

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ¹⁾

Т. И. Макарова

(Лаборатория химического консервирования. 1935 г.)

INVESTIGATION ON CHEMISM OF THE PROCESS FOR OBTAINING SMOKE-LIQUID.

By T. I. Makarova

Исследование, выполненное лабораторией на вышеназванную тему, имело целью выяснить химизм процесса получения коптильной жидкости из дубовой древесины по разработанному Всесоюзным научно-исследовательским институтом рыбообработывающей промышленности (ВНИИРП) способу [14, 15] и установить влияние влажности сырья (древесины) на качество получаемой жидкости.

В общем виде это исследование производилось следующим образом.

Дубовая древесина различной влажности подвергалась сухой перегонке. Получаемые подсмольные воды перерабатывались в коптильную жидкость установленным способом. При изготовлении коптильной жидкости делались анализы исходного сырья (древесины) и промежуточных продуктов по всем стадиям приготовления жидкости (подсмольной воды, кислого и нейтрализованного конденсатов), а также анализ готовой коптильной жидкости.

Вся указанная работа была проведена в июне-июле 1935 г. на опытном заводе коптильной жидкости при бондарно-механическом заводе им. Дзержинского в Астрахани.

А. ПОЛУЧЕНИЕ КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ.

Производство коптильной жидкости по разработанному ВНИИРП способу складывается из процессов:

- 1) сухой перегонки древесины для получения подсмольной воды;
- 2) конденсации подсмольной воды и удаления из нее метилового спирта и резкопахнущих низкокипящих веществ (низших альдегидов, ацетона) путем отгонки фракции, кипящей до 100°, т. е. получения кислого конденсата;
- 3) нейтрализации полученного кислого конденсата;
- 4) облагораживания нейтрализованного конденсата продуванием нагретой жидкости воздухом. В процессе облагораживания из нейтрального конденсата выделяется небольшое количество дистиллята с резким дурным

¹⁾ В работе принимала участие лаборант Т. Ю. Хренникова.

запахом, а сама жидкость сильно темнеет, меняет желтый оттенок на красноватый и приобретает приятный специфический аромат коптильной жидкости.

1. Получение подсмольной воды сухой перегонкой древесины

При термическом разложении древесины в специальной реторте получают газообразные продукты, дестиллят и уголь. Дестиллят состоит из двух быстро разделяющихся слоев: из водного погона, или так называемой подсмольной воды, и из смолы. Коптильная жидкость готовится из водного погона [15].

В качестве основного исходного сырья для получения подсмольной воды были взяты небольшие обрезки дубовых досок, выдержанных в течение около двух лет на бондарном заводе им. Дзержинского. С целью выяснения зависимости между влажностью древесины и качеством получаемой из нее коптильной жидкости сухая древесина (влажность 7,19%) перед перегонкой подвергалась специальному увлажнению путем замочки в воде при температуре 25—30°.

Кроме дубовых отходов бондарного завода из выдержанной древесины в качестве сырья для получения подсмольной воды были использованы также сырые дубовые дрова. Из указанного сырья было проведено шесть гонок подсмольной воды:

гонка № 2 из бондарных отходов в воздушно-сухом состоянии,

гонка № 5 из бондарных отходов, предварительно замоченных в воде в течение одних суток,

гонки № 3 и 8 из бондарных отходов, предварительно замоченных в воде в течение четырех суток,

гонки № 6 и 7 из дубовых дров с корой.

Согласно литературным данным [2, 3, 13] при термическом разложении древесины в начале процесса в первую очередь выделяется вода вследствие испарения содержащейся в древесине влаги. В конце же перегонки выделяются главным образом тяжелые, нерастворимые смолистые вещества и газы и очень мало жидкого дестиллята. Основная масса дестиллята в виде сложной смеси продуктов выделяется в экзотермический период процесса (T° 200—350°), когда происходит собственно разложение древесины (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина) и образование главной массы продуктов сухой перегонки.

Исходя из этого, можно предполагать, что в целях получения коптильной жидкости выгоднее не перерабатывать весь дестиллят, получаемый при перегонке древесины, а отделять в процессе перегонки и перерабатывать в коптильную жидкость только среднюю фракцию дестиллята, выделяющуюся в период экзотермического разложения древесины. Для проверки этого предположения в гонках № 3 и № 6 мы собирали и перерабатывали весь дестиллят, а в параллельных гонках № 7 и № 8—дестиллят, выделившийся только в течение экзотермического периода.

Полученные при сухой перегонке древесины подсмольные воды отстаивались от взвешенной смолы и затем перерабатывались в коптильную жидкость. Переработке в коптильную жидкость подвергались подсмольные воды:

№ 2— подсмольная вода гонки № 2

№ 3— " " " № 3

№ 5— " " " № 5

№ 6— " " " № 6

№ 7— дестиллят, выделившийся в течение экзотермического периода гонки № 7

№ 8— дестиллят, выделившийся в течение экзотермического периода гонки № 8

Принятая в дальнейшем нумерация кислых и нейтральных конденсатов и копильных жидкостей соответствует нумерации подсмольной воды, из которой получались эти продукты.

По внешнему виду подсмольные воды № 3, 5, 6, 7 и 8 почти не различаются. Все они одинаково интенсивно окрашены в буровато-желтый цвет, слегка мутны и обладают резким специфическим запахом. Подсмольная вода № 2 отличается более темной, красноватой окраской.

Сухая перегонка древесины производилась в специальной реторте.

2. Получение кислого конденсата

Подсмольные воды, отделенные отстаиванием от взвешенных частиц, помещались в разгонный аппарат и подвергались перегонке до тех пор, пока в отгон не переходило 25% объема всей взятой жидкости (температура кипения до 99,7°). Остаток в аппарате представлял кислый конденсат.

Во всех случаях при получении кислого конденсата наблюдалось оседание смолы на стенках разгонного аппарата. В кислом конденсате № 2 смола, кроме того, выделилась темными маслянистыми блестками на поверхности жидкости в аппарате.

Все полученные кислые конденсаты представляют собой прозрачные кислые жидкости с резко кислым смолистым запахом, темного, красно-коричневого цвета; кислый конденсат № 2 несколько темнее остальных. Отогнанный дестиллят — мутный, интенсивно окрашен в буровато-желтый цвет, с резким неприятным запахом и имеет кислую реакцию.

3. Нейтрализация кислого конденсата (получение нейтрализованного конденсата)

Полученный в результате разгонки подсмольной воды кислый конденсат по охлаждении подвергался нейтрализации сухим двууглекислым натрием.

Для гарантии полноты связывания кислот и придания конденсату щелочности в жидкость вводился в конце нейтрализации небольшой избыток соды — в количестве 5% от теоретически потребного для нейтрализации конденсата. В процессе нейтрализации наблюдалось выделение на поверхность жидкости небольшого количества смолы. Относительно больше всего выделилось смолы при нейтрализации кислого конденсата № 2. По мере выделения смолы удалялась счерпыванием. Выход нейтрализованного конденсата из кислого составляет 95% по объему.

Полученные нейтрализованные конденсаты представляют собой слегка мутные жидкости темного, желто-коричневого цвета с несильным смолистым запахом. Наиболее ароматичным оказался нейтрализованный конденсат № 2.

4. Облагораживание нейтрализованного конденсата

Облагораживание заключается в продувании нейтрализованного конденсата воздухом при нагревании и дополнительном подщелачивании его. В результате этого процесса усиливается и улучшается аромат жидкости, и она приобретает специфический аромат копчености, свойственный копильной жидкости.

При нашем исследовании облагораживание производилось двумя различными способами (по степени подщелачивания жидкости).

Первый способ. Нейтрализованный конденсат насыщался бикарбонатом натрия на холоде, затем нагревался до 40—50°, после чего через него начинали просасывать воздух, продолжая поднимать температуру

до 70—80°. Дальнейшее продувание воздухом производилось при этой температуре до полной готовности коптильной жидкости. Готовность жидкости определялась органолептически.

По окончании облагораживания нагревание жидкости прекращали, а продувание воздухом продолжали до остывания жидкости.

Второй способ. Нейтрализованный конденсат без подщелачивания нагревали и продували воздухом как при первом способе. Подщелачивание производилось по окончании облагораживания во время остывания жидкости. Когда температура жидкости достигала 40° (не выше), в нее добавляли бикарбонат натрия в количестве, равном избытку соды, добавленному при нейтрализации кислого конденсата. После добавления соды жидкость еще некоторое время продували воздухом.

По первому способу приготовлены коптильные жидкости 2А, 6А и 7А, а по второму 2Б, 3Б, 5Б и 8Б.

В процессе облагораживания нейтрализованного конденсата по обоим способам во всех случаях отгонялся буроватого цвета дестиллят с резким неприятным запахом, наблюдалось сильное потемнение жидкости и выделение из раствора небольшого количества смолы.

Выход коптильной жидкости из нейтрализованного конденсата составил 87,5% по объему, а из исходной подсмольной воды — 62,3% по объему.

Всего было получено 7 образцов коптильных жидкостей: 2А, 2Б, 3Б, 5Б, 6А, 7А и 8Б. Коптильные жидкости 2А, 2Б, 3Б — прозрачные, темного красно-коричневого цвета; 5Б, 6А, 7А и 8Б — мутные, темного желто-коричневого цвета. Наиболее ароматичны коптильные жидкости 2А и 2Б, наименее ароматичны — 6А и 7А; близкое к последним положение занимает образец 5Б. В общем же все полученные образцы коптильных жидкостей, за исключением 2А, недостаточно ароматичны.

Б. ИСПЫТАНИЕ ОБРАЗЦОВ КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ НА СЕЛЬДИ

Для определения коптильной способности полученных коптильных жидкостей были проведены опыты мокрого копчения сельди.

Дегустацией сельди установлено, что:

1. Действие жидкости, состоящее в придании рыбе запаха и вкуса копчености, выражено в разной степени у различных образцов коптильных жидкостей. Наибольшей способностью придавать запах и привкус копчености обладает жидкость 2А, дающая вполне удовлетворительный эффект мокрого копчения соленой сельди. Далее в порядке убывающей силы аромата и вкуса копчености рыбы располагаются коптильные жидкости: 6А, 7А, 2Б, 5Б и 3Б. Коптильная жидкость 8Б совсем не оказывает копящего действия на сельдь.

2. Все полученные коптильные жидкости способны достаточно сильно окрашивать внешний покров и поперечные срезы мяса сельди; коптильные жидкости 2А, 2Б, 3Б, 5Б и 8Б окрашивают сельдь в желто-бурый цвет, а 6А и 7А — в золотисто-желтый.

В. ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОПТИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

При получении коптильных жидкостей параллельно проводилось химическое исследование процесса их выработки путем анализа древесины, промежуточных продуктов, т. е. подсмольной воды, кислого и нейтрализованного конденсатов и готовой коптильной жидкости.

Результаты анализов сведены в таблицы 1—3.

Определения кислотности, щелочности, содержания плотного остатка смолистых веществ, летучих кислот, формальдегида, метилового спирта,

ацетона, числа омыления, эфирного числа и восстанавливающей способности производились методами, принятыми при анализе продуктов сухой перегонки древесины — жижки и смол, а также при анализе некоторых других продуктов; в последнем случае методика соответственно несколько видоизменялась [2, 3, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 16, 17, 18, 19]. Определения содержания летучих альдегидов и фенолов производились методами, разработанными для копильной жидкости автором настоящей работы [10].

Т а б л и ц а 1

Анализ древесины

Характеристика древесины	Плотность при 25°)	Содержание в % к сырому веществу				Содержание в % к аб- солютно сухому веществу		
		влага	общ. азот	клет- чатка	пенто- заны	общ. азот	клет- чатка	пенто- заны
Обрезки дубовых до- сок [отходы за- вода в воздушно-сухом состоянии (гонка № 2)]	0,650 (0,548— 0,773)	7,19	0,118	52,84	16,13	0,127	56,93	17,38
То же после суточной замочки (гонка № 5)	0,735 (0,644— 0,806)	14,08	0,109	48,24	15,58	0,127	56,16	18,12
То же после четырех- суточной замочки (гонки № 3 и 8) . . .	0,799 (0,672— 0,970)	25,82	0,088	40,66	14,89	0,119	54,81	20,08
Продажные дубовые дрова с корой (гонки № 6 и 7)	0,872 (0,600— 1,032)	32,43	0,092	37,76	14,54	0,136	55,88	21,52

Как видно из данных таблиц, процесс получения копильной жидкости из подсмольной воды в основном сводится к уплотнению подсмольной воды, причем происходит удаление низкомолекулярных соединений (альдегидов, метилового спирта и ацетона) и накопление смолистых и восстанавливающих веществ.

Из изменения показателей по отдельным стадиям процесса следует, что:

1. Получение копильной жидкости по разработанному ВНИИРП способу заключается в уплотнении подсмольной воды, причем из нее удаляются все низкомолекулярные соединения и происходит накопление смолистых и восстанавливающих веществ.

2. Получение кислого конденсата представляет собой процесс разделения смеси органических соединений путем разгонки и не сопровождается заметными химическими явлениями. При этом из подсмольной воды отгоняются часть воды, метиловый спирт, ацетон, частично летучие альдегиды, в том числе весь формальдегид, около 25% фенолов и эфиров и 12—15% кислот. Смолистые вещества (характеризуемые плотным остатком) концентрируются в кислом конденсате. Уменьшение восстанавливающей способности происходит, очевидно, вследствие уменьшения содержания альдегидов.

3. При нейтрализации кислого конденсата бикарбонатом натрия помимо нейтрализации свободных кислот происходят глубокие химичес-

1) Результаты показаны как среднее из 10 определений. Цифры в скобках оказывают крайние значения, полученные при определениях.

Анализ подсмольных вод, кислых и нейтральных конденсатов и копильных жидкостей

Таблица 2

	Подсмольная вода								Кислые конденсат														
	№ 2		№ 3		№ 5		№ 6		№ 7		№ 8		№ 2		№ 3		№ 5		№ 6		№ 7		
	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	
Удельный вес при 25°	1,0288	1,0174	1,0162	1,0124	1,0141	1,0182	1,0363	1,0184	1,0176	1,0147	1,0188												
Кислотность в % уксусной кислоты на 100 см ³	8,76	4,76	5,06	4,66	6,16	6,16	10,31	5,39	5,88	5,70	7,39												
Летучие кислоты в % уксусной кислоты на 100 см ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
Щелочность в см ³ 1/10 N H ₂ SO ₄ на 100 см ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
Число омыления в мл КОН на 1 см ³	113,84	64,86	65,42	62,73	76,65	80,91	129,50	75,64	75,64	65,42	88,54												
Эфирное число в % метилацетата на 100 см ³	4,94	2,69	2,38	2,52	2,52	3,08	4,37	2,33	2,72	1,60	2,56												
Плотный остаток в % на 100 см ³	3,54	2,04	1,99	1,59	1,33	1,90	4,43	2,54	2,58	1,83	2,11												
Зола в % на 100 см ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
Летучие альдегиды в мл ацетальдегида на 100 см ³	420	480	800	360	500	480	320	180	200	52	84												
Фенолы в мл карболовой кислоты на 100 см ³	1123,15	652,41	656,28	544,19	698,79	786,92	1185,01	635,41	605,26	510,95	636,18												
Восстанавливающая способность в см ³ фелингова раствора на 100 см ³	110	91	87	105	80	80	100	80	80	80	63												
Формальдегид	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы												
Метиловый спирт	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
Ацетон	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												

Показатели	Нейтрализованный конденсат							К о п т и л ь н а я ж и д к о с т ь							
	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	2А	2Б	3Б	5Б	6А	7А	8Б			
	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	2А	2Б	3Б	5Б	6А	7А	8Б			
Удельный вес при 25°	1,0937	1,0529	1,0568	1,0432	1,0555	1,1037	1,0958	1,0566	1,0635	1,0866	1,0921	1,0787			
Кислотность в % уксусной кислоты на 100 см ³	—	—	—	0,46	1,03	—	—	—	—	—	—	—			
Летучие кислоты в % уксусной кислоты на 100 см ³	9,70	5,24	6,13	5,82	6,83	10,16	10,81	5,70	6,10	5,86	7,67	7,64			
Щелочность в см ³ 1/10 N H ₂ SO ₄ на 100 см ³	109,20	32,95	71,55	—	—	263,45	158,13	56,48	154,37	735,57	580,25	159,85			
Число омыления в м ² КОН на 1 см ³	44,22	34,56	31,42	32,77	37,03	47,47	38,38	26,15	26,37	47,25	45,90	30,97			
Эфирное число в % метилацетата на 100 см ³	5,83	4,59	4,14	3,73	3,61	6,26	5,06	3,45	3,48	6,23	6,05	4,09			
Плотный остаток в % на 100 см ³	20,52	11,35	11,72	9,54	11,72	21,42	20,12	12,24	12,99	15,65	17,24	16,01			
Зола в % на 100 см ³	9,19	4,65	5,12	4,12	5,12	10,55	9,62	5,57	6,47	8,97	9,63	7,77			
Летучие альдегиды в м ² ацетальдегида на 100 см ³	18	10	10	12	32	14	14	5	6	4	6	8			
Фенолы в м ² карболовой кислоты на 100 см ³	649,32	419,74	390,37	411,24	534,14	142,16	427,47	309,20	224,94	217,21	286,78	313,07			
Восстанавливающая способность в см ³ фелингова раствора на 100 см ³	286	143	111	114	95	266	266	167	160	182	174	182			
Формальдегид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Метилловый спирт	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Ацетон	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

кие превращения, следствием которых является осмоление жидкости и увеличение ее восстанавливающей способности и эфирного числа.

4. Накопление смолистых¹⁾ и восстанавливающих веществ и эфиров

Таблица 3

**Кислотность отгонов при конденсации
подсмольных вод**
(Получение кислого конденсата)

Отгон при получении кислого конденсата	Кислотность в 2 уксусной кислоты на 100 см ³ отгона
№ 2	4,58
№ 3	2,70
№ 5	2,84
№ 6	2,79
№ 7	3,69
№ 8	3,68

в процессе нейтрализации кислого конденсата происходит параллельно уменьшению содержания в нем альдегидов и фенолов и, повидимому, объясняется уплотнением последних в результате изменения реакции среды.

5. В процессе облагораживания нейтрализованного конденсата не наблюдается самостоятельных характерных химических превращений, в том числе образования смолистых веществ, и он является лишь как бы продолжением процесса нейтрализации в части завершения образования восстанавливающих групп и их активизации. Способ облагораживания и степень щелочности конденсата не влияют на размер происходящих изменений.

6. В процессе облагораживания жидкость концентрируется, и из нее выделяется некоторое количество дистиллята. В отгон вместе с водой выделяются частично фенолы, альдегиды и эфиры.

Полученные копильные жидкости несколько различаются по своему составу. Как видно из таблицы 2, в копильной жидкости содержится в разных случаях от 12 до 21,5% нелетучих при 100° веществ (плотного остатка) и соответственно от 88 до 78,5% летучей жидкой фракции.

Плотный остаток состоит из смолистых веществ, Na-солей органических кислот и бикарбоната натрия. Летучая жидкая фракция состоит главным образом из воды и содержит, кроме того, небольшое количество летучих органических соединений в виде фенолов, альдегидов и эфиров. Содержание смолистых веществ в копильной жидкости колеблется в разных случаях от 3 до 6%. Содержание фенолов — от 0,22 до 0,44%, эфиров — от 3,45 до 6,26%, летучих альдегидов — от 0,004 до 0,014%, летучих кислот — от 5,70 до 10,81% и золы — от 5,5 до 10,5%. Удельный вес жидкости колеблется от 1,0566 до 1,1037 и восстанавливающая способность — от 160 до 260.

При этом наблюдается следующая зависимость между показателями. Удельный вес жидкости тем больше, чем выше содержание в ней плотного остатка и главным образом Na-солей. Содержание же последних тем

¹ Содержание смолистых веществ в нейтрализованном конденсате и готовой копильной жидкости определяется как разность между плотным остатком и золой. При этом учитывается то обстоятельство, что при определении золы сжиганием навески в муфеле происходит разложение уксуснокислого и двууглекислого натрия с образованием углекислого натрия, вследствие чего получаемое содержание золы, примерно, в 1,6 раза меньше фактического содержания солей в жидкости.

выше, чем больше щелочность жидкости и содержание в ней летучих кислот.

Восстанавливающая способность жидкости выше у образцов, содержащих больше смолистых веществ и фенолов¹⁾. В свою очередь содержание фенолов больше в тех жидкостях, где больше смолистых веществ. Эфирное число выше в жидкостях с более высокой щелочностью.

Сопоставляя полученные данные по составу коптильных жидкостей с результатами их испытания на селди путем мокрого копчения, приходим к следующим выводам.

1. Коптильное действие (вкус копчености у рыбы) и ароматичность коптильной жидкости определяются содержанием в ней смолистых веществ, фенолов и эфиров и выражены тем сильнее, чем выше содержание указанных веществ.

2. Красящая способность сильнее у коптильных жидкостей с большим содержанием смолистых веществ и фенолов и ни в коей мере не зависит от степени щелочности жидкости.

3. Коптильное действие коптильной жидкости проявляется сильнее у образцов с более высокой щелочностью.

Наблюдаемое различие в составе отдельных коптильных жидкостей, определяющее их различное коптильное действие, объясняется качеством подсмольных вод, из которых были получены эти жидкости.

Сопоставляя данные таблицы 2, наблюдаем полную зависимость состава коптильных жидкостей от состава исходных подсмольных вод.

Подсмольные воды, более богатые содержанием смолистых веществ и фенолов, дают коптильные жидкости с большим содержанием этих веществ, большей восстанавливающей (антиокислительной) и красящей способностью и более сильным коптильным действием и ароматичностью. От содержания свободных кислот в подсмольной воде зависит содержание Na-солей в коптильной жидкости, ее удельный вес и щелочность.

Состав подсмольной воды, как видно из таблиц 1 и 2, зависит при одинаковом режиме сухой перегонки от влажности перегоняемой древесины. Повышение влажности перегоняемой древесины ведет к получению подсмольной воды с более низким содержанием смолистых веществ, фенолов и эфиров, дающей при переработке коптильную жидкость низкого качества.

Отсюда следует, что для приготовления хорошей коптильной жидкости с высокой восстанавливающей способностью и сильным коптильным действием нужна подсмольная вода из возможно более сухой древесины, а самый процесс перегонки последней надо вести с таким рас-

¹ Интересные в этом отношении данные были получены ранее [11] при определении восстанавливающей способности летучей части и плотного остатка опытного образца коптильной жидкости. Образец коптильной жидкости в количестве 100 см³ был подвергнут перегонке до прекращения выделения дестиллята; дестиллят был собран, а неперегнавшийся остаток высушен до постоянного веса при 100° и растворен в 100 см³ дистиллированной воды. Затем была определена восстанавливающая способность исходной коптильной жидкости, отогнанной летучей части и плотного остатка, при чем были получены такие результаты:

Объекты анализа	Выход из коптильной жидкости в % по весу	Восстанавливающая способность в см ³ фелингового раствора
Коптильная жидкость . . .	100	365,6
Легучая часть (дестиллят)	76,65	59,8
Плотный остаток	18,69	246,2

четом, чтобы получать возможно больший выход растворимых смолистых веществ.

Вопрос о целесообразности получения коптильной жидкости переработкой не всей подсмольной воды, а лишь фракции дестиллята, выделяющейся в экзотермический период процесса при температуре 200—350°, разрешается следующим образом.

Как видно из таблицы 2, вопреки некоторым предположениям (см. стр. 23) различие в составе подсмольных вод № 3, № 8, № 6 и № 7 отсутствует (№ 3 и № 6 — вся подсмольная вода, выделившаяся при перегонке; № 7 и № 8 — фракции дестиллята, выделившиеся в течение экзотермического периода разложения древесины).

Подсмольные воды № 7 и № 8 содержат лишь немного больше кислот и фенолов и меньше смолистых веществ, чем соответственные подсмольные воды № 6 и № 3. Однако эти отклонения так невелики, что фракции дестиллята, выделившиеся при сухой перегонке древесины в экзотермический период, по составу в общем аналогичны всей подсмольной воде, полученной при перегонке данной древесины, и не имеют никаких преимуществ по сравнению с ней для получения коптильной жидкости. Такой вывод полностью подтверждается данными анализа коптильных жидкостей 3Б, 8Б, 6А и 7А и результатами испытания названных жидкостей на сельди. Коптильные жидкости 7А и 8Б из дестиллята, выделившегося в экзотермический период, ни по своему составу, ни по силе коптильного действия и восстанавливающей способности не отличаются от жидкостей 3Б и 6А. Таким образом, нет никаких оснований получать коптильную жидкость из фракции дестиллята, выделяющейся в экзотермический период сухой перегонки. Экономически это представляется просто невыгодным, так как в этом случае теряется в отходах около 30—35% подсмольной воды, вполне пригодной для получения коптильной жидкости.

В результате настоящей работы были установлены следующие физико-химические показатели готовой коптильной жидкости и подсмольной воды, применяемой для выработки коптильной жидкости¹⁾.

Подсмольная вода, применяемая для приготовления коптильной жидкости, должна иметь удельный вес при 20° 1,015—1,025, содержание плотного остатка — не ниже 2,5% и кислотность — от 6 до 9% в пересчете на уксусную кислоту.

Готовая коптильная жидкость должна иметь следующие показатели:

- 1) удельный вес при 20° от 1,08 до 1,10,
- 2) плотный остаток — от 15 до 20%,
- 3) содержание золы — от 8 до 10%,
- 4) летучие кислоты в пересчете на уксусную кислоту — от 7 до 10%,
- 5) летучие альдегиды в пересчете на ацетальдегид — не выше 20 мг на 100 см³,
- 6) фенолы в пересчете на карболовую кислоту — не ниже 300 мг на 100 см³,
- 7) восстанавливающая способность в см³ фелингова раствора на 100 см³ не ниже 250.

ВЫВОДЫ

Процесс приготовления коптильной жидкости из подсмольной воды заключается в уплотнении последней, причем из нее удаляются низкомолекулярные соединения — альдегиды, метиловый спирт и ацетон и происходит накопление смолистых и восстанавливающих веществ. Коп-

¹ Содержание кислот, золы и плотного остатка выражена в объемных процентах — на 100 см³.

тильное действие, выражающееся в придании рыбе окраски, запаха и привкуса копчености, и восстанавливающая (антиокислительная) способность коптильной жидкости зависят от содержания в ней смолистых веществ и фенолов и выражены тем сильнее, чем больше содержание в жидкости указанных веществ. Для приготовления коптильной жидкости подсмольную воду следует получать из возможно более сухой древесины.

ЛИТЕРАТУРА

1. „Анилинокрасочная промышленность“ (журнал), 1933-34.
2. Г. Бэнбери. — Сухая перегонка дерева, 1933, Гослестехиздат, Москва.
3. Г. К. Бенсон. — Химическая переработка древесины, 1934, Гослестехиздат, Москва.
4. С. И. Гакичко. — Коптильная жидкость и ее свойства. „Рыбное Хозяйство СССР“ № 4, 1933.
5. Н. Я. Демьянов и Н. Д. Приишников. — Общие приемы анализа растительных веществ, 1934, Госхимтехиздат, Москва — Ленинград.
6. А. Деревягин. — Получение коптильной жидкости (рукопись).
7. М. Клар. — Анализ продуктов и материалов сухой перегонки дерева, 1904.
8. Г. Т. Кларк. — Руководство по качественному и количественному органическому анализу, 1934, Укростехиздат, Харьков — Киев.
9. „Лесохимическая промышленность“ (журнал), 1933-34.
10. Т. И. Макарова. — Методы испытания подсмольной воды и коптильной жидкости, инструкция (рукопись).
11. Т. И. Макарова. — Восстанавливающая способность подсмольной воды и коптильной жидкости (рукопись).
12. Г. Мейер. — Анализ и определение строения органических веществ, 1935, Научно-техническое издательство, Харьков.
13. К. И. Ногин. — Сухая перегонка дерева. Научно-техническое издательство Ленинград, 1931.
14. С. Н. Суржин. — Опытное производство рафинированной подсмольной воды, „Рыбное Хозяйство“, № 4, 1937.
15. С. Н. Суржин. — Коптильная жидкость для мокрого копчения рыбы. „Труды ВНИРО“, т. VI, 1937.
16. Г. В. Хлопин. — Методы исследования пищевых продуктов, вып. 3, 1917.
17. „Химическая промышленность“ (журнал), 1933-34.
18. J. Houben. — Die Methoden der organischen Chemie, 1930, Leipzig.
19. H. Mayer. — Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, 1933, Berlin.
20. R. Williams, P. Lasselie, H. Reid. — The Highed Reducing Substances in Freil Wood. Jnd. a. Eng. Chem., August, 1935.

SUMMARY

The process for obtaining smoke-liquid from tar water consists in condensing it; compounds of low molecular weight as aldehydes, methyl alcohol and acetone are removed, and an accumulation of tar and reducing substances takes place. The smoking process which gives the fish the colour, aroma and taste of smokiness, and the reducing (antioxidating) qualities of the smoke liquid, depend on the contents of tar substances and phenols in it; the more the latter are in the liquid the stronger is the character of smokiness evinced. For the obtaining of smoke-liquid tar water should be obtained from wood as dry as possible.