

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ФЕНОЛОВ КОПЧЕНОЙ РЫБЫ

Канд. техн. наук А. И. ЮДИЦКАЯ, мл. науч. сотр. Т. М. ЛЕБЕДЕВА

В последние годы применяют ряд новых способов копчения пищевых продуктов и, в частности, электрокопчение, а также мокрое и комбинированное копчение рыбы. При этом качество рыбы, выкопченной новыми способами, не всегда идентично качеству рыботороваров обычного копчения, привычных для потребителя. В связи с этим большую важность приобретает вопрос изыскания объективных методов оценки качества копченой рыбы. При этом одинаково необходимы как упрощенные быстрые методы анализа для целей производственного контроля, так и методы, которые можно применять в исследовательской работе.

Определение содержания бромлирующихся веществ в копченой рыбе, применяемое до сих пор при проведении исследовательских работ, как известно [3, 9, 13, 14], не всегда дает результаты, совпадающие с оценкой качества копченой рыбы по ее органолептическим признакам (цвет, запах, вкус). По нашим наблюдениям, содержание бромлирующихся веществ в рыбе, выкопченной различными способами, может значительно колебаться и, кроме того, бромлирующиеся вещества могут содержаться в исходном сырье, т. е. в свежей или мороженой рыбе.

Еще менее надежным показателем является содержание в копченой рыбе летучих органических кислот, поскольку до копчения в рыбе содержится довольно значительное количество этих веществ, быстро увеличивающееся по мере ее хранения.

Настоящая работа была предпринята с целью изыскать новый метод объективной характеристики качества копченой рыбы. При этом прежде всего стояла задача выяснить качественный состав веществ, диффундирующих в рыбу из дыма в процессе копчения и, в первую очередь, фенолов, поскольку связь их с органолептическими свойствами копченого продукта установлена.

Основываясь на классических методах анализа органических веществ [1, 7, 10], мы наметили теоретически возможные схемы выделения фенолов из копченой рыбы и их дальнейшего разделения, которые проверили рядом специальных опытов, и уточнили метод анализа применительно к особенностям исследования изучаемых нами объектов (копченой рыбы).

В результате большого количества опытов были разработаны следующие два метода выделения фенолов из копченой рыбы; выделение общей смеси фенолов и выделение отдельно летучих и нелетучих фенолов.

Выделение общей смеси фенолов из копченой рыбы. 100 г измельченной рыбы (мясо вместе с кожей, только мясо или кожа) помещают в банку с притертой пробкой емкостью 1 л, приливают 200 мл дистиллированной воды, добавляют 20 г хлористого натрия¹ и 50 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, перемешивают и оставляют стоять 1 ч.

Затем приливают 100 мл серного эфира и периодически взбалтывают смесь в течение часа. Эфирную вытяжку сливают через марлю в делительную воронку емкостью 1 л и повторяют экстракцию рыбной массы эфиром еще 2 раза. После этого делают пробу на полноту выделения фенолов, для чего берут 1 мл жидкой части остатка, добавляют к нему 0,5 мл фосфатного буферного раствора (рН 9,2) и несколько капель раствора реактива Джигбса (в присутствии фенолов появляется синее окрашивание).

При положительной реакции проводят еще одну экстракцию рыбной массы 50 мл эфира. Все эфирные вытяжки соединяют вместе и отстаивают в делительной воронке в течение часа, после чего осторожно сливают нижний водно-белковый слой.

К эфирной вытяжке приливают 25 мл 5%-ной соляной кислоты, энергично взбалтывают смесь и затем оставляют в покое в течение 15 мин. Отделившийся солянокислый раствор, содержащий остатки белковых частиц, сливают. Очищенный

¹ Добавление хлористого натрия способствует коагуляции белков и более полному извлечению фенолов.

эфирную вытяжку переносят в колбу и отгоняют избыток эфира (на водяной бане) с расчетом получить около 50 мл концентрированного экстракта. Затем вытяжку переводят в делительную воронку на 250 мл, споласкивая колбу 2—3 раза небольшим количеством (несколько мл) эфира, добавляют 30 мл 5%-ного раствора едкого натра и энергично встряхивают (50 раз).

После полного разделения слоев и осветления эфирного слоя нижний щелочной раствор фенолов сливают в колбу с притертой пробкой (250 мл) и повторяют обработку эфирного раствора щелочью еще 2 раза, соединяя вместе все порции щелочных растворов.

К щелочному раствору в колбе по каплям приливают 10%-ный раствор соляной кислоты до кислой реакции (по лакмусу), охлаждают жидкость (при нейтрализации происходит разогревание) до комнатной температуры (15—18°С) и переносят в делительную воронку емкостью 250 мл, споласкивая колбу 2 мл 10%-ной соляной кислоты. Приливают в воронку 30 мл эфира, встряхивают содержимое (50 раз) и после отстаивания сливают водный слой в другую делительную воронку (емкостью 250 мл), а эфирный слой количественно переносят в колбу с притертой пробкой (емкостью 250 мл). Экстрагируют водный раствор эфиром еще 2 раза и проверяют на полноту выделения фенолов.

К эфирной вытяжке добавляют безводный сернистый натрий (5 г на 100 мл) и оставляют на ночь для обезвоживания. Затем фильтруют вытяжку через бумажный фильтр, промывают фильтр 2 мл эфира и отгоняют из вытяжки эфир на водяной бане до получения остатка около 5 мл. Остаток количественно переносят в тарированную колбочку (10—15 мл) с притертой пробкой и быстро продуванием испаряют из него эфир. Далее взвешивают полученную смесь фенолов и хранят ее до анализа в темноте при температуре минус 4—5°С.

Выделение разделяемо летучих и нелетучих фенолов из копченой рыбы. 50 г измельченной рыбы (мясо вместе с кожей, только мясо или кожа) помещают в круглодонную колбу (емкостью 0,5 л), приливают 5 мл 10%-ной серной кислоты и 75 мл дистиллированной воды и перемешивают. Затем производят отгонку с водяным паром (при нагревании колбы на солевой бане) в течение 50—60 мин; дистиллят собирают в колбу на 100 мл.

Остаток после дистилляции переносят в круглодонную колбу емкостью 1 л, а в освободившуюся отгонную колбу помещают вторую порцию рыбы (50 г), которую обрабатывают так же как первую порцию. Остаток после второй дистилляции присоединяют к первому остатку. Обе порции дистиллята переносят в делительную воронку емкостью 1 л, добавляют 20 г хлористого натрия и 50 мл 10%-ной соляной кислоты, перемешивают встряхиванием, добавляют 75 мл эфира и снова встряхивают (50 раз). После отстаивания в течение 15 мин сливают водный слой в другую воронку и повторяют экстракцию его эфиром еще 2 раза, после чего проверяют на полноту извлечения фенолов (см. Первый метод).

Эфирные вытяжки соединяют, промывают 25 мл 10%-ной соляной кислоты при встряхивании (50 раз), отстаивают в течение 15 мин и затем сливают солянокислый раствор. Далее эфирную вытяжку концентрируют, экстрагируют 5%-ным раствором едкого натра и обрабатывают далее так же, как при выделении фенолов по первому методу. В результате получают смесь летучих фенолов, т. е. перегоняющихся с водяным паром.

Остаток после отгона летучих фенолов, собранный в круглодонную колбу емкостью 1 л, подщелачивают 10%-ным раствором едкого натра (до щелочной реакции на лакмус) и подвергают перегонке с паром на солевой бане до получения 200 мл дистиллята; дистиллят не используют, так как в нем содержатся только летучие основания. После этого содержимое колбы количественно переносят в банку с притертой пробкой емкостью 2 л, добавляют 20 г хлористого натрия и 50 мл 10%-ной соляной кислоты, хорошо перемешивают смесь и оставляют стоять 30 мин при периодическом перемешивании. Затем производят трехкратную экстракцию фенолов из жидкости серным эфиром (порциями по 75 мл) и дальнейшую обработку эфирных вытяжек производят как описано в первом методе выделения фенолов из рыбы. В результате получают смесь нелетучих, т. е. неперегоняющихся с паром фенолов.

Продолжительность процесса выделения фенолов из рыбы описанными способами около 20 ч.

Пользуясь разработанными методами, мы выделяли фенолы из ряда образцов копченой рыбы (различных способов копчения), а также из мороженой и соленой рыбы, используемой для копчения.

Пробы рыбы для исследования брали только от продукции 1 сорта в количестве 3—5 кг. Часть проб копченой рыбы подвергали первичной обработке (измельчение и смешивание с соляной кислотой и хлористым натрием) тотчас после копчения, а часть обрабатывали на вторые сутки после копчения. Были исследованы следующие образцы рыбы:

- 1) треска мороженная — получена на холодильнике Мосрыбокомбината;
- 2) салака мороженная — получена на холодильнике Киевского рыбокомбината;
- 3) ставрида мороженная — получена на холодильнике Киевского рыбокомбината;
- 4) лещ мороженный — получен на холодильнике Мосрыбокомбината;

5) сельдь атлантическая соленая, отмоченная — получена в копильном цехе Мосрыбокомбината;

6) треска обычного горячего копчения (в камерной печи) — получена на Мосрыбокомбинате;

7) салака обычного горячего копчения (в камерной печи с дровяным костром) — получена на Ленинградском консервном заводе «Пищевик»;

8) лещ обычного холодного копчения — получен на Мосрыбокомбинате;

9) салака горячего электрокопчения — получена на Киевском рыбокомбинате. Режим обработки рыбы: подсоленную для вкуса рыбу подсушивали 10—12 мин инфракрасными лампами, затем подвергали копчению в поле тока напряжением 55—60 кВ в течение 4—5 мин (дым получали при сжигании сосновых опилок в полочном дымогенераторе), после чего проваривали инфракрасными лучами 15—20 мин и охлаждали (10—15 мин);

10) мелкая ставрида горячего электрокопчения — получена на Киевском рыбокомбинате. Режим обработки такой же, как у предыдущего образца (салаки электрокопчения);

11) сельдь атлантическая полухолодного электрокопчения — получена на Киевском рыбокомбинате. Режим обработки рыбы: отмоченную сельдь подсушивали при помощи инфракрасных ламп в течение 10 мин, затем коптили 10 мин в поле тока напряжением 55—60 кВ при температуре дыма 35—38°С, после чего подвяливали 12 ч на воздухе при температуре 25—30°С;

12) сельдь атлантическая комбинированного копчения — получена на Мосрыбокомбинате. Режим обработки рыбы: отмоченную сельдь погружали на 1—2 сек в копильный препарат завода «Вахтан», после чего коптили как обычно дымом в течение 20 ч.

При исследовании мороженой и соленой рыбы во всех случаях было выделено значительное и сильно колеблющееся количество смесей веществ, в которых, как показал дальнейший качественный анализ, не содержалось фенолов. Очевидно эти вещества входят как примеси и в смеси фенолов, выделяемые из копченой рыбы.

У мороженой салаки (при анализе по второму методу) количество выделенных летучих веществ составило от 5,0 до 35,5 мг% на сухое вещество, а у охлажденной салаки от 10,3 до 15,7 мг%; количество нелетучих веществ составляло соответственно 114,9—1248,7 и 18,8—1781,8 мг% на сухое вещество. У мороженой трески содержание летучих веществ колебалось от 18,5 до 63,5 мг% и нелетучих — от 62,6 до 70,7 мг%. В отмоченной соленой сельди было найдено 48,6 мг% летучих и 79,6 мг% нелетучих веществ.

Смеси веществ, выделенные из мороженой и соленой рыбы, представляли собой светло-коричневую мазеобразную массу с кристаллическими включениями и имели резкий специфический запах, непохожий на запах копчености. Смеси летучих веществ обычно были более светлого цвета; смеси нелетучих веществ иногда были жидкими. Химическая природа веществ, входящих в эти смеси пока неизвестна, но можно полагать, что это вещества липидного происхождения.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие смеси фенолов, выделенные из рыбы различных способов копчения. Из представленных данных видно, что количество смесей фенолов, выделенных из рыбы, в разных случаях колебалось, причем колебания не имели какой-либо закономерности.

Чтобы проверить разработанную методику выделения фенолов из рыбы проделали следующий модельный опыт. К 400 г фарша из мяса (с кожей) мороженой трески добавляли по 5 мг чистых гваякола, фенола (карболовой кислоты), трикрезола и метилгваякола с расчетом получить концентрацию фенолов в фарше 5 мг%. Хорошо перемешанную смесь выдерживали трое суток при минус 4—5°С и затем анализировали по второму методу. При этом, сделав три параллельных определения, получили в разных случаях от 19,7 до 216,0 мг% смеси летучих веществ и от 20,0 до 200,0 мг% смеси нелетучих веществ (на влажное вещество). Таким образом, количество выделенных из фарша летучих и нелетучих веществ оказалось намного больше количества фенолов, добавленных в фарш. В то же время качественный анализ выделенных смесей обнаружил наличие в них всех добавленных в фарш фенолов. Отсюда может быть сделан вывод о том, что присутствующие в смеси примеси не мешают обнаружению фенолов.

При органолептической характеристике смесей фенолов, выделенных из копченой рыбы, во всех случаях у них отмечался запах копчености (табл. 1). Фракция летучих веществ была светло-коричневого цвета, мазеобразной консистенции и легко возгонялась. Нелетучие вещества были темно-коричневого цвета, мазеобразные или жидкие, возгонялись и имели более резко выраженный запах копчености, чем летучие вещества.

В фракции летучих веществ, выделенной из мелкой рыбы горячего электрокопчения и сельди комбинированного копчения, содержались кристаллы; в нелетучей фракции кристаллов иногда не было.

Для качественного анализа смесей фенолов, выделенных из копченой рыбы, мы выбрали метод одномерной нисходящей распределительной хроматографии на бумаге, описанный в литературе [2, 4, 5, 6, 11, 12] и апробированный во ВНИИМП [1]. По принятому методу исследуемую смесь фенолов соединяют с диазосульфокисло-

Образцы рыбы	Количество параллельных анализов	Среднее содержание бромлирующих веществ в рыбе в мг % на сухое вещество ¹	Количество смесей фенолов, выделенных из рыбы (в мг % на сухое вещество)		Органолептическая характеристика смесей фенолов	
			летучие	нелетучие	летучие	нелетучие
Треска горячего копчения	5	2,7	6,9—93,2	11,0—94,4	Светло-коричневая вязкая масса, возгоняющаяся, со специфическим запахом копчености	Мазобразная возгоняющаяся масса, со специфическим запахом и запахом копчености
Салака:						
обычного горячего копчения	9	12,0	6,9—65,1	82,6—410,7	То же, но в летучих ощущается довольно сильный запах копчености	
горячего электрокопчения	9	2,6	3,3—50,6	34,2—1632,1	Светло-коричневая мажеобразная с кристаллами масса, слегка возгоняющаяся, сильный запах копчености, также посторонний запах	Темно-коричневая мажеобразная масса, запах копчености и окислившегося жира. Сильно возгоняется
Лещ холодного копчения	2	6,5	15,3—22,9	37,3—94,0	То же	То же
Сельдь комбинированного копчения:						
а) после погружения в коптильный аппарат	3	5,37	8,3—14,3	7,6—149,8	Желтоватые кристаллы с резким специфическим запахом, легкий запах копчености, сильно возгоняются	Коричневая мажеобразная масса, возгоняющаяся, запах копчености и окислившегося жира
б) после докапчивания дымом в течение 20 ч	5	6,1	6,2—96,2	14,8—1579,8	Мажеобразная или кристаллическая коричневая масса со специфическим запахом и небольшим запахом копчености	Мажеобразная с кристаллами темно-коричневая масса, возгоняющаяся. Легкий запах копчености и окислившегося жира

¹ Бромлирующиеся вещества в рыбе определяли ускоренным методом, описанным в книге А. А. Лазаревского „Технохимический контроль в рыбообрабатывающей промышленности“, Пищепромиздат, 1955.

той для получения смесей натриевых солей фенилазокрасителей, которые наносят на подготовленную определенным способом бумагу и проявляют при помощи метилэтилкетона. При прохождении проявителя по бумаге отдельные азокрасители перемещаются на различные расстояния, образуя специфически окрашенные пятна.

В результате обработки метода была установлена следующая техника анализа смесей фенола.

Специальную хроматографическую бумагу марки «Б» (быстрая) Ленинградской бумажной фабрики № 2 нарезают на полоски шириной 16,5 и длиной 46 см. Полоски смачивают 4%-ным раствором карбоната натрия, высушивают в подвешенном состоянии и затем размечают как показано на рис. 1. На линии $a-b$ намечают несколько

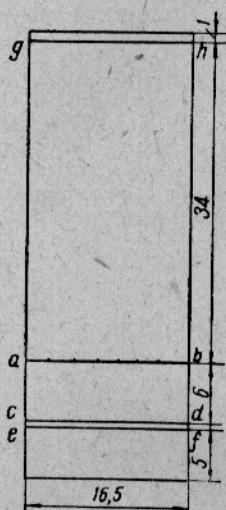


Рис. 1. Разметка полоски бумаги для хроматографирования.

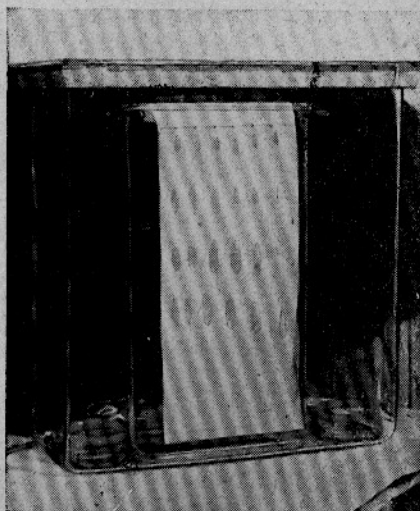


Рис. 2. Камера для проявления хроматограмм.

точек по числу испытуемых в опыте смесей фенолов. Для удобства нанесения смесей фенолов полоску бумаги зажимают в специальной рамке.

Смеси фенолов, выделенные из копченой рыбы, для перевода в фенилазокрасители растворяют в 0,25—1 мл эфира и смешивают с 0,25—1 мл свежеприготовленного 0,5—1%-ного раствора диазосульфокислоты в 5%-ном едком натре. Полученную смесь фенилазокрасителей тотчас наносят на стартовую линию $a-b$, подготовленной полоски хроматографической бумаги при помощи автоматической ультрамикропипетки.

Количество эфира для растворения смеси фенолов и концентрацию диазосульфокислоты подбирают в зависимости от количества полученной смеси фенолов и содержания в ней примесей. При этом следует учитывать, что на хроматографическую бумагу надо наносить испытуемую смесь в таком количестве, чтобы содержание отдельных фенолов в ней было не менее 5 μ . Необходимые уточнения производят опытным путем.

После нанесения смесей фенилазокрасителей бумагу вынимают из рамки, загибают по линии cd и обрезают часть ее по линии ef . Верхний конец бумаги закладывают в специальную лодочку, закрепляют предметными стеклами и подвешивают в герметически закрывающейся камере (рис. 2), на дне которой устанавливают открытые бюксы с водой, насыщенной метилэтилкетон. Бумагу выдерживают в камере для насыщения парами воды и метилэтилкетона в течение 1,5 ч.

По окончании насыщения бумаги открывают камеру и заливают в лодочку метилэтилкетон, насыщенный водой, после чего крышку камеры снова закрывают и оставляют бумагу в камере для проявления хроматограммы. Проявление считают оконченным, когда передний край проявителя, перемещающегося вниз по бумаге, достигнет черты $g-h$ (см. рис. 1). Обычно проявление продолжается 1—1,5 ч при температуре 12—25° С. Проявленную хроматограмму быстро вынимают и подвешивают для просушки на воздухе.

Насыщение воды метилэтилкетон и последнего водой производят следующим образом: смесь метилэтилкетона и воды (1:1) встряхивают в течение нескольких минут в делительной воронке и затем разделяют слои. Полученный при этом нижний слой воды, насыщенный метилэтилкетон, используют для насыщения бумаги, а верхний слой метилэтилкетона, насыщенного водой, — для проявления хроматограммы.

На высохшей хроматограмме карандашом очерчивают контуры пятен, соответствующие отдельным компонентам испытуемой смеси, после чего измеряют расстояние от точки нанесения испытуемой смеси на бумагу (линия $a-b$) до переднего края каждого пятна (a). Затем для каждого пятна рассчитывают коэффициент подвижности (R_f), представляющий отношение расстояния переднего края пятна от точки нанесения смеси (a) к фронту продвижения проявителя (b), т. е. к расстоянию от переднего края проявителя до линии нанесения смеси:

$$R_f = \frac{a}{b}$$

Полученные значения R_f для каждого из компонентов испытуемой смеси сравнивают с коэффициентами подвижности чистых фенолов (свидетелей), хроматографирование которых производят параллельно с анализом испытуемых смесей. Хроматографирование свидетелей можно осуществлять на той же полоске бумаги, на которую наносят испытуемую смесь.

Поскольку величина R_f отдельных фенолов колеблется в зависимости от температуры, времени проявления хроматограммы и качества (плотности) бумаги, этот показатель, так же как и специфическая окраска пятен, не всегда бывает достаточным для идентификации фенолов. Так как мы во всех случаях отмечали постоянство относительного расположения отдельных пятен на хроматограмме, то вычисляли также дополнительно подвижность R'_f , которую рассчитывали по уравнению:

$$R'_f = \frac{a}{c}$$

где: a — продвижение данного фенола от линии нанесения в см;

c — продвижение гваякола от линии нанесения в см.

Гваякол был выбран в качестве эталона ввиду его постоянного наличия в испытуемых смесях, отчетливости окраски и малой подвижности.

Хроматограммы чистых фенолов показали, что пятна, получаемые на бумаге, достаточно четко различаются по окраске и фронту продвижения от исходной точки (табл. 2).

Таблица 2

Фенол	Средние хроматографические характеристики фенолов					
	окраска фенолазо-производного	R_f чистого фенола	в смесях чистых фенолов		в смесях, выделенных из копченой рыбы	
			R_f	R'_f	R_f	R'_f
Гваякол	Оранжево-розовая . . .	0,15	0,17	1,0	0,12	1,0
Фенол (карболовая кислота)	Лимонно-желтая . . .	0,25	0,31	2,0	0,24	1,6
<i>m</i> -Крезол	Охристая . . .	0,41	0,39	2,5	0,36	2,7
<i>o</i> -Крезол	. . .	0,43	0,44	2,8		
<i>p</i> -Крезол	Розовато-желтая . . .	0,82	0,53	3,0	0,68	4,3
Метилловые эфиры пирогаллола	Малиновая . . .	0,10	—	—	0,06	0,4
Фенол-х	Желтая . . .	—	—	—	0,05	0,3
Фенол-у	Розовая . . .	—	—	—	0,28	1,8
Пирокатехин	Красно-коричневая . . .	0,0	—	—	0,0	0,0

Только два фенола (*o*-крезол и *m*-крезол) имеют примерно одинаковую окраску фенолазопроизводных при почти совпадающей их подвижности. Поэтому при идентификации фенолов эти крезолы приходилось обычно объединять и считать совместно присутствующими.

При хроматографировании смесей чистых фенолов значения коэффициентов подвижности для фенолов получились несколько иными, чем при исследовании каждого фенола в отдельности (табл. 2). Поэтому не было неожиданным отклонение в величинах коэффициентов подвижностей фенолов, полученное при исследовании смесей, выделенных из копченой рыбы.

Хроматографирование большого количества проб смесей фенолов, выделенных из копченой рыбы, показало, что результаты анализа в некоторой степени зависят от количества посторонних примесей в смеси. Как правило, на хроматограммах пятна проявлялись более резко, когда количество выделенной из рыбы смеси фенолов было относительно небольшим, т. е. при меньшем содержании примесей. Поэтому при анализе каждого образца копченой рыбы для выделения фенолов следует брать не менее двух проб, а каждую выделенную смесь фенолов хроматографировать не менее 2 раз.

При хроматографировании смесей фенолов, выделенных из фарша рыбы при проведении описанного выше модельного опыта, были обнаружены все добавленные в фарш чистые фенолы (рис. 3). При этом отмечалось хорошее совпадение результатов анализа всех трех проб смесей, параллельно выделенных из фарша.

Таким образом, модельный опыт показал правильность как разработанного нами метода выделения смесей фенолов из рыбы, так и применимость выбранного метода качественного анализа к исследованию смесей, выделяемых из копченой рыбы.

Так как на хроматограммах наблюдалась различная интенсивность окраски пятен фенолазокрасителей для разных образцов исследуемой рыбы, мы связали это явление с различной концентрацией фенолов в рыбе и разработали метод визуальной оценки интенсивности пятен на хроматограмме.

Для обозначения наличия следов фенола в испытуемой смеси был принят балл 1, для слабой окраски — 2, средней — 3 и сильной — 4. Отсутствие пятна (т. е. фенола) обозначали через 0.

В табл. 3 представлены результаты анализа ряда образцов рыбы, выкопченной различными способами, с балльной оценкой содержания в них отдельных фенолов по интенсивности окраски пятен на хроматограммах. При хроматографическом исследовании смесей веществ, выделенных из мороженой и соленой рыбы, свободных фенолов в них не обнаружено, что согласуется с отмеченным отсутствием запаха копчености у этих смесей.

По данным наших наблюдений, основанных на большом количестве опытов, в мелкой рыбе обычного горячего копчения содержится наибольшее количество различных фенолов. Так, в ней были обнаружены (см. табл. 3): гваякол, фенол (карболовая кислота), мета-, орто- и пара-крезолы, неидентифицированные фенолы — x и y , а также ряд метиловых эфиров пирогаллола. Эти эфиры проявляются на хроматограмме в виде одного ярко-малинового пятна, так как подвижность и окраска их фенолазопроизводных одинакова. Кроме того, в салаке горячего копчения были обнаружены следы пирокатехина, но так как в большинстве проб этого фенола не было, мы не включили его в табл. 3.

Большее количество фенолов в салаке горячего копчения по сравнению с треской горячего копчения объясняется, вероятно, большей ее удельной поверхностью. Хроматограммы смесей фенолов, выделенных из копченых салаки и трески, представлены на рис. 4, 5 и 7.

Сравнение состава смесей фенолов, полученных из салаки обычного горячего копчения (рис. 4) и салаки электрокопчения (рис. 6), показывает, что во втором продукте содержится меньшее число фенолов. Кроме того, судя по интенсивности пятен (см. табл. 3, рис. 6), в салаке электрокопчения содержится больше гваякола и значительно меньше m - и o -крезолов, а также метиловых эфиров пирогаллола.

Состав смесей фенолов, полученных из ставриды и салаки горячего электрокопчения, полностью совпал и, что особенно интересно, полностью совпадала интенсивность окраски пятен на хроматограммах. Это обстоятельство подтверждает правильность применения нами способа балльной оценки и доказывает возможность использования ее для сравнения различных образцов копченой рыбы.

Из рыб холодного копчения был исследован только один образец леща, в котором были обнаружены только гваякол, фенол m -, o - и p -крезолы.

В сельди полухолодного электрокопчения были обнаружены гваякол, фенол, m - и o -крезолы и метиловые эфиры пирогаллола.

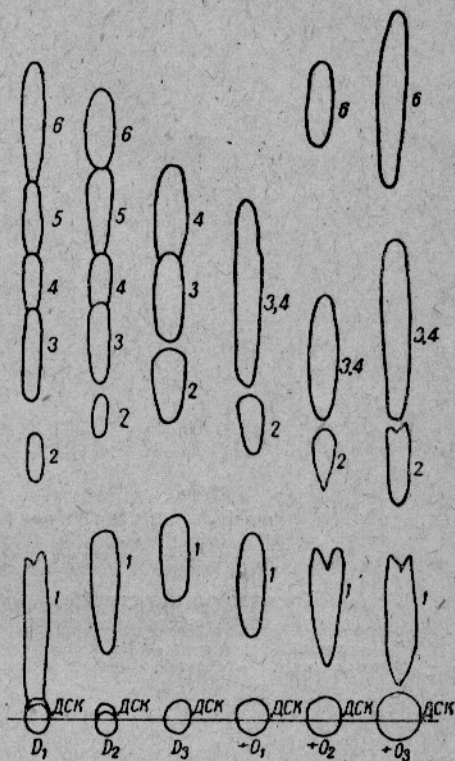


Рис. 3. Хроматограмма смесей фенолов, выделенных из рыбы в модельном опыте (фарш из мяса мороженой трески с добавлением пяти чистых фенолов).

Здесь и далее:

D — смесь летучих фенолов, O — смесь нелетучих фенолов, DCK — коричневый, избыток диазосульфокислоты; 1 — оранжево-розовый, гваякол; 2 — лимонно-желтый, фенол (карболовая кислота); 3 — охристый, m -крезол; 4 — охристый, o -крезол; 5 — винно-красный, метилгваякол; 6 — розово-желтый, p -крезол. Показаны результаты трех параллельных определений.

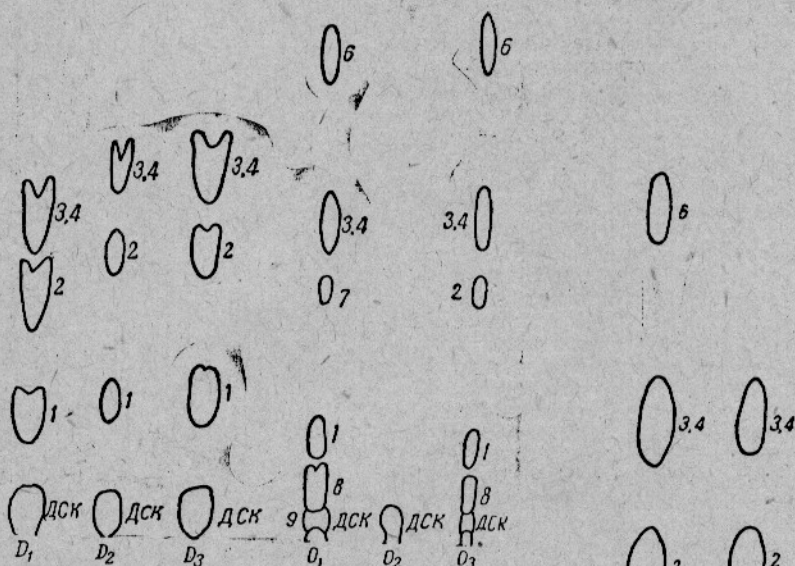


Рис. 4. Хроматограмма смесей фенолов, выделенных из салаки обычного горячего копчения:

7 — розовый, фенол-у; 8 — малиновые, метиловые эфиры пирогаллола; 9 — желтый, фенол-х (обозначения 1-6 см. рис. 3).

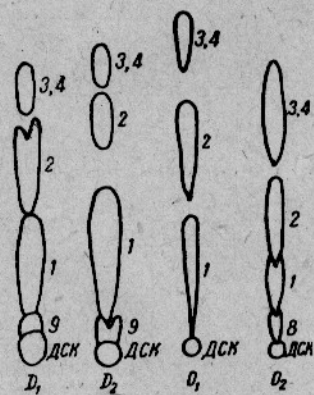


Рис. 6. Хроматограмма смесей фенолов, выделенных из салаки горячего электрокопчения (обозначения см. в подписи к рис. 3, 4, и 5).

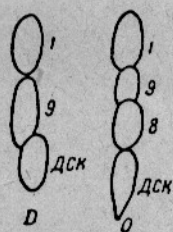


Рис. 5. Хроматограмма смеси фенолов, выделенной из трески обычного горячего копчения.

(Сбозначения см. рис. 3 и 4).

Вид рыбы	Балльная оценка интенсивности пятен фенолазо-производных на хроматограммах смесей фенолов, выделенных из копченой рыбы						
	гвая-кол	фенол	м- и о-крезолы	п-крезол	метиловые эфиры пирогаллола	фенол-х	фенол-у
Треска обычного горячего копчения . .	2,7	2,8	1,2	—	2,2	0,7	—
Салака обычного горячего копчения . .	2,0	1,0	2,2	0,6	1,5	0,6	0,4
То же, после хранения в течение 1 месяца при —15°С	1,0	0,7	1,1	1,1	2,7	1,6	1,1
Салака горячего электрокопчения	2,7	1,4	0,9	—	0,8	0,6	—
Ставрида горячего электрокопчения . .	3,0	1,5	0,7	—	0,6	0,5	—
Лещ обычного холодного копчения . . .	2,7	3,3	2,0	0,3	—	—	—
Сельдь:							
полухолодного электрокопчения . . .	3,0	2,0	1,5	—	1,0	—	—
комбинированного копчения:							
а) после погружения в коптиль-ный препарат	3,0	2,0	1,8	—	—	—	—
б) после докапчивания дымом в течение 20 ч	2,2	1,9	1,8	0,3	—	1,5	—

Интересно, что в сельди комбинированного копчения после операции погружения рыбы в коптильный препарат были обнаружены только 4 фенола: гваякол, фенол, м- и о-крезолы, а после докапчивания дымом добавились еще два — п-крезол и фенол-х.

ВЫВОДЫ

1. Предлагаемый новый метод исследования копченой рыбы позволяет выяснить состав фенолов, проникающих в рыбу при разных способах и режимах копчения. На основании получаемых этим методом данных в дальнейшем можно будет установить, какие фенолы имеют решающее значение в образовании у рыбы вкуса и запаха копчености, а также разработать объективный метод контроля качества копченой рыбы.

2. Полученные к настоящему времени данные исследования рыбы обычного, электрического и комбинированного копчения показывают, что способ копчения существенно влияет на фенольный состав копченой рыбы.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бауер К. Анализ органических соединений. Изд-во ИЛ, 1953.
2. Блок Р. и др. Хроматография на бумаге. Изд-во ИЛ, 1954.
3. Курко В. И., Кельман Л. Ф. и Перова П. В. Новое в копчении мясных продуктов. Сб. ЦИНТИ. № 3. Пищепромиздат, 1959.
4. Линстед Р. и др. Современные методы исследования органической химии. Изд-во ИЛ, 1959.
5. Панасюк В. Г. Исследование фенолов, получаемых при термическом разложении гидролизного лигнина. «Журнал прикладной химии», 1957, № 7.
6. Шледе Д. Разделение простых фенолов хроматографией на бумаге. Реферативный журнал «Химия и химическая технология», 1956, № 1.
7. Шрайнер Р. и Фьюсон Р. Систематический качественный анализ органических соединений. Изд-во ИЛ, 1950.
8. Юдицкая А. И., Лебедева Т. М. и Воскресенский Н. А. Электрокопчение рыбы. Информационный сборник ВНИРО. № 4. Изд. журнала «Рыбное хозяйство», 1959.
9. Юдицкая А. И. Новые английские работы в области электрокопчения. Изд. ГОСИНТИ, 1959.
10. Braus H., Middleton F. M., Ruchhöft C. C. Systematic Analysis of Organic Industrial Wastes. Analytical Chemistry. V. 24, 1952, N 12.
11. Freeman J. H. Separation and Identification of Polymethylol Phenols by Paper Chromatography. Analytical Chemistry, V. 24, 1952, N 6.

12. Hosfeld R. L. Paper Partition Chromatography of Simple Phenols. Journal of American Chemical Society, V. 73, 1951.
 13. Pettet A. E., Lane P. L. A Study of the Chemical Composition of Wood Smoke. Journal of the Society of Chemical Industry, V. 59, 1940, N. 6.
 14. Shewan J. M. Some of Principles Involved in the Smoke-Curing of Fish. Chemistry and Industry, 1945, p. 48.
-