

ХРАНЕНИЕ РЫБЫ В АНТИСЕПТИЧЕСКОМ ЛЬДУ¹⁾

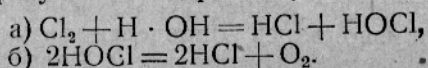
А. Ф. Швецов

THE STORING OF THE FISH IN ANTISEPTIC ICE

By A. F. Shvetsov

Для приготовления антисептического льда в качестве антисептиков были применены следующие соединения хлора: 1) гипохлорит кальция, полученный из высокопроцентной хлорной извести, 2) гипохлорит кальция из обыкновенной хлорной извести и 3) гипохлорит натрия.

Бактерицидное действие препаратов сводится, как известно, к процессу окисления органического вещества (бактериальных клеток), причем действующим началом является кислород, выделяющийся в конечном счете в результате гидролиза:



Для получения надлежащей эффективности при хранении рыбы в антисептическом льду необходимо, чтобы окислитель действовал на бактерии на протяжении всего времени хранения рыбы; однако, это условие не в одинаковой степени обеспечивается различными препаратами хлора, введенными в лед: одни из них расходуют свой хлор весьма энергично, другие, наоборот — с большой постепенностью.

Из приведенных выше уравнений видно, что процесс окисления (выделение кислорода) проходит через стадию образования хлорноватистой кислоты — соединения весьма непрочного; поэтому активность окисления зависит от динамичности процесса диссоциации (образования HOCl), протекающего в различных препаратах с различной скоростью. Кроме того, необходимо иметь в виду сильную летучесть хлора, присутствующего в этих соединениях в том или ином препарате в свободном состоянии. Ниже приводятся анализы различных гипохлоритов, применявшихся для приготовления антисептического льда (табл. 1). Эти анализы показывают соотношения различных форм хлора в гипохлоритах.

Из этих данных видно, что хлор в гипохлоритах находится в различных формах: в виде свободного хлора и хлора гипохлорита (наиболее активные формы хлора), затем в более устойчивом состоянии в виде хлоратов и, наконец, в виде мертвого хлора, совершенно не принимающего участия в окислительных процессах.

¹⁾ Химические анализы выполнялись старшей лаборанткой Л. Н. Егоровой.

Таблица 1

Анализ концентрированных растворов гипохлоритов, применявшихся для приготовления льда

(количества указаны в %)

Название гипохлорита	Концентрация активного хлора	Щелочность в пересчете на $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Хлор гипохлорита		Хлор хлоратов		Хлор неактивный
			в % раствора	в % к активн. хлору	в % раствора	в % к активн. хлору	
Гипохлорит кальция из высокопроцентной хлорной извести							
Образец № 1 . . .	1,02	1,25	0,52	50,9	0,05	4,4	0,13
„ № 2	1,12	1,25	0,55	49,1	0,06	5,3	0,26
Гипохлорит кальция из продажной хлорной извести							
Образец № 1 . . .	1,13	1,40	0,60	50,9	0,20	16,9	0,77
„ № 2	1,01	1,13	0,50	49,5	0,20	19,8	0,35
„ № 3	2,00	2,30	0,73	36,5	0,47	23,5	3,64
Гипохлорит натрия							
Образец № 1 . . .	0,97		0,48	49,4	0,17	19,5	0,04

Для характеристики процесса окисления органического вещества различными препаратами хлора проведено следующее наблюдение: в герметически закупоренные склянки, содержащие определенное количество гипохлорита в растворе, вводилось некоторое количество аминокислоты — гликоколя, вещества, как известно, жадно поглощающего хлор. Опыты велись как с гипохлоритами, так и со свободным хлором при различных температурах; через определенные промежутки времени производились определения количества хлора, а также и аминокислоты по азоту методом Зеренсена (формольным титрованием). Одновременно количество хлора определялось и в контрольных склянках (без аминокислоты). Результаты наблюдения помещены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Содержание хлора в результате поглощения его гликоколем при температуре от 13 до 19°

Время наблюдения	Гипохлорит из хлорной извести		Гипохлорит из высокопроцентной хлористой извести		Гипохлорит натрия		Свободный хлор	
	активный хлор	конт. рольный опыт	активный хлор	конт. рольный опыт	активный хлор	конт. рольный опыт	активный хлор	конт. рольный опыт
Начало наблюдения	585	585	646	646	592	585	474	474
Через 15 мин.	474		494		341		344	
2 часа	393		415		227		182	
1 сутки	312	585	299	648	29	585	10	477
2 „	247	585	200		65	585	3,7	
4 „	182		136	643	Следы	585	Следы	435
5 „	162		104		—		—	
6 „	130		78		Следы		Следы	
7 „	113		65		„		Нет	
8 „	100	572	55	578	Нет	572	„	422
10 „	64		32		„		„	

Содержание хлора в растворе в результате поглощения его гликоколем при температуре от 1 до 3° С

Время наблюдения	Гипохлорит из обыкновенной хлорной извести	Гипохлорит из высокопроцентной хлорной извести	Гипохлорит натрия	Свободный хлор
Начало наблюдения	615	621	635	615
Через 15 минут	529	516	496	522
„ 2 часа	529	506	317	476
„ 4 „	529	502	231	466
„ 1 сутки	509	450	350	446
„ 2 „	370	324	213	248
„ 3 „	360	297	9,0	223
„ 6 „	222	159	7,0	2
„ 8 „	208	132	Следы	Следы

Эти результаты показывают, что интенсивность окислительного процесса неодинакова для различных препаратов хлора. Она очень значительна для воды, хлорированной свободным хлором (количество последнего в присутствии гликоколя падает в 1 сутки с 474 мг в литре до 10 мг при температуре от 13 до 19° и с 615 до 446 мг при температуре от 1 до 3°).

Менее интенсивно идет процесс в случае применения гипохлорита из хлорной извести (с 585 до 312 мг и с 615 до 509 мг при тех же условиях) и гипохлорита из высокопроцентной хлорной извести (с 646 до 299 мг и с 621 до 450 мг).

Цифровые данные для гипохлорита натрия не являются в данном случае характерными.

Интенсивность окислительного процесса тем меньше, чем ниже температура. В случае гипохлорита натрия она почти одинакова с чистым хлором; последнее объясняется тем, что для получения раствора из гипохлорита натрия было взято недостаточное количество щелочи, следствием этого и явилось разрушение гипохлорита с обильным выделением свободного хлора.

Приготовление льда производилось на Астраханском холодильнике № 2, причем лед приготавлился в блоках при температуре рассола от -12 до -16°. Хлорирование замораживаемой воды производилось в деревянной посуде, куда по соответствующему расчету для получения заданной концентрации хлора вводилось определенное количество концентрированного раствора гипохлорита. После тщательного перемешивания с гипохлоритом вода наливалась в формы, которые тотчас же опускались в охлажденный рассол. Пробы для анализа воды брались из ледовых форм перед опусканием их в рассол. Замораживание продолжалось от 8 до 12 час. в зависимости от температуры рассола.

Определение хлора в воде и льду производилось по ранее разработанной нами методике, указанной в Бюллетене ВНИИРПа № 3 1934 г.

Результаты анализа приводятся в табл. 4.

№ серии	Средняя концентрация Сl в воде перед замораживанием (в мг/л)	Средняя концентрация Сl во льду (в мг/кг)	Потеря Сl при замораживании (в %)
1	43	12,5	71,7
2	130	30,5	72,7
3	289	80,7	72,2
3а	2975	54,3	81,7
4	396	66,8	90,5
5	857,9	81,1	90,6
4а	921	180	80,5

Сравнивая количества активного хлора в воде перед замораживанием с количествами его во льду, видим, что значительная часть его теряется во время замораживания. В общем потери колеблются в пределах от 71,7 до 90,6%. Потери хлора имеют место и в дальнейшем при хранении льда в блоках, что подтверждается анализом льда, хранившегося в блоках в камере холодильника при температуре от — 4 до — 5° (табл. 5).

Таблица 5

Изменения концентрации активного хлора во льду (в мг/кг)

	№ серии льда				
	1	2	3а	4а	5а
Тотчас же после приготовления	12,5	30,5	48,4	180	912
Во льду после месячного хранения	2,3	5,1	8,6	15,9	21,8

Таким образом, значительные количества хлора теряются даже при хранении льда в блоках, причем процент потерь тем больше, чем выше была первоначальная концентрация хлора.

Влияние антисептического льда на удлинение сроков хранения рыбы было изучено при помощи постановки следующих опытов.

Для опыта был взят живой судак. В каждую бочку (всего их было взято пять) с изоляцией чаканом было уложено по 47 кг рыбы и 30 кг льда, что составляло 62,5% к весу рыбы. Рыба укладывалась брусками сверху в пять рядов; каждый ряд перекладывался дробленым льдом (куски в 10—15 см); начальная температура рыбы была 5°, температура воздуха в помещении 3°; укладка рыбы производилась через 3 часа после выливки ее из прорези; перед выливкой рыба оглушалась электрическим током. Концентрация хлора в момент укладки была следующая (1 мг на 1 кг льда): бочка № 1—4,1 мг в среднем; № 2—11,2 № 3—24,2; № 4—28,2; № 5—60,8; № 6 контрольная—обыкновенный лед.

Одновременно была произведена укладка рыбы из той же прорези в ящики (без изоляции); в каждый ящик было помещено по 45 кг рыбы и 38 кг льда, что составляло 84,4% к весу рыбы.

Рыба укладывалась в ящики в четыре ряда по высоте и перекладывалась льдом той же концентрации хлора, что и в бочках.

Затем 15/XI рыба в ящиках и бочках была поставлена для хранения в выход на рыбозаводе им. Н. К. Крупской, причем температура во время хранения колебалась в пределах от 0 до 3°.

Первый осмотр рыбы был произведен 27/XI, т. е. через 12 суток после укладки ее в тару, комиссией в составе представителя Госинспекции по качеству и научных сотрудников Астраханского отделения ВНИИРПА. Температура тела рыбы оказалась равной 0°; отмечено

хорошее состояние рыбы во всех случаях, за исключением рыбы в контрольной бочке, где на поверхности кожного покрова рыбы оказалось большое количество слизи и едва заметный запах сырости в жабрах; в жабрах рыбы из бочки № 5 чувствовался незначительный посторонний запах (окисляющегося жира). Вся рыба как в бочках, так и ящиках была отнесена к I сорту.

Вторичный осмотр был произведен на 18-й день хранения. При осмотре рыба, хранившаяся в обыкновенном льду, комиссией была отнесена к нестандартной, так как порочащий (неприятный) запах был обнаружен не только в жабрах и слизи, но и во внутренних частях и в самом мясе; рыба, хранившаяся в бочках № 1 и 2, также была отнесена к нестандартной; в бочках же № 3, 4 и 5 — ко II сорту (запах в жабрах и отсутствие такового во внутренних частях и в мясе). Рыба в бочке № 5 сохранилась в лучшем состоянии, чем в остальных, что надо отметить за счет более высокой концентрации хлора во льду из этой бочки. Из только что приведенных данных видно, что концентрация хлора в 4,1 и 11,2 мг является недостаточной, отчего и предельные сроки хранения оказались при этих условиях несколько меньше 18 суток.

Никакой разницы в качестве между рыбой, хранившейся в ящиках и бочках, не было замечено.

По окончании опытов на 18-й день хранения был произведен учет таяния льда при хранении рыбы в бочках и ящиках. Результаты оказались следующими: потеря льда в бочках оказалась в среднем 67,5%, в ящиках — 86,5%.

Таким образом, устройство в бочках изоляции в виде чакана уменьшило потери льда по сравнению с потерями льда на таяние в ящиках на 19%. В качестве объективного показателя ухудшения качества рыбы было взято изменение количества индола в рыбе, которое определялось общепринятым методом — реакцией с парадиметил-амидобензальдегидом. Для характеристики химических изменений в рыбе при хранении производились определения: 1) количества общего азота по Кьельдалю, 2) влаги и плотного остатка, 3) экстрактивного азота в водной вытяжке с последующим определением его по Кьельдалю, 4) изменения реакции мяса при хранении. Для характеристики автолитического процесса производилось суммарное определение аминного азота методом Зеренсена (формольным титрованием).

Пробы для анализа отбирались одновременно с проведением органолептической оценки.

Ниже приводится сводная табл. 6 результатов этих анализов.

Таблица 6

Изменения химического состава рыбы во время хранения в антисептическом льду (с гипохлоритом из высокопроцентной хлорной извести)

Живая рыба	Бочка № 5		Бочка № 4		Бочка № 3		Контрольная	
	12-й	18-й	12-й	18-й	12-й	18-й	12-й	18-й
	день	день	день	день	день	день	день	день
Индол в мг на 100 г мяса	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Следы	1,5
Влага 79,60	79,75	79,29	78,25	79,12	80,18	77,63	79,94	74,13
Плотный остаток 20,40	20,25	20,71	21,75	20,88	19,82	22,37	20,06	25,87
Общий азот 2,91	2,94	3,05	3,08	3,15	2,88	3,43	2,94	3,74
Экстрактивный азот 0,83	0,86	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,88
Аминный азот 102,2	102,2	85,5	78,7	182,0	78,7	119,7	68,4	119,7
NaCl 0,18	0,13	0,24	0,10	0,41	0,12	0,20	0,09	0,14
Зола 1,01	1,08	0,97	0,99	1,00	1,04	1,03	1,04	1,01
Хлор во льду	Реакция отрицательная							

Наличие индола в рыбе из контрольной бочки вполне определенно подчеркивает положительное действие антисептического льда на качество рыбы во время хранения.

Для установления предельных сроков хранения рыбы во льду, приготовленном с добавлением различных видов гипохлоритов, был взят живой судак, уложенный в лед так, как это было описано выше. В момент укладки температура рыбы достигала 4°, температура наружного воздуха 3°.

Всего было приготовлено четыре бочки рыбы: в бочке № 1 рыба была уложена в лед с гипохлоритом кальция из высокопроцентной хлорной извести и содержанием хлора в момент укладки в среднем 71,2 мг/кг; в бочке № 2 — в лед с гипохлоритом кальция из обыкновенной хлорной извести с содержанием хлора в среднем 71,4 мг/кг; в бочке № 3 — в лед с гипохлоритом натрия и содержанием хлора в момент укладки в среднем 377,3 мг/кг.

Хранение бочек с рыбой производилось при температуре от 0 до 2°.

При осмотре рыбы на 14-й день оказалось:

- 1) температура рыбы понизилась до 0°;
- 2) рыба, хранившаяся в обыкновенном льду (в бочке № 4), в соответствии с требованиями стандарта, была отнесена ко II сорту (ярко выраженный запах в жабрах и слизи, запаха в мясе не обнаружено);
- 3) рыба, хранившаяся в антисептическом льду, ввиду отсутствия дефектов была отнесена к I сорту, причем лучшей по качеству оказалась рыба, хранившаяся в бочке № 2, т. е. при содержании 71,4 мг Cl в 1 кг льда (отсутствие слизи, вид живой рыбы);
- 4) в жабрах рыбы из бочки № 3, т. е. при концентрации Cl в 377,3 мг/кг льда, был отмечен слабый посторонний запах (окисляющегося жира).

На 15-й день хранения рыба была перенесена в помещение с температурой от 10 до 16°.

При вторичном осмотре на 17-й день хранения было обнаружено:

- 1) в контрольной бочке рыба имела все признаки нестандартной (сильный запах в жабрах, слизи и внутренностях);
- 2) в бочках № 1, 2 и 3 лишь в отдельных экземплярах ощущался незначительный запах — переходное состояние от I ко II сорту, причем в бочке № 2 (71,4 мг Cl в 1 кг льда) рыба сохранилась лучше (внешний вид живой рыбы, консистенция упругая и т. д.).

Пробы для химических анализов были взяты на 14-й и 17-й дни хранения; так же, как и в предыдущем опыте, производились определения индола, общего и аминного азота, влаги и плотного остатка и, наконец, реакции вытяжки из мяса.

Результаты анализов помещены в табл. 7.

Таким образом данные химического анализа не дают определенных указаний на изменение качества рыбы при хранении ее в антисептическом льду различного состава; единственным критерием для оценки остаются данные анализа органолептического.

При подведении итогов работы можно сделать следующие выводы.

Действие антисептического льда должно продолжаться в течение всего периода хранения в нем рыбы. Следовательно, наибольший эффект антисептический лед должен дать в том случае, когда количество антисептиков в нем в конце хранения будет вполне достаточно для прекращения микробиологических процессов на поверхности тела рыбы.

С этой точки зрения наиболее приемлемыми соединениями хлора для приготовления антисептического льда являются гипохлориты кальция (полученные из обыкновенной хлорной извести, а также и из вы-

сокопроцентной хлорной извести) как наиболее прочно удерживающие хлор и расходующие его с большой постепенностью. Что же касается свободного хлора, то применение его для антисептического льда нецелесообразно ввиду большой его летучести. Результаты на-

Таблица 7

Изменения химического состава рыбы во время хранения в антисептическом льду различного состава

	Живая рыба	Бочка № 1		Бочка № 2		Бочка № 3		Контрольная	
		14-й день	17-й день	14-й день	17-й день	14-й день	17-й день	14-й день	17-й день
		Лед с гипохлоритом из высокопроцентной хлорной извести		Лед с гипохлоритом из обыкновен. хлорной извести		Лед с гипохлоритом натрия			
Индол (в мг на 100 г мяса) . . .	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Влага	79,60	79,07	79,07	79,93	79,54	80,90	78,56	80,66	89,94
Плотный остаток	20,40	20,07	19,39	20,07	20,46	19,10	21,44	19,34	20,06
Общий азот	2,94	3,19	2,80	2,85	3,04	2,97	3,20	2,81	2,78
Аминный азот	102,2	119,7	119,7	102,0	119,7	119,7	119,7	136,4	136,4
NaCl	0,18	0,06	0,23	0,12	—	0,11	—	0,08	0,19
Зола	1,01	0,97	1,02	0,97	0,38	0,97	0,96	1,00	0,23
Хлор во льду (мг в 1 кг)	—	Нет	Качественная реакция отрицательна	0,5	Качественная реакция отрицательна	1,0	Качественная реакция отрицательна	—	—

ших опытов с гипохлоритом натрия нельзя считать характерными, о чем упоминалось выше.

При понижении температуры хранения рыбы в антисептическом (гипохлоритном) льду хлор удерживается в нем более продолжительный срок.

Данные о потерях хлора льдом во время хранения совершенно определенно указывают, что эти потери увеличиваются вместе с увеличением первоначальной концентрации хлора во льду. Отсюда же вытекает следствие, что заготавливать антисептический лед на длительный период времени (больше 1 мес.) не имеет никакого смысла, так как даже при температуре от -4 до -5° хлор изо льда быстро улетучивается.

Наиболее приемлемыми концентрациями хлора во льду являются 0,07%, что достаточно хорошо согласуется с данными, опубликованными в журнале «Die Kälte Industrie», № 10, за 1934 г., где наиболее благоприятными концентрациями хлора считаются 0,1%; по тем же данным концентрации от 0,5 до 0,2% имеют следствием разъедание кожи рыбы, при 0,2% — появление запаха хлора.

В наших опытах при первоначальной концентрации хлора во льду в 337 мг был отмечен запах окисляющего жира, разъедания кожи не было отмечено. При концентрации хлора во льду с гипохлоритом кальция в 0,07% на 17-й день рыба имела лишь незначительный запах в жабрах, она хорошо сохранила внешний вид живой рыбы, упругую консистенцию и т. д.; приблизительно то же самое имело место в первой серии опытов — запах в жабрах и отсутствие его в мясе и внутренностях.

Таким образом, основным моментом, обусловившим перевод рыбы из первого сорта во второй, было появление запаха в жабрах, куда антисептик не мог проникнуть; поэтому он и не мог оказать влияния на микробиологические процессы.

SUMMARY

Experiments for the preparing and storage of antiseptic ice with calcium hypochlorite have shown that a considerable part of active chlorine volatilizes (from 71.7 up to 90.6 per cent) while the water is freezing. Losses of active chlorine occurs also during the storage (at -4.5°); therefore we can store antiseptic ice only for one month. With a concentration of chlorine of 0.07 per cent in the ice the fish stored for seventeen days had a slight odour in the gills, kept its resilient consistency and the appearance of live fish. The estimating of the fish as second grade was explained by the above mentioned odour from the gills, Where the antiseptic could not penetrate during the thawing of the ice. Thus the washing of the gills with an antiseptic can, apparently, somewhat lengthen the time of storage of the fish in antiseptic ice with calcium hypochlorite of the indicated concentration.
