

ХЛОР, КАК АНТИСЕПТИК В ПРОИЗВОДСТВЕ ФИЛЕ

В. Х. Озолинг

CHLORINE AS AN ANTISEPTIC IN THE PRODUCTION OF FILLETS

By V. Ch. Osoling

В заграничной рыбной практике хлор и его разнообразные производные (главным образом, гипохлориты натрия и кальция) находят довольно широкое применение. Как пример, можно привести Глочестерский филейный завод, где вся вода, идущая для промывки рыбы и филе, хлорируется. Рыба, поступающая с траулера на завод, промывается водой, содержащей 40 мг активного хлора на окисление органических веществ, находящихся в воде, а поэтому литр. Вода, поступающая для промывки филе, хлорируется раствором из расчета, примерно, 7 мг на литр; часть хлора расходуется в сборном напорном баке хлорированная вода имеет хлора всего около 5 мг на литр. К моменту потребления (вода содержит уже не более 1—3 мг хлора на литр. К закрепительной жидкости тоже прибавляется немного гипохлорита. По сравнению с обычной дозировкой хлора для получения питьевой воды (от 0,1 до 1 мг)¹⁾ это количество довольно значительно и приближается даже к нижней границе дозировки хлора для сточных вод (от 3 до 30 мг/л).

Хлор находит также применение для дезинфекции рыбных трюмов, очень часто являющихся одним из главных источников заражения рыбы и снижения ее сортности.

Наиболее стойким и подходящим препаратом хлора, отвечающим всем требованиям пищевой промышленности, является капорит, стойкий и весьма чистый гипохлорит кальция, на 80—90% отвечающий формуле $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

Он хорошо растворим в воде и при растворении почти совсем не дает нерастворимого остатка, в то время как хлорная известь не растворяется целиком и образует объемистый осадок извести, и белильный раствор, приготовленный из нее, должен перед употреблением некоторое время отстаиваться. Указанные преимущества очень важны для рыбной промышленности с ее разбросанными промыслами. Стойкость капорита по сравнению с обыкновенной хлорной известью ясно видна из рис. 1.

Первоначально предполагалось, что однократное промывание рыбы раствором капорита (или другого какого-либо препарата) может заметно улучшить качество сохраняемой рыбы; опыты, однако, показали, что таким путем можно достигнуть только временного уменьшения количества поверхностной микрофлоры на рыбе; достиг-

¹⁾ Проф. Углов. Теория и практика хлорирования воды, 1930.

нуть удлинения срока хранения рыбы при таких условиях не удалось. После этого были произведены опыты по хранению рыбы, обернутой кусками ткани, ежедневно смачиваемыми раствором капорита. Это дало положительные результаты; затем перешли к более крупным опытам с капоритовым льдом, что принципиально повторяет предыдущий опыт с тем отличием, что в последнем случае совместно действуют с положительным эффектом низкие температуры и свежий ток активной воды от таяния льда. Многочисленные опыты

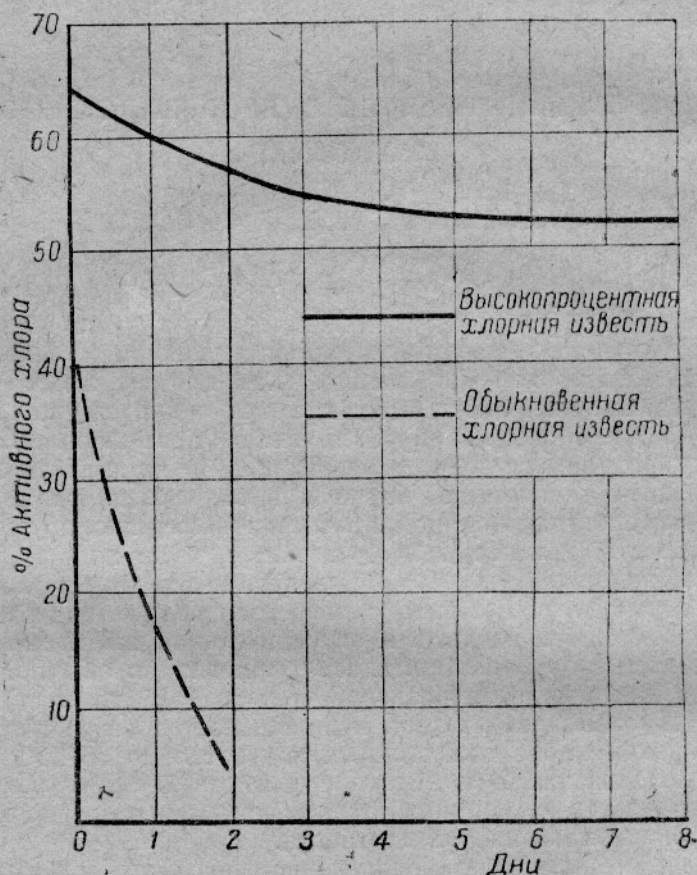


Рис. 1. Изменение активности хлорной извести под влиянием воздуха.

дали возможность найти оптимальную концентрацию капорита, которая не оказывает отрицательного влияния на органолептические свойства рыбы и вместе с тем дает тот дезинфицирующий эффект, который вполне достаточен для подавления жизнедеятельности микроорганизмов.

В целой серии опытов были испытаны различные концентрации капорита в антисептическом льду: 0,5; 0,2; 0,02, 0,01 и 0,007%. Органолептическая оценка рыбы, хранившейся при всех этих концентрациях гипохлорита кальция, дала следующую картину.

Хранение рыбы во льду с концентрациями капорита в 0,5 и 0,2% имеет следствием большее или меньшее разъедание кожи рыбы и появление заметного запаха хлора, а при концентрации в 0,5% — даже и его вкуса.

При концентрации в 0,02% разъедание кожи уже не заметно, однако запах хлора после трехдневного хранения ясно чувствуется.

При концентрации в 0,01% и ниже никаких изменений в рыбе от воздействия хлора уже не замечалось.

Мы считаем вполне возможным и правильным сделать пересчет процента капорита на процент активного хлора, исходя из литературных данных, что в капорите (германском) содержится 75% $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, хлор которого в момент разрушения гипохлорита целиком можно считать активным. Это и сделано в табл. 1.

Таблица 1

‰ капорита	‰ $\text{Ca}(\text{ClO})_2$	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$ на 1 л (в мг)	Cl на 1 л (в мг)	П Р И М Е Ч А Н И Е
0,5	0,375	3750	1450	Разъедание кожи, запах и вкус хлора
0,2	0,15	1500	580	Разъедание кожи, запах хлора
0,02	0,015	150	58	Запах хлора после трех дней
0,01	0,0075	75	29	Никаких изменений
0,007	0,00525	52,5	20,3	" "

Из этого следует, что при тех условиях, при которых проводился опыт, верхняя граница концентрации активного хлора в гипохлорите кальция лежит между 50 и 30 мг. При других условиях, например, при более низкой температуре (а следовательно, при более медленном таянии льда) граница эта, повидимому, может лежать несколько выше, так как в этом случае в единицу времени будет поступать на поверхность рыбы значительно меньшее количество хлорированной воды. Об этом говорит с очевидностью тот факт, что при периодическом смачивании обертывающих рыбу кусков ткани раствором капорита даже концентрация последнего в 0,1%, т. е. 290 мг активного хлора, не оказывает на рыбу никакого влияния. При незначительных количествах раствора, протекающего по коже рыбы, большая часть хлора успевает улетучиться.

Примерно аналогичные концентрации (125 мг/л активного хлора) мы встречаем и в английском антисептическом льду, приготовленном на препарате «Солюнол», содержащем гипохлорит натрия.

По данным Moran'a и Rique гипохлоритный лед обладает явными антисептическими свойствами при разведении 1:2000, что примерно соответствует концентрации активного хлора в 250 мг/л.

Тунг-Пай-Чен использовал в своих опытах растворы гипохлорита натрия, начиная с концентрации в 0,6 %, т. е. 6000 мг/л активного хлора, и кончая 0,02%, т. е. 200 мг/л хлора. Рыба погружалась в эти растворы на промежуток времени от 20 до 0,5 мин. Несмотря на то, что некоторые из указанных концентраций являются весьма значительными, результаты оказались очень непоказательными. Автор говорит, что все концентрации активного хлора ниже 0,2% не дают уменьшения количества бактерий в рыбе, что выдерживание рыбы в гипохлоритном растворе больше 5 мин. почти не дает эффекта, и количество бактерий как после 20-минутного выдерживания, так и 5-минутного остается почти одинаковым. Малая эффективность простого промывания рыбы в растворе с содержанием активного хлора в 6000 мг/л видна из сопоставления числа бактерий, найденных в 1 г рыбы после 7 дней хранения.

Рыба после промывки гипохлоритным раствором (6 г/л.) 18 млн.

Рыба после промывки чистой водой „ 52 млн.

Рыба, промытая в растворе с содержанием хлора в 2000 мг/л, дает в среднем даже большее число бактерий, чем в холостой пробе

(от 53 до 80 млн.). Возможно, что меньшие дозы хлора даже стимулируют рост микроорганизмов, оставшихся на рыбе после обработки ее указанным раствором. Обработка указанными концентрациями активного хлора лишь в малой степени действует на органолептические свойства рыбы, страдает, главным образом, окраска кожи некоторых рыб белого цвета, например, брюшная сторона палтуса уже при концентрации в 2000 мг/л приобретает желтый цвет, мускульная ткань желтеет на глубину в 0,2 мм; вкусовые качества рыбы даже при 6000 мг/л хлора не ухудшаются, и обработанную хлором рыбу нет возможности отличить от необработанной.

Антисептический лед, приготовленный указанными авторами, был испытан ими на предприятиях. Концентрации активного хлора колебались при этом от 920 до 200 мг/л. Хранение рыбы при той и другой концентрации сопровождалось изменением белого цвета брюшка палтуса в желтый; при 200 мг/л указанное изменение произошло на 8-е сутки. Запах рыбы, хранившейся в обыкновенном льду, сделался гнилостным, в антисептическом же ухудшение было менее заметным. Число бактерий соответственно было 40 млн. 400 тыс. и 1 млн. 151 тыс. в 1 г рыбы; индола в рыбе, хранившейся в обыкновенном льду, было в 12 раз больше, чем в антисептическом.

На основании своих опытов авторы высказывают предположение, что желтая окраска кожи и подкожных слоев зависит от образования хлоропротеиновых продуктов. К сожалению, они не останавливаются на вопросе, почему у таких рыб, как, например, корюшка, не имеет места пожелтение подкожной мускулатуры даже при очень значительных концентрациях хлора.

На основании вышеуказанного можно сделать следующие выводы:

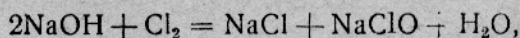
1. Концентрация хлора в воде для промывки рыбы или филе в количестве нескольких миллиграммов на литр может дать гарантию только стерильности применяемой воды.

2. Промывка рыбы даже весьма высокими концентрациями гипохлоритов (6000 мг/л) или других хлорных препаратов не дает удовлетворительных результатов, так как заметно не удлиняет сроков хранения свежей рыбы.

3. Применение антисептического льда с повышенным содержанием активного хлора может дать весьма эффективные результаты в смысле удлинения сроков хранения рыбы. Границы допустимых концентраций активного хлора характерны для каждого вида рыбы. Большое влияние имеют температурные условия хранения рыбы в антисептическом льду: чем быстрее тает лед, тем меньше, по видимому, должна быть концентрация активного хлора.

Для нахождения верхнего допустимого предела концентрации активного хлора мы поставили несколько серий опытов, причем как максимум концентрации нами были взяты дозы в 4—3 г активного хлора на литр. Эти цифры лежат, следовательно, между концентрациями в 6 и 2 г/л, применявшимися в вышеописанных опытах.

Прежде чем перейти к описанию нескольких таких типичных серий опытов, рассмотрим кратко применявшиеся нами методы работы. Хлор получался путем воздействия соляной кислотой на перманганат калия. Полученный при этом хлор после его промывания водой поступал по стеклянной трубке на дно большой бутылки, наполненной щелочным раствором. В результате реакции



а также некоторого избытка щелочи мы получали щелочный раствор гипохлорита и хлористого натрия.

В отдельных случаях вместо гипохлорита мы получали хлорную воду.

Полученный таким образом жидкий хлористый препарат с несколькими граммами активного хлора в нем мы или непосредственно употребляли в опытах, требовавших высоких концентраций хлора, или же для получения концентрации с несколькими десятками или сотыми грамма активного хлора разбавляли его водой.

Точное определение первоначальной и всех промежуточных (после разбавления) концентраций, а также концентраций активного хлора в растворе после обработки филе, делались исодометрическим методом.

Определение щелочи в растворах гипохлорита происходило путем титрования в присутствии фенолфталеина. При высоких концентрациях активного хлора наблюдались трудности в титровании, так как, по видимому, происходило разрушение фенолфталеина хлором.

Для определения предельных концентраций активного хлора был взят раствор гипохлорита с очень высоким содержанием активного хлора—4377 мг/л. В этот раствор опускались куски филе на 3 мин., после чего вновь определялось количество активного хлора в остающемся растворе. В течение опыта фиксировались все изменения, наступающие в филе вследствие обработки (цвет, консистенция, запах и т. д.), степень падения активности раствора и качественная реакция на активный хлор на поверхности филе после его хранения в течение известных отрезков времени. Кроме того, путем органолептических определений устанавливался предельный срок хранения каждого куска филе. Хранение происходило в стеклянных банках при комнатной температуре.

Филе № 1 (276 г) и филе № 2 (205 г) были погружены на указанное время в раствор с 4377 мг/л активного хлора. Поверхность филе оказалась очень сильно обожженной, нормальная окраска совершенно пропала, обнаженные части ткани (там, где подкожная или брюшная пленка отсутствуют) пожелтели. На поверхности осталось много активного хлора, имела место сильно положительная реакция с KJ как через час после обработки, так и по истечении 20 час. Консистенция ткани была очень жесткой, напоминающей поджаренную рыбу; отдельные филе сохраняли вертикальное положение в стеклянных банках, не сгибаясь от собственной тяжести.

Филе № 3 (263 г) и филе № 4 (212 г) опускались в раствор гипохлорита с 3714 мг/л активного хлора. Разрушительное действие хлора почти аналогично с № 1 и 2, лишь несколько ослабленное. По истечении 20 час. поверхность филе давала слабо положительную реакцию на хлор.

Филе № 5 (138 г) опускалось в раствор гипохлорита с 3109 мг/л активного хлора. Поверхность филе получалась еще сильно обожженной, давала непосредственно после обработки сильно положительную реакцию на хлор. Через 20 час. активный хлор на поверхности отсутствовал.

Филе № 6 (201 г) опускалось в раствор гипохлорита с 2900 мг/л активного хлора. Несмотря на ожог поверхности, филе приобретало более нормальный внешний вид. Реакция на хлор непосредственно после обработки попрежнему была сильно положительной. Консистенция ткани как у № 5, так и у № 6 была значительно менее жесткой; филе не в состоянии было сохранять в вертикальном положении свою форму; оно сгибалось от собственного веса.

Филе № 7 (194 г) опускалось в раствор гипохлорита с 2715 мг/л активного хлора. Оно не имело вида обожженного поджаренного куска. Подкожная пленка только в незначительной степени обес-

пвечивалась, на местах обнаженной ткани были заметны ожоги. Реакция на хлор после обработки была сильно положительной.

Филе № 8 (268 г) и филе № 9 (297 г) опускались в раствор гипохлорита с 2630 и 2470 мг/л активного хлора. Ожоги на обнаженных частях ткани были менее выражены по сравнению с обработанными вышесозначенными способами кусками филе, подкожная пленка несколько поблекла. Реакция на хлор положительная, запах рыбы совершенно отсутствовал, чувствовался один запах хлора.

Филе № 10 (193 г) опускалось в раствор гипохлорита с 2240 мг/л активного хлора. Окраска филе со стороны кожи (пленка) близко подходила к нормальной, со стороны обнаженной ткани влияние хлора было весьма заметным. Консистенция филе по направлению от № 7 до № 10 все больше и больше теряет свою жесткость и по-немногу приближается к нормальной. Куски в банках сгибаются под действием тяжести.

Образцы филе после обработки наряду с контрольными сохранялись в лаборатории при комнатной температуре. Несмотря на громадные концентрации активного хлора, которые не только совершенно разрушили поверхность нескольких образцов филе, но и остались в активном виде на объекте в течение 20 час. (№ 1, 2, 3 и 4), сроки хранения филе увеличились лишь в незначительной степени по сравнению с контрольными образцами; образцы № 1—7 испортились на 3-и сутки, № 9 и 10, аналогично двум контрольным образцам, испортились на 2-е сутки, № 8 занял промежуточное положение. Таким образом, только при наличии активного хлора на поверхности филе срок его хранения может увеличиться. Высокая температура хранения перечисленных образцов филе очень благоприятствовала бактериальным и энзиматическим процессам, что, конечно, затрудняло сравнение мало отличающихся друг от друга процессов.

Если для обработки филе растворами гипохлорита применяются концентрации активного хлора ниже 2000 мг/л, то воздействие последнего на поверхность филе становится значительно менее заметным, чем это было описано выше. В этом интервале концентраций более интенсивно сказывается первоначальное состояние ткани; при одной и той же концентрации активного хлора иногда может получиться различная органолептическая оценка.

Несколько образцов филе было обработано растворами гипохлорита, концентрации которых указаны в табл. 2.

Таблица 2

№ филе	До обработки активного хлора (в мг/л)	После обработки активного хлора (в мг/л)	№ филе	До обработки активного хлора (в мг/л)	После обработки активного хлора (в мг/л)
1	2150	1020	7	1480	1080
2	1020	720	8	1090	760
3	1460	900	9	760	566
4	900	670	10	566	500
5	2100	1710	11	0	0
6	1140	—	12	0	0

Все эти образцы после обработки были поджарены и продегустированы: цвет у всех образцов был нормальный; запах у большинства—так же; филе, обработанное более концентрированным раствором гипохлорита, было с оттенком постороннего запаха, заглушавшего специфический рыбный; обработанное филе потеряло (в сыром виде) свой блеск и стало бледнее необработанного; при более высоких концентрациях отдельные группы волокон ткани более резко отделялись из массы ткани, между ними находился свернувшийся

белок. Попутно с этим необходимо сказать, что при концентрациях активного хлора порядка 1000—2000 мг/л происходит очень интенсивное свертывание белков, попадающих с мускульной плазмой в раствор.

Вышесказанное подтверждается следующими данными:

Таблица 5

№ филе	Активный хлор (в мг/л)	Степень свертывания белка плазмы в растворе
1	2000	Очень много мути (хлопья)
2	1500	Мути немного меньше, чем в № 1
3	1000	Мути еще меньше
4	500	" совсем мало
5	200	" почти нет

Большие количества мускульной плазмы переходили в раствор при работе с дефростированным судаком, со свежим эти явления были менее заметны.

Для определения влияния хлора на вкусовые свойства рыбы дегустацию филе следует производить в вареном виде: в этом случае оценка филе по запаху и навару даст возможность более точно судить о качестве филе. Даем для сравнения дегустационную оценку филе в сыром виде.

А. Органолептическое определение качества филе в сыром виде

№ 1 (2040 мг/л). Внешний вид филе отклоняется от нормального благодаря матовости поверхности. Запах с заметным оттенком постороннего. Консистенция очень крепкая.

№ 2 (1500 мг/л). Внешний вид филе близок к № 1: матовая поверхность, оттенок хлора в запахе заметен, консистенция еще очень крепкая.

№ 3 (1000 мг/л). Внешний вид нормальный. В запахе легкий оттенок постороннего. Консистенция крепкая (больше нормы).

№ 4 (520 мг/л). Внешний вид и запах нормальные. Консистенция аналогична № 3.

№ 5 (200 мг/л). Внешний вид и запах совершенно нормальные. Консистенция нормальная.

№ 6 (0 мг/л). Все три признака нормальны.

Из дегустации видно, что при концентрациях активного хлора выше 1000 мг/л ожога на поверхности филе не имеется, однако филе теряет свою естественную красивую глянцевую поверхность, окраска же филе не изменяется. Даже и более слабые дозы активного хлора (больше 500 мг/л) являются причиной изменения запаха филе. Не менее чувствительной, чем запах, по отношению к хлору является консистенция филе: ее изменение заметно даже при 500 мг/л. Повидимому, это зависит исключительно от изменений в тонком слое поверхности ткани филе, создающих впечатление о жесткости консистенции. Следовательно, если судить по сырому филе, то пределом концентрации гипохлорита в растворе при промывке является 500 мг/л; для слабого филе эта цифра должна быть, конечно, ниже.

Б. Органолептическое определение качества филе в вареном виде

В вареном виде все шесть кусков как по внешнему виду, так и по запаху ничем не отличались друг от друга. Разница в консистенции сделалась меньше: куски филе по этому признаку распались на две

группы: № 1, 2, 3 с ненормальной консистенцией и № 4, 5 и 6 с консистенцией нормальной. Следовательно, здесь концентрация в 500 мг/л стоит на рубеже допустимости. В отношении вкуса наблюдается следующая картина:

№ 1 — сухое жесткое мясо с привкусом горечи, легкий посторонний привкус (вяжущий).

№ 2 и 3 — аналогично № 1, но без привкуса горечи.

№ 4 — суховатое мясо, чувствуется начало потери естественного вкуса.

№ 5 и 6 — нормальный вкус.

Судя по бульону, концентрации в 500 и 200 мг/л подходят к норме.

Филе, обработанные аналогичными концентрациями хлора, хранились в холодном шкафу при температуре от 0 до -1° . Сроки хранения до порчи были:

№ 1 и 2 — 2000 мг/л 8 дней	№ 7 и 8 — 500 мг/л 7 дней
№ 3 и 4 — 1500 " " "	№ 9 и 10 — 200 " " "
№ 5 и 6 — 1000 " " "	№ 11 и 12 — 0 " " "

Как видно, даже при низких температурах консервирующее действие хлора настолько незначительно, что оно не может заметно изменить сроки хранения филе; это видно по номерам от 7 до 10, т. е. по тем концентрациям, которые возможно практически применять по органолептическим соображениям. Даже те концентрации хлора, которые действуют в той или иной степени в сторону ухудшения филе, удлиняют срок хранения всего только на 1 день. При этом необходимо отметить, что даже это удлинение срока хранения не всегда наступает.

Исходя из этого, необходимо констатировать, что хлор не может считаться активным фактором, удлиняющим сроки хранения промытой им рыбы или филе; основная цель применения хлора заключается в стерилизации воды, являющейся на ряде промыслов основным источником заражения рыбы, и в производстве антисептического льда, дающего возможность удлинить срок хранения сырка и увеличить район сбыта охлажденного продукта.

SUMMARY

The best way of applying antiseptics during the time of storage is to pack the fish in antiseptic ice (e. g. with calcium hypochlorite). The gradual thawing of the ice during the storage of the fish guarantees a continuous action of the antiseptics upon the microbes on the surface of the stored fish and, consequently, destroys the microbes. A concentration of chlorine of 0.07 per cent is most favourable for this purpose.