

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ КИСЛОТ В РЫБНЫХ МАРИНАДАХ

К. А. Калинина

(Лаборатория химического консервирования)

ON THE METHOD FOR DETERMINING VOLATILE ACIDS IN PICKLED FISH.

By K. A. Kalinina

Одним из важных показателей качества рыбных маринадов является кислотность. Для установления доброкачественности многих видов консервного сырья, полуфабрикатов и готовой продукции определение общей кислотности (титруемой), активной кислотности (рН) и количества летучих кислот является обязательным.

Для рыбных маринадов, технологический процесс приготовления которых изучается только в последние 2—3 года, соответствующих стандартов не имеется.

По литературным данным известно, что за границей для получения менее острых маринадов, кроме уксусной кислоты, применяется лимонная и молочная кислоты, сообщающие маринадам более мягкий кислый вкус. В СССР при обработке рыбного сырья употребляют главным образом уксусную кислоту.

Уксусная кислота — это органическая одноосновная кислота предельного ряда $C_nH_{2n}O_2$, точка кипения ее -118° .

Низшие члены ряда жирных кислот, к которым относится уксусная кислота, перегоняются с парами воды и без них, почему они и называются летучими кислотами.

В иностранной и русской технической литературе имеются обширные работы по методике определения общего содержания летучих кислот в вине, которые и брались за основу всеми исследователями при разработке методики определения кислотности пищевых продуктов.

На русском языке есть работы по методике определения летучих кислот в плодах и овощах и изделиях из них, но для рыбных продуктов соответствующих работ не опубликовано.

Одно из новейших руководств для оценки рыбных консервов, составленное Ленинградским отделением ВНИРО [1], содержит описание методов определения общей и активной кислотности, относительно же методики определения летучих кислот здесь не дается никаких указаний.

Подробное описание метода определения летучих кислот в вине приводится в руководстве Гроссфельда по исследованию пищевых продуктов [2]. Эта методика почти без изменения приведена в стандарте ГОСТ 6346 для консервов в руководстве проф. Околова и Будагына [4] для анализа пищевых продуктов.

Приводим описание определения летучих кислот по Гроссфельду. Для определения летучих кислот применяется круглодонная колба емкостью 200 мл, которая закрывается каучуковой пробкой с двумя отверстиями. Через одно из них проходит стеклянная трубка с внутренним диаметром 4 мм, доходящая до дна колбы и согнутая под тупым углом. Нижний конец трубки также образует тупой угол, и кончик ее оттянут так, что внутренний диаметр равняется 1 мм.

Через второе отверстие проходит крючкообразная насадка (каплеуловитель), форма и размеры которой даны на рис. 1. Она соединена с хорошо действующим холодильником. В качестве приемника для дестиллята служит высокая эрленмейеровская колба на 300 мл, на которой нанесена метка, соответствующая объему 200 мл жидкости. Прежде всего впускают через трубку, доходящую до дна колбы, сильную струю водяного пара и пропаривают аппарат в течение 10 мин. при свободном от воды холодильнике. Затем прекращают впуск водяного пара, приводят в действие холодильник, помещают в отгонную колбу 50 мл вина и пропускают в нее сильную струю водяного пара.

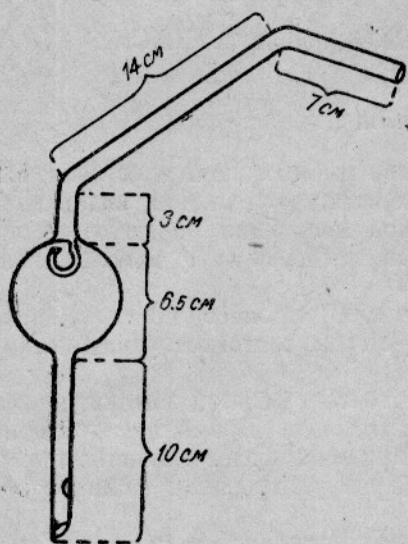


Рис. 1. Каплеуловитель

При одновременном нагревании перегонной и колбы постоянным пропуском водяного пара сгущают вино до объема около 25 мл и следят за тем, чтобы объем жидкости в отгонной колбе не изменился. Перегонку прекращают, когда в приемник перейдет 200 мл жидкости; ведут перегонку таким образом, чтобы этот момент наступил через 50 мин. От начала перегонки. Затем дестиллят нагревают до начала кипения, прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина и титруют 1/10 N едкой щелочью.

Относительно определения летучих кислот в пищевых продуктах у Гроссфельда есть указание, что следует предварительно подкислить исследуемую вытяжку серной или фосфорной кислотой, а затем отгонять летучие кислоты. Подкислением достигается разрушение солевых соединений летучих кислот, и при перегонке с паром в де-

стиллят перейдут как свободные, так и бывшие связанными летучие кислоты. Таким образом мы определим их сумму.

При исследовании маринадов свободные и связанные летучие кислоты учитывались нами раздельно. С этой целью мы вначале производили отгонку с паром воднорастворимых летучих кислот, а затем к той же пробе прибавляли ортофосфорную кислоту и отгоняли связанные летучие кислоты. Применение метода Гроссфельда для определения кислотности рыбных маринадов и полуфабрикатов показало, что при соблюдении условий метода, указанных для вина, мы выделяем далеко неполно летучие кислоты и маринадов, так как кислотность их во много раз превышает кислотность вина. Это подтверждается целым рядом цифр, которые мы приводим в таблице 1.

На основании вышеприведенных данных мы пришли к выводу, что при количественном определении в маринадах летучих кислот, как свободных, так и связанных, следует увеличить объем получаемого дестиллята до 500—600 мл (вместо рекомендуемых методикой 200 мл). При

Зависимость между содержанием летучих кислот и количеством полученного дистиллята

Таблица 1

Наименование анализируемого вещества	Кол-во аналитического вещества (в мг)	Время отгона (в мин)	Свободные летучие кислоты				Связанные летучие кислоты				Примечание		
			Кол-во полученного дистиллята (в мг)	NaOH 0,37 N на титрование (в мл)	Кислотность отдельных потонов, выраженная в % к сухой массе (в %)	Сумма свободных летучих кислот (в %)	Кислотность отдельных потонов в % к сухой массе (в %)	Кол-во полученного дистиллята (в мг)	NaOH 0,37 N на титрование (в мл)	Кислотность отдельных потонов в % к сухой массе (в %)		Сумма связанных летучих кислот (в %)	
Уксусно-солевой раствор из подготовительной маринадной ванны	10	45	200	2,8	0,63	0,733	86,1	200	1,4	0,316	0,459	64,2	Сумма свободных и связанных летучих кислот (выраженная в CH_3COOH)
		50	200	0,35	0,079		10,75	200	0,5	0,113		24,6	
		30	100	0,10	0,023		3,15	100	0,12	0,03		6,1	
То же	10	не определено	200	2,2	0,495	0,721	68,65	200	1,6	0,360	0,529	68,05	1,250
			200	0,8	0,18		24,90	200	0,45	0,101		19,0	
			100	0,1	0,023		3,19	100	0,15	0,034		6,4	
То же	10	45	200	2,05	0,462	0,611	75,6	200	1,35	0,304	0,551	55,17	1,16
		30	200	0,55	0,124		20,29	200	0,8	0,180		32,67	
		20	100	0,11	0,025		4,09	100	0,25	0,056		10,1	
То же	10	35	200	2,2	0,495	0,736	68,07	200	1,7	0,333	0,904	39,7	1,7
		35	200	0,82	0,185		25,1	200	1,4	0,316		32,78	
		18	100	0,25	0,056		7,61	100	1,0	0,220		22,8	
Сельдь-полуфабрикат для маринадов	5	—	500	3,3/1/2 N	1,34	1,34	100	500	2,0 1/10 N	0,08	0,09	38,8	1,43
			100	0,3/10 N	—	—	—	100	0,3 1/10 N	0,01		11,1	
			100	1/10 0,3	—	—	—	100	0,22	—		—	
Контрольный опыт	H ₂ O	—	500	12,05 1/10 N	1,04	—	—	500	1,95	0,074	0,08	92,5	1,14
			100	0,5	0,017	1,060	98,1	100	0,25	0,004		5,0	
			100	0,28	0,002	—	0,19	100	0,22	0,002		2,5	

Отгон с водяным паром по методу Лроссфельда

кислотности анализируемого образца около 1% для анализа берется 1—5 г или соответственное количество 10%-ной водной вытяжки.

Отгон считался законченным, когда результаты титрования дестиллята, который мы собирали и титровали дробными порциями, давал показания, близкие к контрольному опыту.

В последующих анализах маринадов на кислотность мы отгоняли первую порцию дестиллята в 500 мл и две контрольные порции по 100 мл. Таким образом для каждого анализируемого образца, при определении в нем свободных и связанных летучих кислот в отдельности, требовалось получить 1 200—1 400 мл дестиллята и затратить 3,5—4 часа времени (при суммарном определении летучих кислот затрата времени вдвое меньше).

При отгоне летучих кислот с паром необходимо строго соблюдать условия метода: сохранять определенный объем жидкости в отгонной колбе и вести перегонку так, чтобы определенное количество дестиллята получить в указанное методикой время, только тогда можно получить совпадающие результаты в параллельных опытах.

На результаты анализа влияют также формы и размер аппаратуры, на что указывает ряд авторов (проф. А. Марх, проф. Черевитинов и др.).

Прибор, применявшийся нами при перегонке летучих кислот, изображен на рис. 2.

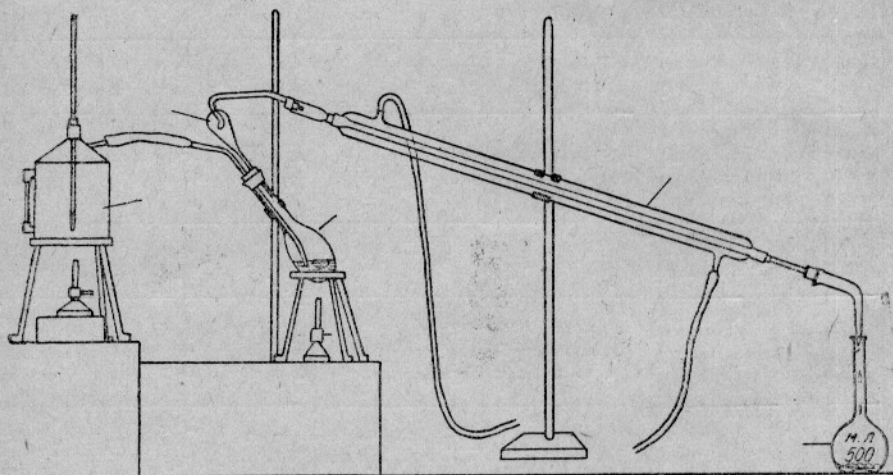


Рис. 2. Прибор для перегонки летучих кислот

Воду для парообразователя применяли дистиллированную, которая освобождалась от углекислоты получасовым кипячением перед началом отгона летучих кислот.

Применение водопроводной воды для парообразователя не рекомендуется, так как помимо углекислоты в ней находятся растворимые бикарбонаты, которые, разлагаясь при кипячении, дают повышенное содержание углекислоты, влияющей на результаты титрования. Дестилляты, содержащие уксусную кислоту, титровались в наших опытах едким натром, без подогревания, в присутствии индикатора—фенолфталеина.

В литературе встречаются указания на то, что при определении летучих кислот в консервах и в вине перед титрованием можно отгон нагревать до температуры, близкой к кипению. Но эти указания имеют в виду очень слабые концентрации летучих кислот, соответствующие

десятым и сотым долям процента, а в маринадах мы имеем кислотность около 1—2%. Проверка действия подогревания на точность титрования растворов уксусной кислоты крепости около 1% показала, что при подогревании не получается устойчивых результатов в параллельных пробах ввиду улетучивания уксусной кислоты; титрование же на холоду давало устойчивые результаты. Соответствующие данные приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Влияние подогревания на результаты титрования уксусной кислоты едким натром

Наименование анализируемого вещества	Взято для определения (в мл)	Разбавлено водой перед титрованием (в мл)	Пошло на титрование NaOH 1/100 N (в мл)	Условия титрования
Уксусная кислота (химически чистая 2%-ный раствор)	3	25H ₂ O	8,80	При комнатной температуре 14°—18°
	3	25 "	8,75	
	3	25 "	8,70	
	3	25 "	8,80	
То же	3	25 "	7,60	Нагревание до начала кипения
	3	25 "	7,60	
	3	25 "	7,80	
	3	25 "	7,50	
	3	25 "	7,80	
То же	3	25 "	7,50	Нагревание до 100°
	3	25 "	7,80	
То же	3	25 "	7,0	Нагревание до закипания
	3	25 "	7,20	
	3	25 "	7,90	
То же	3	25 "	5,50	Продолжительное нагревание, не доводя до кипения, на слабом пламени

Определение содержания летучих кислот в рыбных маринадах методом перегонки с водяным паром требует громоздкой аппаратуры, продолжительного времени и связано с получением больших объемов дистиллята, что представляет неудобство при титровании.

Принимая во внимание вышеуказанные недостатки макрометода для определения содержания летучих кислот, мы пытались подыскать для маринадов более быстрый и удобный метод. Так известен для овощных консервов метод, рекомендуемый проф. А. Марх и Л. Кишеневской, разработанный ранее для вина Мальвуазеном, описанный в журнале „Консервная промышленность“ [5]. Он рекомендован ими для анализа консервов в руководстве по контролю консервного производства [6]. Приводим описание этого метода и аппаратуры, как оно дается у авторов.

Прибор для отгонки летучих кислот составляется из конической колбочки емкостью в 110 мл и маленького вертикально поставленного холодильника. Через пробку отгонной колбы пропущены вертикальная трубка с делением для подливания воды, оканчивающаяся у самого горла колбы, и соединительная трубка, идущая к холодильнику. Приемником служит мерный цилиндр на 10 мл с делениями на 0,5 мл (рис. 3). Подогревание отгонной колбы производится на спиртовке.

Содержание летучих кислот определяют следующим образом.

„Для анализа берется 10 мл десятипроцентной водной вытяжки из томатного пюре. Отгоняют на спиртовке 7 мл, собирая отгон в мерный цилиндр.

отставляют спиртовку, добавляют из градуированной трубки 2 мл воды и снова отгоняют 2 мл. Так повторяют 4 раза и получают 15 мл отгона.

Собранный дестиллят переводят из цилиндра в небольшую колбочку и после трехкратного ополаскивания цилиндра небольшим количеством воды (1-2 мл) нагревают до начала кипения и титруют $N_{/100}$ -ным раствором щелочи (индикатор — фенолфталеин) [5].

Все определение требует для своего проведения 20—30 мин. согласно указанию авторов (проф. А. Марх и Л. Кишеневская).

Авторы советуют также избегать пригорания вытяжки в отгонной колбе, потому что оно вызывает увеличение количества кислых летучих продуктов в приемнике за счет образования их из органических составных частей анализируемого объекта. Это положение целиком подтвердилось и на вытяжках из рыбных маринадов (таблица 3).

Т а б л и ц а 3

Увеличение летучих кислот при подгорании органического вещества в отгонной колбе

Наименование анализируемого образца	Навеска для анализа (в г)	Количество полученного дестиллята (в мл)	Пошло на титрование NaOH $N_{/100}$ (мл)	Кислотность выраженная в $N_{/10}$ $СВ_3СООН$ (в %)	Примечание
Маринованная мурманская сельдь	1	10	5,15	0,27	Начало обугливания
		10	5,10	0,27	
		10	7,25	0,39	
		10	42,8	2,34	
Маринованная сельдь	1	10	3,0	0,04	Начало обугливания
		10	3,0	0,04	
		10	5,85	0,08	
		10	6,35	0,09	
		10	15,70	2,30	

Несколько иной вариант вышеописанного метода рекомендуется для томатных заливок, так как применение его в данном случае давало пониженные результаты по сравнению с стандартным макро-методом отгона летучих кислот с паром. Для томатных заливок рекомендуется разработанный теми же авторами макро-микро-метод перегонки с паром.

Для перегонки с паром по методу Марха используют тот же прибор, что был рекомендован им для отгона летучих кислот без пара, но вместо градуированной пипетки для впуска воды вставляют трубку для пропускания пара, изогнутую под прямым углом и оканчивающуюся почти у самого дна колбочки. Диаметр верхнего отверстия трубки равен 4 мм, нижний конец ее (диаметр 1 мм) оттянут.

Содержание летучих кислот определяют следующим образом.

„В отгонную колбу помещают 20 мл фильтрата 10% вытяжки из томатной заливки и на спиртовой лампочке отгоняют 10 мл (приемник — мерный цилиндр), после этого присоединяют парообразователь и пропускают пар до получения 50 мл отгона, пламя спиртовки регулируют так, чтобы жидкость в отгонной колбочке во все время пропускания пара оставалась на уровне 10 мл. Дестиллят нагревают до начала кипения и титруют. Все определение требует 20—25 мин.“ [5].

Авторы указывают при этом, что в течение 20—25 мин. отгоняется большая часть летучих кислот, но если продолжить отгон до 50 мин., то еще некоторая, небольшая часть летучих кислот перейдет в дестиллят.

Большая часть летучих кислот пищевых продуктов дает с водой хорошо смешивающиеся жидкости, причем эти смеси при определенном

процентном соотношении компонентов часто обладают постоянной точкой кипения. Количественный отгон летучих кислот представляет большие трудности; в определенной точке устанавливается равновесное соотношение между количеством кислот в парах и в растворе, которое не изменяется в течение всей дальнейшей перегонки. Процессу перегонки летучих кислот способствует применение водяного пара. Несмотря на то, что температура кипения чистых растворов этих кислот выше температуры кипения воды, они улетучиваются вместе с водяным паром из раствора пропорционально парциальной упругости их паров при данной температуре.

Так как даже при длительной перегонке полного количественного отгона летучих кислот достигнуть весьма трудно по вышеуказанным причинам, то в лабораторной практике для отдельных продуктов устанавливаются свои условные методы определения большей части находящихся в исследуемом объекте летучих кислот. Для рыбных маринадов нами были найдены такие условные границы отгона при определении летучих кислот методом перегонки с водяным паром (макро-метод).

Макро-микро-метод проф. Марха также подвергался проверке в нашей лаборатории на рыбных маринадах, исходя из того, что механическое перенесение метода одного объекта на другой недопустимо; точность метода, отдельные детали работы, время, требуемое для исследования, в значительной степени зависят от химического состава продукта.

По химическому составу рыбные маринады отличаются от овощных и фруктовых консервов богатством белковых веществ. Во время отгонки летучих кислот из вытяжек, богатых белками, получается сильное вспенивание, которое при работе с микро-аппаратурой представляет большие затруднения. Добавление вазелинового масла и пемзы несколько предохраняет от вспенивания и способствует равномерному кипению.

На основании ряда анализов, проведенных с маринованной сельдью, мы несколько видоизменили конструкцию прибора (рис. 4) и процесс определения летучих кислот

Отгонную колбочку Эрленмейера мы заменили круглодонной колбой емкостью в 100 мл. Круглодонная колбочка лучше выдерживает нагревание и при перегонке в ней можно оставить 2—3 мл жидкости (как это указывается в методике), не опасаясь, что колба лопнет или выжжка подгорит, как это случается в колбочке Эрленмейера, где 2—3 мл распределяются тонким слоем по дну колбочки.

Некоторые изменения были внесены также в части, касающейся количества полученного дистиллята. Мы остановились на следующем варианте метода проф. Марха, видоизмененном в применении к рыбным маринадам.

В отгонную колбу помещают 10 мл водной вытяжки из маринада или 10 мл уксуснокислого тузлука, предварительно разведенного водой, прибавляют в нее 2 мл вазелинового масла, 2—3 кусочка пемзы величиной с горошину и осторожно нагревают на слабом пламени спиртовой горелки. Дистиллят собирают в мерный цилиндр в количестве — 10 мл, после чего спиртовку отставляют, колбу охлаждают и добавляют

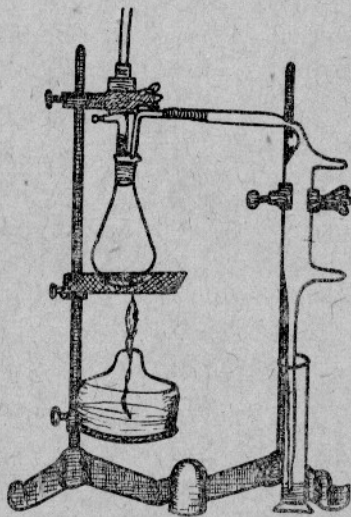


Рис. 3. Прибор для отгонки летучих кислот по методу проф. А. Марха и Л. Кишневской

в нее через делительную воронку 10 мл воды, освобожденной от углекислоты. Затем отгоняют вторую порцию дестиллята (8—10 мл), снова добавляют воды и отгоняют третью порцию дестиллята (8—10 мл). Если результаты титрования третьего отгона дают показания, близкие к контрольному опыту, то на этом отгон заканчивают.

Титрование дестиллята производится едким натром без подогревания в присутствии индикатора-фенолфталеина. Результаты титрования пересчитывают на уксусную кислоту и относят к содержанию свободных воднорастворимых летучих кислот.

После выделения свободных летучих кислот к исследуемой пробе добавляют 1 мл ортофосфорной кислоты для разрушения солевых соединений и отгоняют связанные летучие кислоты, которые также выражают в уксусной кислоте. Параллельно проводится контрольный опыт, показания которого отнимают от основного опыта.

Время, потребное для определения кислотности по макро-микро-методу при условии учета свободных и связанных кислот отдельно, колеблется от 1,5 до 2 час., в зависимости от кислотности маринадов. При совместном учете свободных и связанных кислот потребует в два раза меньше времени.

Сравнение макро-микро-метода определения летучих кислот с рекомендуемым для пищевых продуктов стандартным методом отгона летучих кислот с паром произведено было на нескольких образцах рыбных маринадов. Результаты приведены в таблице 4, из которой видно, что в одних случаях мы получили полное совпадение результатов по двум сравнимым методам, в других — такого совпадения не было. Так как оба метода являются условными, то трудно ожидать полного совпадения аналитических данных. Для получения окончательного заключения потребуется провести большее количество анализов различных образцов маринадов.

При анализе маринадов макро-микро-метод определения летучих кислот в том варианте, каким мы пользовались, дает мало преимуществ по сравнению со стандартным методом. Правда, для не-

которых образцов удастся сократить вдвое время анализа, зато имеется другое неудобство: во время проведения опыта требуется непрерывное наблюдение аналитика. Предварительное освобождение маринадной вытяжки от белков путем их выделения может улучшить условия отгона летучих кислот в микроаппаратуре, но потребует дополнительного времени для осаждения и отделения белков. Этот вопрос требует дальнейшей разработки.

ВЫВОДЫ

1. Определение летучих кислот в рыбных маринадах методом отгонки с водяным паром (по ГОСТ 6346 для консервов) не дает их количественного учета.

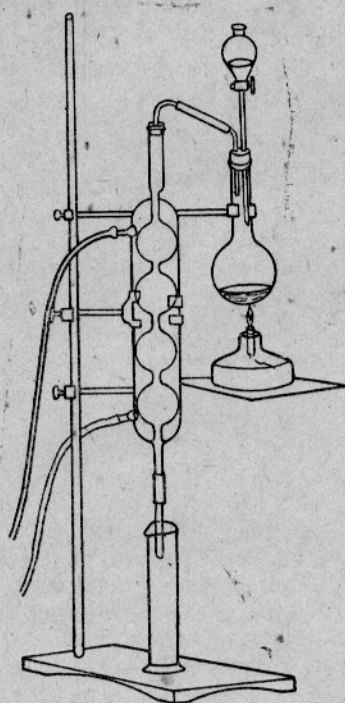


Рис. 4. Видоизмененный прибор для отгонки летучих кислот

Сравнение двух методов определения летучих кислот

Дата анализа	Метод определения	Объект анализа	Количество вещества для анализа	Свободные летучие кислоты						Связанные летучие кислоты						Продолжительность анализа
				Количество дестиллята (в мл)	На титрование дестиллята (в мл)	На контрольный опыт (в мл)	На рабочий опыт (в мл)	В отделимых порциях (в %)	Сумма (в %)	Количество дестиллята (в мл)	На титрование дестиллята (в мл)	На контрольный опыт (в мл)	На рабочий опыт (в мл)	Содержание $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (в %)	Сумма летучих кислот свободных и связанных $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (в %)	
28/IX 1936 г.	Макро-метод. Отгон с водяным паром	Маринад из астраханской сельди	10 мл водной 10%-ной вытяжки (соответ. 1 г маринованной сельди)	100	10,75	2,24	8,51	0,467	0,592	100	3,75	2,75	1,0	0,055	0,776	2,5 час
				100	3,60	2,41	1,19	0,065		100	3,00	2,48	0,52	0,029		
				100	3,40	2,35	1,05	0,058								
28/IX 1936 г.	Макро-микрометод. Отгон без пара	То же	То же	9	5,8	0,12	5,68	0,311	0,530	9	2,60	0,12	2,48	0,136	0,775	1 час 20 мин.
				9	4,1	0,12	3,93	0,219		9	2,10	0,12	1,98	0,109		
28/IX 1936 г.	Макро-микрометод. Отгон с паром	То же	То же	25	2,55	0,74	1,81	0,0998	0,335	25	2,0	0,53	1,47	0,081	0,757	2 часа
				25	2,65	0,57	2,08	0,114		25	2,30	0,53	1,77	0,097		
				25	1,60	0,6	1,0	0,055		25	1,85	0,5	1,35	0,074		
17/У 1937 г.	Макро-метод. Отгон с водяным паром	Маринад из мурманской сельди	1 г фарша из маринованной сельди	500	37,2	10,02	27,18	1,495	1,636	500	13,1	8,7	4,4	0,242	2,004	3 час 20 мин.
				100	2,65	1,1	1,55	0,085		100	3,5	1,35	2,15	0,118		
				100	2,02	1,0	1,02	0,056		100	1,55	1,4	0,15	0,008		
20/У 1937 г.	Макро-микрометод. Отгон без пара.	То же	То же	10	7,45	0,12	7,33	0,403	0,663	10	5,0	0,20	4,80	0,264	1,132	1 час 40 мин.
				10	4,85	0,12	4,73	0,260		10	3,92	0,20	3,72	0,205		

2. Количественное определение содержания в маринадах свободных и связанных воднорастворимых летучих кислот методом перегонки с паром связано с получением больших съёмов дистиллята (около 1 л при навеске для анализа 1—2 г маринада, имеющего кислотность около 1%).

3. Более быстрым методом определения летучих кислот является макро-микро-метод, рекомендованный проф. Мархом для овощных консервов. Этот метод с некоторыми видоизменениями может быть применен к рыбным мариинадам.

4. Макро-микро-метод сокращает вдвое по сравнению со стандартным методом время анализа, но требует непрерывного наблюдения аналитика во время проведения отгона.

5. Макро-и макро-микро-методы определения летучих кислот могут давать устойчивые результаты только при очень тщательном соблюдении всех условий применения этого метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы оценки рыбных консервов и других продуктов из рыбы. ВНИРО Ленинград, 1937

2. I. Grossfeld.—Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel. Berlin, 1927

3. В. В. Колчев.—Химическое исследование рыбы и рыбных продуктов. Москва, 1933

4. Ф. С. Околов и Ф. Е. Будагян.—Практические способы исследования пищевых продуктов, 1933

5. Проф. А. Марх и Л. Кишеневская.—О методе определения общего количества летучих кислот в томатных продуктах и заливках. Журнал «Консервная промышленность», № 2, 1934

6. Проф. А. Марх и Р. Кржевова.—Химико-технический контроль консервного производства, 1935

SUMMARY

1. The determination of volatile acids in pickled fish by the method of water-steam distillation does not give quantitative estimate of the acids.

2. The quantitative determination of free and combined water-soluble volatile acids in the pickles by the method of steam distillation is connected with getting large volumes of distillate (about one litre to every one-two grams of material being analyzed which has about one per cent acidity).

3. A faster method for determining volatile acids is the macro-micro method recommended by Professor Markh [5,6] for preserved vegetables. This method with some alterations can be used for pickled fish.

4. The macro-micro method reduces the time of analysis by one half in comparison with the method of water-steam distillation, but requires a continuous observation by the analyst during the time of distillation.

5. The macro and macro-micro methods for determining volatile acids may give results only if all conditions of the method are carefully observed.