3	690,7	693,1	695,4	697,8	700,1	702,4
736	685,0	687,3	689,7	692,1	694,4	696,8	699,2	701,5
737	684,1	686,4	688,8	691,2	693,5	695,9	698,2	700,5
738	683,1	685,5	687,9	690,2	692,5	694,9	697,3	699,6
739	682,2	684,6	687,0	689,3	691,6	694,0	696,3	698,6
740	681,3	683,6	686,0	688,4	690,7	693,1	695,4	697,7
741	680,4	682,7	685,1	687,4	689,7	692,1	694,4	696,7
742	679,5	681,8	684,2	686,5	688,8	691,2	693,5	695,8
743	678,6	680,9	683,2	685,5	687,9	690,3	692,6	694,9
744	677,7	680,0	682,3	684,6	686,9	689,3	691,6	693,9
745	676,7	679,0	681,4	683,7	686,0	688,4	690,7	693,0

Продолжение

<i>B-p</i> \ <i>t</i>	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
746	675,8	678,1	680,5	682,8	685,1	687,5	689,8	692,1
747	674,9	677,2	679,6	681,9	684,2	686,6	688,9	691,2
748	674,0	676,3	678,7	681,0	683,3	685,6	687,9	690,2
749	673,1	675,4	677,8	680,1	682,4	684,7	687,0	689,3
750	672,2	674,5	676,8	679,1	681,4	683,7	686,1	688,4
751	671,3	673,6	675,9	678,2	680,5	682,9	685,2	687,5
752	670,4	672,7	675,0	677,3	679,6	682,0	684,3	686,6
753	669,5	671,8	674,1	676,4	678,7	681,1	683,4	685,7
754	668,6	670,9	673,2	675,5	677,8	680,1	682,4	684,7
755	667,7	670,0	672,4	674,7	677,0	679,2	681,5	683,8
756	666,9	669,2	671,4	673,7	676,0	678,3	680,6	682,9
757	666,0	668,3	670,5	672,8	675,1	677,4	679,7	682,0
758	665,1	667,4	669,7	672,0	674,3	676,5	678,8	681,1
759	664,2	666,6	668,8	671,1	673,4	675,6	677,9	680,2
760	663,3	665,5	667,9	670,2	672,5	674,7	677,0	679,3
761	662,5	664,8	667,0	669,3	671,6	673,8	676,1	678,4
762	661,6	663,9	666,1	668,4	670,7	672,9	675,2	677,6
763	660,7	663,0	665,2	667,5	669,8	672,1	674,4	676,7
764	659,9	662,2	664,4	666,7	669,0	671,2	673,5	675,8
765	659,0	661,3	663,5	665,8	668,1	670,3	672,6	674,9
766	658,1	660,4	662,6	664,9	667,2	669,4	671,7	674,0
767	657,3	659,6	661,7	664,0	666,3	668,5	670,8	673,1
768	656,4	658,7	660,9	663,2	665,5	667,7	670,0	672,3
769	655,5	657,8	660,0	662,3	664,6	666,8	669,1	671,4
770	654,7	657,0	659,1	661,4	663,7	665,9	668,2	670,5

<i>B-p</i> \ <i>t</i>	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°
730	709,7	712,0	714,4	716,8	719,1	721,5	723,9	726,2
731	708,7	711,0	713,4	715,8	718,1	720,5	722,9	725,2
732	707,7	710,0	712,4	714,8	717,1	719,5	721,9	724,2
733	706,7	709,0	711,5	713,9	716,2	718,5	720,9	723,2
734	705,7	708,0	710,5	712,9	715,2	717,5	719,9	722,2
735	704,7	707,0	709,5	711,9	714,2	716,6	719,0	721,3
736	703,9	706,2	708,5	710,9	713,2	715,6	718,0	720,3
737	702,9	705,2	707,6	710,0	712,3	714,6	717,0	719,3
738	702,0	704,3	706,6	709,0	711,3	713,6	716,0	718,3
739	701,0	703,3	705,7	708,1	710,4	712,7	715,1	717,4
740	700,1	702,4	704,7	707,1	709,4	711,7	714,1	716,4
741	699,1	701,4	703,8	706,1	708,4	710,7	713,1	715,5
742	698,2	700,5	702,8	705,2	707,5	709,8	712,2	714,5
743	697,3	699,6	701,9	704,2	706,5	708,8	711,2	713,5
744	696,3	698,6	700,9	703,3	705,6	707,9	710,3	712,6
745	695,4	697,7	700,0	702,3	704,6	706,9	709,3	711,6
746	694,4	696,7	699,0	701,4	703,7	706,0	708,4	710,7
747	693,5	695,8	698,1	700,4	702,7	705,0	707,4	709,7
748	692,6	694,9	697,2	699,5	701,8	704,1	706,5	708,8
749	691,6	693,9	696,2	698,6	700,9	703,2	705,5	707,8
750	690,7	693,0	695,3	697,6	699,9	702,2	704,6	706,9
751	689,8	692,1	694,4	696,7	699,0	701,3	703,6	705,9
752	688,9	691,2	693,5	695,8	698,1	700,4	702,7	705,0
753	688,0	690,3	692,6	694,9	697,1	699,4	701,8	704,1
754	687,0	689,3	691,6	693,9	696,2	698,5	700,8	703,1
755	686,1	688,4	690,7	693,0	695,3	697,6	699,9	702,2
756	685,2	687,5	689,8	692,1	694,4	696,7	698,9	701,2
757	684,3	686,6	688,9	691,1	693,4	695,7	698,0	700,3
758	683,4	685,7	688,0	690,2	692,5	694,8	697,1	699,4
759	682,5	684,8	687,1	689,3	691,6	693,9	696,1	698,4
760	681,6	683,9	686,2	688,4	690,7	693,0	695,2	697,5
761	680,7	683,0	685,3	687,5	689,8	692,1	694,3	696,6
762	679,8	682,1	684,4	686,6	688,9	691,2	693,4	695,7
763	678,9	681,2	683,5	685,7	688,0	690,3	692,5	694,8

Прод олжение

t B-p	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°
764	678,0	680,3	682,6	684,8	687,1	689,4	691,6	693,9
765	677,1	679,4	681,7	683,9	686,2	688,5	690,7	693,0
766	676,2	678,5	680,8	683,0	685,3	687,6	689,8	692,1
767	675,3	677,6	679,9	682,1	684,4	686,7	688,8	691,1
768	674,4	676,7	679,0	681,2	683,5	685,8	688,0	690,3
769	673,5	675,8	678,1	680,3	682,6	684,9	687,0	689,3
770	672,7	675,0	677,3	679,4	681,7	684,0	686,2	688,5

t B-p	34°	35°	36°	37°	38°	39°	40°
730	728,6	731,0	733,3	735,7	738,1	740,4	742,8
731	727,6	730,0	732,3	734,7	737,1	739,4	741,8
732	726,6	729,0	731,3	733,7	736,1	738,4	740,8
733	725,6	728,0	730,3	732,7	735,1	737,4	739,8
734	724,6	727,0	729,3	731,7	734,1	736,4	738,8
735	723,6	726,0	728,3	730,7	733,1	735,4	737,8
736	722,7	725,1	727,4	729,7	732,1	734,4	736,8
737	721,7	724,1	726,4	728,7	731,1	733,4	735,8
738	720,7	723,1	725,4	727,7	730,1	732,4	734,8
739	719,7	722,1	724,4	726,8	729,2	731,5	733,8
740	718,8	721,2	723,5	725,8	728,2	730,5	732,8
741	717,8	720,2	722,5	724,8	727,2	729,5	731,8
742	716,8	719,2	721,5	723,8	726,2	728,5	730,8
743	715,9	718,2	720,5	722,8	725,2	727,5	729,8
744	714,9	717,3	719,6	721,9	724,2	726,5	728,8
745	713,9	716,3	718,6	720,9	723,3	725,6	727,9
746	713,0	715,3	717,6	719,9	722,3	724,6	726,9
747	712,0	714,4	716,7	719,0	721,3	723,6	725,9
748	711,1	713,4	715,7	718,0	720,4	722,7	725,0
749	710,1	712,5	714,8	717,1	719,4	721,7	724,0
750	709,2	711,5	713,8	716,1	718,4	720,7	723,0
751	708,2	710,5	712,8	715,1	717,5	719,8	722,1
752	707,3	709,6	711,9	714,2	716,5	718,8	721,1
753	706,4	708,7	711,0	713,3	715,6	717,9	720,2
754	705,5	707,7	710,0	712,3	714,6	716,9	719,2
755	704,5	706,8	709,1	711,4	713,6	715,9	718,2
756	703,5	705,8	708,1	710,4	712,7	715,0	717,3
757	702,6	704,9	707,2	709,5	711,7	714,0	716,3
758	701,7	703,9	706,2	708,5	710,8	713,1	715,4
759	700,8	703,0	705,3	707,6	709,9	712,2	714,5
760	699,9	702,1	704,4	706,7	708,9	711,2	713,5
761	698,9	701,2	703,5	705,8	708,0	710,3	712,6
762	698,0	700,2	702,5	704,8	707,0	709,3	711,6
763	697,1	699,3	701,6	703,9	706,1	708,4	710,7
764	696,2	698,4	700,7	703,0	705,2	707,5	709,8
765	695,3	697,5	699,8	702,1	704,3	706,6	708,9
766	694,4	696,5	698,8	701,1	703,3	705,6	707,9
767	693,4	695,6	697,9	700,2	702,4	704,7	707,0
768	692,6	694,7	697,0	699,3	701,5	703,8	706,1
769	691,6	693,8	696,1	698,4	700,6	702,9	705,2
770	690,8	692,9	695,2	697,5	699,6	701,9	704,2

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Т а б л и ц а
упругостей насыщенного водяного пара при разных
температурах (в мм рт. ст.)

t °C	p	t °C	p	t °C	p
10	9,2	21	18,7	31	33,7
11	9,8	22	19,8	32	35,7
12	10,5	23	21,1	33	37,7
13	11,2	24	22,4	34	39,9
14	12,0	25	23,8	35	42,2
15	12,8	26	25,2	36	44,6
16	13,6	27	26,7	37	47,1
17	14,5	28	28,3	38	49,7
18	15,5	29	30,0	39	52,4
19	16,5	30	31,8	40	53,3
20	17,5				