

ПРОИЗВОДСТВО КОПТИЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Канд. техн. наук Г. Маслова – Гипрорыбфлот

664.951.3

Стремление обезопасить копченые продукты и окружающую среду от токсических и канцерогенных веществ, содержащихся в дыме, привело к созданию копильных препаратов и замене дымового копчения продукции на бездымное. Наибольшее распространение получил способ производства копильных препаратов, основанный на улавливании компонентов дыма водой с образованием водных конденсатов дыма, способных придать рыбе окраску, вкус и аромат, свойственные копченым продуктам.

Способы получения копильных препаратов, их состав и свойства, сферы использования и преимущества перед дымовым копчением довольно широко освещены в отечественной и зарубежной литературе.

Учитывая уникальные свойства электрохимически активированных растворов (повышенная сорбционная и экстрагирующая способности, широкая вариабельность pH среды, бактерицидные и антиоксидантные свойства) с целью интенсификации технологических процессов и получения высококонцентрированных копильных препаратов с регулируемым составом, обычная водопроводная вода, используемая для конденсации и компонентов дыма, была заменена на активированные водные среды.

В литературе имеются сведения, что при электрохимической обработке водных сред благодаря изменению структуры воды, ее электронного статуса, pH и других показателей повышается способность активированных растворов проникать в межмолекулярные пространства различных веществ и увеличивать гидратные оболочки вокруг отдельных ионов и молекул, в том числе и на границе раздела фаз, что способствует усилению экстракционной активности воды и повышению растворимости труднорастворимых соединений (В.М. Бахир, 1997).

Резкое увеличение растворяющей и сорбционной способностей анодно- (pH 1,3) и катодно- (pH 12,6) поляризованной воды по отношению к некоторым компонентам дымовых газов обнаружили Н.Г. Горлач, Г.В. Базаянц и другие исследователи (1987). Они указывают на перспективность, достаточную высокую эффективность и экономичность использования активированной воды для очистки дымовых газов ТЭС.

В.В. Кисс и А.А. Данилюк (1996) использовали диафрагменный электролизер для очистки газовых выбросов мясокомбинатов, птицефабрик, химических производств. Авторы отмечают, что активированный слабый раствор поваренной соли обладает высокой абсорбционной способностью, а также указывают на то, что благодаря процессу электрохимического окисления абсорбированных раствором газообразных компонен-

тов удалось довести их до образования простых безвредных соединений.

Значительный интерес представляют работы В.М. Бахира, Ю.Г. Задорожного и других (1987) по использованию электрохимической активации для очистки фенолсодержащих вод. При этом очистка осуществлялась посредством электрохимического окисления фенолов последовательной анодной, а затем равной по интенсивности катодной обработкой с промежуточным трехчасовым их отстаиванием. Авторы отмечают, что расход электроэнергии был пропорционален исходной концентрации раствора и составлял от 2 до 9 кВт/м³, что по себестоимости не превышало затрат используемого в настоящее время для этих целей ионообменного способа.

Мы использовали схему производства копильного препарата "ВНИРО" с вихревой колонкой установки типа скруббера Вентури, как наиболее простой и зарекомендовавшей себя в промышленности (И.Н. Ким, Э.Н. Ким, Т.Н. Радакова, 1989; Э.Н. Ким, 1999).

Получение активированных анодной и катодной фракций воды осуществлялось в специально созданном для этих целей диафрагменном электролизере или с помощью серийно выпускаемых аппаратов, например типа "СТЭЛ".

Технологический процесс включал следующие основные операции: получение дыма в дымогенераторе, приготовление активированной воды, сорбцию компонентов дыма активированной водой, фильтрацию и выдержку конденсата дыма, фасование и упаковывание в потребительскую тару.

Процесс конденсации дыма проводили при постоянной рециркуляции активированной воды до наиболее полного извлечения компонентов дыма и получения копильного препарата с заданными параметрами: регламентируемым содержанием кислот, фенолов, карбонильных и других соединений. Массовую долю кислот, карбонильных соединений, фенолов, плотность препарата определяли по стандартным методикам согласно ГОСТ 1418.0-78.

Характеристики конденсатов дыма, приготовленных с помощью активированных водных сред, получивших коммерческое название "Копильный препарат "Нара", представлены в таблице.

Как видно из таблицы, использование активированных водных сред вместо обычной водопроводной воды позволяет получить концентрированный конденсат дыма с более широким диапазоном показателей, чем у известных копильных препаратов "Вахтоль", "ВНИРО", "Амофил", "Сквама" и др. Это достигается благодаря ряду специфических свойств, которыми обладают активированные водные растворы, — аналит и католит: способностью электрохимически обработанной воды к более мелкому по сравнению с обычной водой диспергированию и самодиспергированию при распылении в среде с меньшей плотностью, в результате чего достигается значительно большая площадь контакта фаз и, следовательно, более активное улавливание и поглощение компонентов дыма; повышенной сорбционной и растворяющей способностями, приобретаемыми активированной водой при ее электрохимической обработке; возможностью регулирования pH среды в широком диапазоне значений — от 1,2 до 12,6; способностью окисления высокомолекулярных органических соединений до более простых, безопасных для здоровья человека и окружающей среды веществ.

Кроме того, благодаря ярко выраженным антибактерицидным свойствам анодной и антиокислительным катодной фракции воды в копильном препарате можно усиливать или уменьшать, т. е. регулировать, как те, так и другие свойства.

На основании исследований разработана технология производства копильного препарата "Нара", утверждена нормативная документация ТИ и ТУ 2455-001-00472437-97 "Копильный препарат "Нара", получено решение от 30.01.98 о выдаче патента по заявке № 97110640/13 на способ получения копильного препарата.

Проведена гигиеническая оценка копильного препарата "Нара". Она выполнялась в лаборатории физико-химических методов анализа Научно-исследовательского института гигиены и профпатологии и экологии человека МЗ Российской Федерации. Исследование осуществляли по нескольким показателям, включающим определение полиароматических углеводородов, в том числе бенз(а)пирена; нитрозоаминов; фенолов.

Показатель	Характеристика и норма
Внешний вид	Жидкость темно-коричневого цвета
Запах	Концентрированного копильного дыма
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,01–1,03
Кислоты (в пересчете на уксусную кислоту), %	0,3–8,0
Фенолы (в пересчете на гваякол), %	0,13–1,0
Карбонильные соединения (в пересчете на фурфурол), %	0,2–2,3
Нелетучие соединения (при 105 °С), %	5,0–10,0

В качестве используемых методов исследования была выбрана газожидкостная хроматография (ГЖХ) с различными типами детекторов, а также хромато-масс-спектрометрия (в случае необходимости подтверждения правильности идентификации при исследовании сложных по составу экстрактов). При определении полиароматических углеводородов (ПАУ) использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с флуоресцентным детектированием. Разделение в случаях использования ГЖХ проводили на кварцевых капиллярных колонках, в качестве детекторов были применены: пламенно-ионизационный (ПИД) для оценки общего состава органических соединений и определения фенолов; термоионный (ТИД) для оценки содержания нитрозоаминов.

При проведении исследований были использованы следующие приборы: газовые хроматографы HP5890-A с ПИД или ЭЗД фирмы Hewlett-Packard; газовый хроматограф Меда HPCC с ТИД фирмы Carlo-Erba; хромато-масс-спектрометр HP 5988A фирмы Hewlett-Packard; жидкостный хроматограф Series-410 фирмы Perkin Elmer.

Исследования на содержание ПАУ показали, что в копильном препарате указанные вещества (анализ проводили на 16 приоритетных токсикантах этой группы) в

концентрациях выше предела определения метода не содержатся. Так, возможное содержание бенз(а)пирена, по крайней мере, не превышает 20 нг/мл (т. е. 0,000002 мг/мл).

Определение нитрозоаминов также показало их отсутствие в концентрациях выше предела обнаружения метода — 35 нг/мл (0,0000035 мг/мл).

В результате исследований на содержание фенолов методом ГЖХ зафиксирован широкий спектр компонентов, которые (по совпадению параметров удерживания) могли быть отнесены к группе фенолов, включая сам фенол. В связи с этим были предприняты дополнительные исследования методом хромато-масс-спектрометрии. Путем анализа ионных хроматограмм идентифицированы и определены концентрации следующих компонентов: фенол — 0,00012 мг/мл; крезолы (сумма изомеров) — 0,00004 мг/мл; пирокатехин — 0,00003 мг/мл.

Выполненные исследования послужили основанием для выдачи гигиенического сертификата на копильный препарат "Нара". Его свойства были проверены при изготовлении малосолёных пресервов из разделанной рыбы-сельди, скумбрии, форели, горбуши и кеты. При изготовлении пресервов копильный препарат вносили в банку с ароматизированным им растительным маслом.

Органолептическая оценка пресервов в виде филе-кусочков и филе-ломтиков с заливкой показала, что они имеют приятный вкус и запах с выраженными признаками копчености, соответствующие деликатесному продукту.

Кроме того, установлено, что использование копильного препарата в качестве вкусоароматической добавки, имитирующей продукт дымового копчения, значительно улучшает санитарно-гигиенические условия и упрощает процесс производства пресервов, а также создает возможность их изготовления в любом регионе, в том числе и на судах флота рыбной промышленности. Разработаны способ ароматизации масла копильным препаратом, технологическая инструкция и ТУ 9272-004-42260732-98 "Пресервы малосолёные из разделанной рыбы".

G. Maslova. Manufacture of smoking formulations

In order to intensify the technological processes and obtain highly concentrated smoking preparations with adjustable composition, the work has been undertaken for replacement of common tap water used to condensate smoke components by activated aqueous media.

664.981.92