

ДВтор ер.  
Р 48

МИНИСТЕРСТВО  
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

---

---

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

РЖЕПИШЕВСКИЙ  
ПАВЕЛ МИХАЙЛОВИЧ

депозит 19.87

**ИЗЫСКАНИЕ  
И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ  
ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

(Специальность 05.18.12—процессы и технология  
пищевых производств)

Диссертация написана на русском языке

**АВТОРЕФЕРАТ  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**

ОДЕССА — 1974

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

РЖЕПИШЕВСКИЙ  
Павел Михайлович

ИЗЫСКАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ  
ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

(Специальность 05.18.12-процессы и технология  
пищевых производств )

Диссертация написана на русском языке

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

ОНАХТ 29.05.12  
Изыскание и применен

Одесса, 1974



v012375

v 012375

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Работа выполнена в Одесском технологическом институте холодильной промышленности, в Калининградском технологическом институте рыбной промышленности и в проблемной лаборатории Астраханского технического института рыбной промышленности.

Официальные оппоненты :

Доктор технических наук, профессор И.П.ЛЕВАНИДОВ  
Доктор физико-математических наук, профессор С.О.ГОЛУБ  
Кандидат технических наук, доцент Л.А.БОНЕВА

Ведущее предприятие - Одесский мясокомбинат .

Автореферат разослан " 18 " октбр. 1974 г.  
Защита диссертации состоится " 29 " ноябр. 1974 г.  
на заседании Ученого Совета Одесского технологического института пищевой промышленности им. М.В.Ломоносова (г.Одесса, Свердлова, II2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы на автореферат, в двух экземплярах каждый, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу : г.Одесса, ул.Свердлова, II2. Ученому секретарю.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА  
канд.технич.наук

Л.А.ЗАПОРОЖЕЦ

Современная научно-техническая революция коснулась и пищевой промышленности. Основное направление ее в этой области - интенсификация технологических процессов. В связи с этим исследования физических свойств пищевых продуктов и сырья, из которого они получаются, приобретают особое значение как для целей создания новых технологических процессов и изучения сути уже существующих, так и для разработки новых физических методов контроля этих процессов.

Из всех физических исследований, проводимых с указанными выше целями, наиболее эффективными являются оптические. Именно оптические измерения не нарушают ни структуру наблюдаемого объекта, ни условий, в которых он находится. В перспективе методы контроля, основанные на оптических явлениях, всегда удобнее для применения в производственных условиях: не требуют отбора проб, быстры в осуществлении, применимы для контроля в потоке.

В принципе возможность применения большинства оптических методов не зависит от консистенции исследуемого продукта. Однако для оптических измерений, выполняемых в производственных условиях, удобнее всего жидкие среды, обладающие достаточной прозрачностью. В этом случае возможно применение абсорбционного спектрального анализа и методов, основанных на преломлении света сред и на ее оптической активности (вращения плоскости поляризации света).

Под категорию "жидких и достаточно прозрачных" сред подходят, в частности, водные и водно-солевые экстракты рыбных и животных тканей, образующиеся в некоторых технологических процессах пище-

вых производств, например при посоле рыбы и мяса.

Объектом исследования в настоящей работе были три технологических процесса; посол свиных окороков перед копчением, получение белковой массы из мелкой кильки на основе ее ферментации и бочковый посол сельди. Во всех этих процессах участвуют экстракты, близкие по своим оптическим свойствам и удобные для проведения оптических измерений.

При посоле окороков формируются специфические вкусовые качества продукта. Продолжительность посола окороков определяется технологической инструкцией для свиней определенного возраста, упитанности, жирности и при соблюдении определенных условий проведения процесса — температуре, концентрации заливочного и шприцовочного рассолов и т.д. При изменении этих показателей указанный в инструкции срок будет либо недостаточным, либо излишне длительным. Существует способ контроля с помощью выборочного определения концентрации соли в толще окорока, но он трудоемок и длителен. Таким образом, возникает необходимость в более простых и удобных способах контроля процесса посола.

Ферментирование рыбной массы — процесс очень чувствительный к температурному режиму и к длительности. Основная фаза процесса продолжается в некоторых случаях всего 35–50 минут. Поэтому контроль его особенно важен. Существующий экспресс — метод, основанный на количественном определении тирозина, несколько односторонний и недостаточно быстрый (не менее 15 минут).

При ферментировании измельченная рыба (рыбный фарш) разбавляется половинным количеством воды и образовавшаяся масса выдерживается при определенной температуре. Если к пробе, отобранной от ферментируемой массы, добавить воды так, чтобы фарш состав —

лял 10 % от общего веса и провести дополнительное экстрагирование, применяя взбалтывание, то получится то, что называется "водной вытяжкой".

Бочковый посол до недавнего времени был основным видом обработки сельди на месте при океаническом лове. Образующийся при этом экстракт носит название "натурального" или "естественного тузлука". Если использовать его для заливки сельди при ее дообработке, то значительно повышается пищевая ценность и увеличивается выход готовой продукции за счет уменьшения потерь азотистых веществ из рыбы в тузлук.

Препятствием для вторичного использования естественных тузлуков является трудность быстрого и объективного определения их доброкачественности.

Попытки выявить объективные показатели стойкости и доброкачественности естественного тузлука предпринимались многими. Першин И. и Черноног Г. ввели в употребление качественную реакцию на обесцвечивание метиленовой сини. Околов Ф.С. предложил реакцию на пероксидазу, Абаев И. — количественную реакцию на иод. Шавский Г.С. и Викулов Б.А. обосновали количественную реакцию на величину ионопоглощаемости. В большой работе, проведенной в БалтНИРО/1963г./, Биденко М.С. и Гордниченко Л.В. обосновывают комплекс анализов, с помощью которых может быть определена доброкачественность натуральных тузлуков или признана их непригодность для дальнейшего употребления.

Однако в условиях производственного потока этот комплекс не осуществим из-за своей трудоемкости и длительности.

Наличие способа, с помощью которого можно было бы быстро в условиях механизированной поточной линии определять доброкачест-

венность натурального тузлука в проходящих откупорочную машину бочках, позволило бы распространить время использования тузлуков и на теплые месяцы года. Экономический эффект от этого был бы очень значительным.

Контроль доброкачественности тузлука, в свою очередь, дает возможность проверять качество находящейся в нем сельди, что имеет немаловажное значение, учитывая, что срок хранения солевой сельди достигает одного года.

Литература об оптических свойствах таких систем, как водные и водно-солевые экстракты животных и рыбных тканей, очень ограничена. В основном она касается величины показателей преломления мясных рассолов (Казакон А.М., Латышев М.С. и др.), натуральных тузлуков (Баль В.В., Чернигин Н.Ф. и Иванов А.И.) и водных вытяжек (Черногорцев А.П. и Дулатова Р.Г.).

Для экстрактов должно выполняться правило аддитивности. А это означает, что при всех процессах, которые протекают в них и не сопровождаются изменением общего количества вещества, показатель преломления должен оставаться неизменным. Это одна из основных причин, по которым показатель преломления экстракта не может являться характеристикой его состояния.

Исследования других оптических свойств экстрактов, насколько известно, никем не проводились. Предварительное представление о них можно получить, знакомясь со свойствами их упрощенных моделей — растворов, содержащих те компоненты, которые входят в состав экстрактов, а именно: поваренную соль, растворимые белки, аминокислоты и т.д.

Все аминокислоты (за исключением глицина), амины, нуклеиновые кислоты, пептиды, полипептиды и белки оптически активны в

растворах (Джераси К., Нейрат Г. и др.). Оптическая активность у денатурированных белков примерно вдвое больше, чем у нативных (Мам-Микин Т.). На основании этого можно предположить, что экстракты должны обладать оптической активностью, величина которой находится в зависимости от их состояния. Предполагаемая величина оптического вращения лежит в пределах, вполне доступных для измерения.

Люминесценция белков, по мнению Владимирова Д.А., объясняется присутствием остатка, по меньшей мере, одной из трех люминесцирующих аминокислот. Однако люминесценция эта визуально не наблюдается, так как максимумы ее лежат при длинах волн 285-350 нм (Бурштейн Э.А.). Видимое излучение, которое возникает при освещении белков или их растворов ультрафиолетовым светом, является флуоресценцией различных примесей к белкам.

Ультрафиолетовая люминесценция белков и свободных аминокислот в экстрактах не представляет практического интереса из-за трудности ее возбуждения и наблюдения.

Люминесценция экстрактов может привлечь внимание присутствием в ее составе люминесцентного излучения других веществ. Возможно это продукты распада, а возможно вещества, которые сами подвержены распаду или образуют ассоциации с его продуктами.

Водные экстракты животных тканей относятся к оптически неоднородным средам со статистическим распределением диспергированного вещества. В общем случае рассеяние света на каждой его частице ведет к самоосвещению среды и явлениям многократного рассеяния и к кооперативным эффектам, т.е. к отличиям коэффициентов рассеяния и поглощения среды как целого от соответствующих величин, ха-

рактизирующих отдельно частицы.

В экстрактах при существующей в них концентрации растворенных веществ и при используемых методах измерения оптической плотности (толщина слоя, разведение и т.д.) удовлетворяются в первом приближении условия, при которых рассеяние света в основном определяется только однократным рассеянием и подчиняется релеевскому закону с заменой показателя степени при длине волны на "X" — числовое значение которого находится в зависимости от размеров светорассеивающих частиц. Смирнов Л.В. и Баженов Н.М. рассчитали эту зависимость теоретически и проверили ее экспериментально. Вообще  $X < 4$ , и только в случае истинно релеевского рассеяния (на флуктуациях или при очень малых размерах частиц) становится равным 4.

В видимой части спектра белки и аминокислоты и их растворы не имеют характерных максимумов поглощения. Абсорбция света ими наблюдается в инфракрасной и ультрафиолетовой области. Предварительно можно было наметить полосы поглощения, которые ожидалось встретить в инфракрасных спектрах исследуемых экстрактов. Большая часть этих полос попадает в область поглощения воды. Из доступных наблюдению можно указать сильную полосу  $1400 \text{ см}^{-1}$  ( $700$  — ионный карбоксил), средние —  $1300 \text{ см}^{-1}$  (корреляции аминокислот и их производных),  $1540-1575 \text{ см}^{-1}$  (простые пептиды) и др.

Состав экстрактов и процессы, протекающие в них, изучены очень слабо и несомненно, что в области частот  $1600 \text{ см}^{-1}$  +  $930 \text{ см}^{-1}$  ( $6,3 - 10,7 \text{ мкм}$ ), свободной от поглощения воды, должны встречаться еще и другие полосы.

Поглощение света белками в ультрафиолетовой области в основном обусловлено наличием в них ароматических аминокислот. У всех

аминокислот имеется очень сильная полоса поглощения  $180-220 \text{ нм}$ , не доступная для наблюдения обычными приборами. Остальная часть ультрафиолетового спектра определяется наличием дополнительных хромофоров, поглощающих в этой области. В белках аминокислотные полосы поглощения претерпевают некоторые сдвиги. Кроме того, появляется дополнительное поглощение в области  $250 \text{ нм}$ . В литературе нет определенного мнения насчет хромофорных групп, ответственных за это поглощение.

Так как белки и аминокислоты не единственные компоненты экстрактов, то в их спектрах абсорбции вероятно было ожидать и другие полосы поглощения в ультрафиолетовой области, а возможно и в видимом свете.

Сидько Ф.Я. и Терсков Н.А. показали, что даже в случае биологических суспензий, в которых поглощение преобладает над рассеянием ( $a > d$ ) в широкой области спектра, справедлив закон зависимости оптической плотности от концентрации, что указывает на возможность следить за состоянием экстрактов по поведению максимумов поглощения.

Исходя из изложенного, в настоящей работе преследовались следующие цели:

1. Экспериментально изучить такие оптические свойства экстрактов животных и рыбных тканей, как оптическую активность (способность вращать плоскость поляризации света); люминесценцию (флуоресценцию); способность рассеивать и поглощать свет. Последнее свойство должно исследоваться в двух областях спектра — инфракрасной (структура молекул) и в ультрафиолетовой (выявление отдельных групп атомов — хромофоров).

2. Применив к исследованию технологических процессов оптические методы, основанные на свойствах, отобранных в предшествующем эксперименте, разработать оптические методы контроля для следующих процессов: посол свиных окороков ; получение белковой массы из кильки на основе ее ферментации ; бочковый посол сельди.

Диссертация состоит из четырех глав .

В первой главе дается описание и анализ упомянутых технологических процессов, сравнительная оценка существующих методов их контроля и анализ возможности и целесообразности применения к ним оптических методов контроля.

Вторая глава посвящена методическим вопросам: описанию применявшихся оптических приборов и установок и методике проведения измерений. В ней излагается разработанный и примененный в работе оригинальный метод разделения оптической плотности среды на оптическую плотность, обусловленную только рассеянием, и оптическую плотность, обусловленную только поглощением.

В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования оптических свойств экстрактов животных и рыбных тканей.

В четвертой главе дано обоснование и экспериментальная проверка новых оптических методов контроля процессов посола окороков, получения белковой массы из кильки на основе ее ферментации и способа контроля доброкачественности натуральных тузлуков при бочковом посоле сельди.

В приложении приводятся копии авторских свидетельств на предложенные способы контроля.

Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста на русском языке. Содержит 54 таблицы и 36 рисунков. Список литературы включает 142 наименования, в том числе 26 зарубежных авторов

## ОБОСНОВАНИЕ ПРИНЯТЫХ РЕШЕНИЙ

Исследование оптических свойств экстрактов

I. Экспериментальными исследованиями оптической активности и люминесценции экстрактов установлено следующее .

Отдельные компоненты, входящие в состав экстрактов, обладают оптической активностью, однако наблюдать вращение плоскости поляризации непосредственно в самом экстракте не представляется возможным. Это может объясняться внутренней деполаризацией (Рвачев В.П.). Поэтому от применения этого метода к исследованию протекания технологических процессов в дальнейшем пришлось отказаться.

Обнаруженная люминесценция экстрактов в видимой области спектра не может быть отнесена за счет их белковой компоненты.

Качественное различие в люминесценции натуральных тузлуков с разными сроками хранения не обнаружено. Интегральная интенсивность люминесценции отдельных образцов экстрактов при хранении возрастает, но уровень этой интенсивности у разных образцов различен и абсолютное ее значение не может характеризовать ни степени, ни масштабов процессов, протекающих в них.

Поэтому при исследовании оптических свойств экстрактов основное внимание было уделено рассеянию и ослаблению ими света.

2. Методика разделения оптической плотности на плотности, обусловленные только одним рассеянием света и только одним его поглощением, основана на том, что коэффициент экстинкции (показатель ослабления света) равен сумме показателей рассеяния  $d$  и поглощения  $a$  :

$$k = d + a \quad (1)$$

Оптическая плотность среды :

$$D = (d + a)l = D_1 + D_2 \quad (2)$$

где  $l$  - толщина фотометрируемого слоя .

Для условий, упомянутых выше, показатель рассеяния

$$d = b\lambda^{-x} \quad (3)$$

где  $\lambda$  - длина световой волны ;

$x$  - показатель степени .

Величина его находится в зависимости от параметра  $\frac{\tau}{\lambda}$  ,

где  $\tau$  - средний размер рассеивающей частицы.

Коэффициент пропорциональности

$$b = \beta v^2 N \quad (4)$$

где  $v$  - средний объем светорассеивающей частицы ;

$N$  - их число в единице объема ;

$\beta$  - коэффициент, зависящий от диэлектрических свойств частиц и окружающей их среды .

На основании формул (3) и (4) можно прогнозировать изменение оптической плотности, обусловленной рассеянием, в ходе

технологического процесса. Например, если при протекании процесса концентрация светорассеивающих частиц остается постоянной ( $N = \text{const}$ ) и не изменяется их объем ( $vN = \text{const}$ ), то оптическая плотность  $D$ , тоже остается постоянной. При этом постоянным будет и показатель  $x$  в формуле (4), т.к. он есть функция от размеров частиц, т.е. от  $v$  .

В таблице I приведены все возможные варианты изменения  $N$  и  $v$  в ходе процесса и следующие из этого изменения  $x$  и  $D$  . Если по ходу процесса из среды не выпадает осадок, не выделяется газообразные продукты и т.д., то можно считать, что  $v \cdot N = \text{const}$

Таблица I

№ п/п	Концентрация частиц $N$	Объем частицы $v$	$v \cdot N$	Показатель $x$	Оптическая плотность $D$
1.	const	const	const	const	const
2.	const	уменьш.	уменьш.	увелич.	уменьш.
3.	const	увелич.	увелич.	уменьш.	увелич.
4.	уменьш.	уменьш.	уменьш.	увелич.	уменьш.
5.	уменьш.	увелич.	const	уменьш.	увелич.
6.	увелич.	увелич.	увелич.	уменьш.	увелич.
7.	увелич.	уменьш.	const	увелич.	уменьш.

В экспериментальном исследовании приходится решать обратную задачу: по найденным значениям  $D$ , и  $x$  судить об изменении концентрации и размеров светорассеивающих частиц (дисперсности) в ходе процесса.

В случае, когда ослабление света при прохождении через среду вызвано только его рассеянием ( $A = 0$ , поглощения нет), оптическая плотность

$$D = D_1; \quad D = d l - b l \lambda^{-X}$$

Логарифмируя это уравнение, получим:

$$\lg D = \lg(b l) - X \lg \lambda$$

т.е. в логарифмических координатах зависимость оптической плотности  $D$  от длины волны  $\lambda$  изображается прямой линией. Показатель степени  $X$  может быть найден, как угловой коэффициент этой прямой.

Если ослабление света вызвано, кроме рассеяния, еще и поглощением его, то на кривой спектрального распределения оптической плотности будет максимум ослабления (рис.1). Формулу (2) для этого случая можно записать в таком виде:

$$D^m = D_1^m + H \quad (5)$$

- где:
- $D^m$  - оптическая плотность в максимуме ослабления;
  - $D_1^m$  - оптическая плотность, обусловленная только рассеянием при длине волны, соответствующей максимуму ослабления;
  - $H$  - оптическая плотность, обусловленная поглощением в его максимуме (т.е. в этом случае  $D_2 = H$ ).

В логарифмических координатах спектральное распределение оптической плотности изобразится прямой, деформированной в области максимума ослабления. Экстраполируя эту прямую в область поглощения, можно найти  $\lg D_1^m$  (рис.2), а по нему и

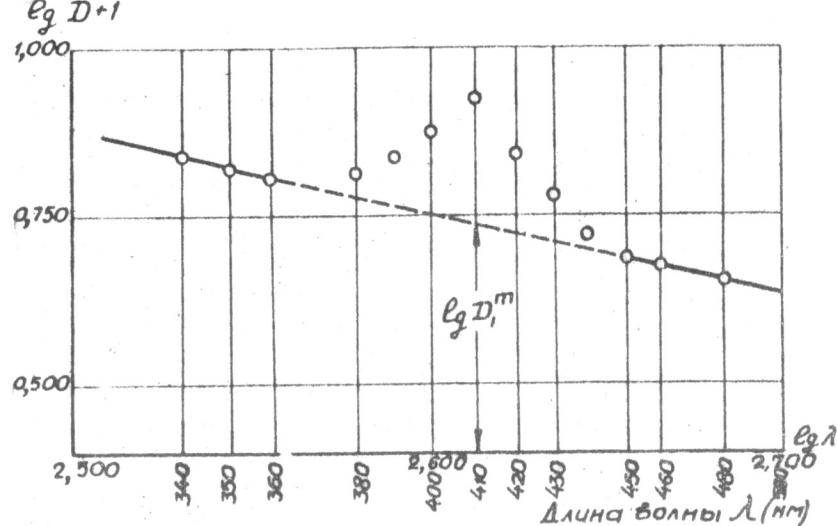


Рис. 2

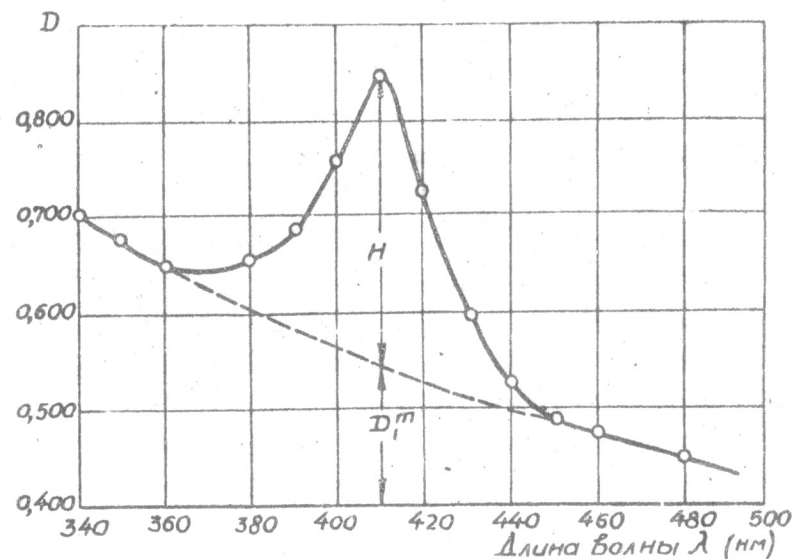


Рис. 1

значение самой величины  $D_1^m$ . По формуле (5) определяется величина  $H$ .

Величина максимума поглощения  $H$  пропорциональна концентрации светопоглощающих веществ  $C$  и толщине фотометрируемого слоя  $l$ :

$$H = \alpha c l \quad (6)$$

Таким образом, применяя метод экстраполяции графика оптической плотности в догарифмических координатах, можно разделить оптические плотности, обусловленные поглощением и рассеянием света, найти величину  $X$ , характеризующую степень дисперсности частиц, и величину  $H$ , пропорциональную концентрации поглощающего вещества в растворе. Становится возможным применить закон Ламберта-Бугера к светорассеивающим средам, а не только к чистым растворам.

### 3. Рассеяние света экстрактами

Предварительные кривые спектрального распределения оптической плотности экстрактов были получены на спектрофотометре СФ-4 в диапазоне 220 + 2000 нм. Экстракты имеют максимумы ослабления около  $\lambda_1 = 250$  нм и  $\lambda_2 = 410$  нм. В сторону коротких волн от максимума при  $\lambda_1 = 250$  нм оптическая плотность возрастает очень резко и при 220 + 215 нм ее величина выходит за пределы шкалы прибора (даже при разбавлении 1:200 или толщине промеряемого слоя 0,1 мм).

Для мясных рассолов в сторону коротких волн от максимума при  $\lambda_2 = 410$  нм плотность увеличивается незначительно, а в сторону длинных волн она падает практически до 0. Изменений

оптической плотности, характерных для рассеяния света, здесь не наблюдается. Поэтому в интервале 300-500 нм исследовалось рассеяние света только водными экстрактами, вытяжками и натуральными тузлуками, а в интервале 500-750 нм - одними только тузлуками, так как оптическая плотность водных экстрактов и вытяжек в нем очень мала. При длинах волн, больших 750 нм, оптическая плотность даже неразбавленных тузлуков настолько мала, что результаты измерения ее становятся мало достоверными.

#### а) Проверка выполнения закона Релея

Диапазон 300-500 нм

Исследовались водные экстракты и вытяжки, полученные до и после прогревания килечного фарша, и натуральные тузлуки. Экстракты разбавлялись дистиллированной водой в отношении 1:5, а тузлуки - насыщенным раствором поваренной соли в отношении 1:9. Экстракты перед фотометрированием и разведением фильтровались через бумажный фильтр. Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4.

Результаты измерений для экстрактов и вытяжек от одной партии кильки представлены графически на рис.3 в обычных и логарифмических координатах. Под индексом "1" дается спектральное распределение оптической плотности водного экстракта сырого фарша; под индексом "2" - тоже для водной вытяжки из этого же фарша; "3" - водная вытяжка после прогрева в течение 30 минут.

Как видно из графиков (б), точки укладываются хорошо на два отдельных отрезка для каждого образца. В интервале 300-400 нм угловые коэффициенты этих отрезков, т.е. значение  $X$  больше 4,

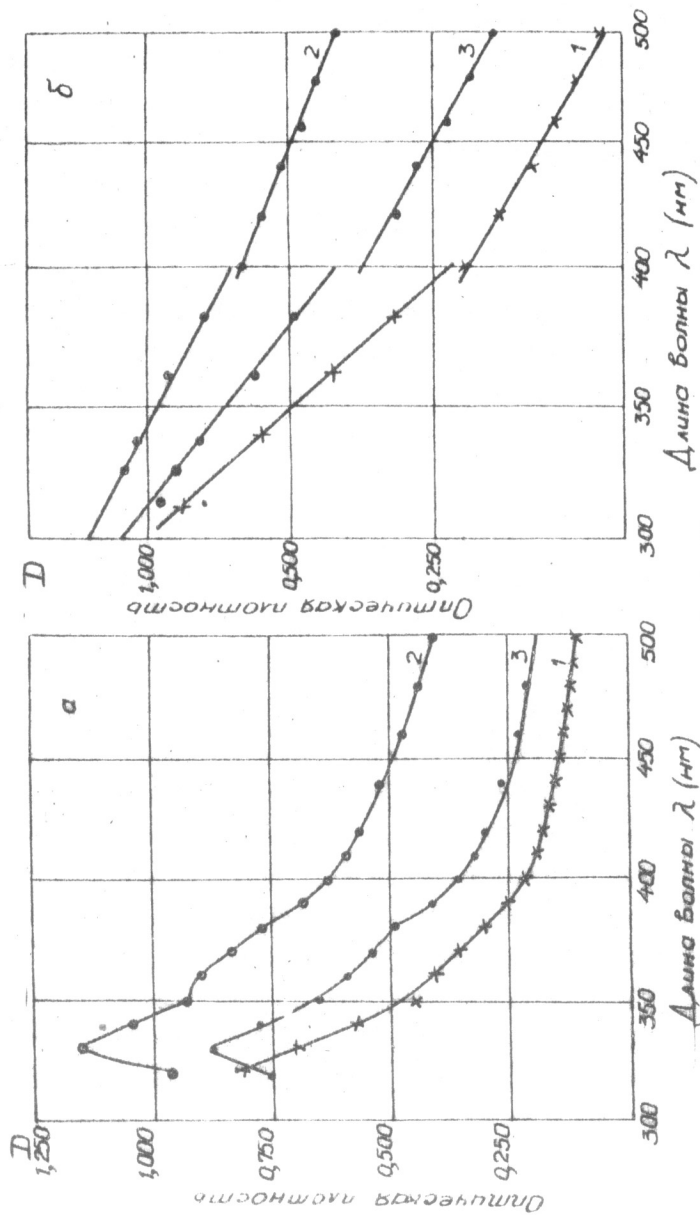


Рис. 3

что свидетельствует о нарушении закона Релея. В интервале 400-500 нм для этих и всех других образцов  $X < 4$ .

При построении графиков в логарифмических координатах для натуральных тузлуков все точки за пределами области поглощения с максимумом при длине волны  $\lambda = 410$  нм укладываются на прямые линии. Показатель  $X$  не превышает 4.

Диапазон 500 + 750 нм

Измерения проводились на спектрофотометре СФ-10 с автоматической записью. Разбавление не применялось.

Для построения графиков в логарифмических координатах были выбраны четыре опорные длины волны, соответствующие гладким участкам кривых:  $\lambda_1 = 480$  нм;  $\lambda_2 = 560$  нм;  $\lambda_3 = 670$  нм и  $\lambda_4 = 720$  нм.

Для всех образцов все точки ложатся на прямые линии.

а) На рис. 4 в обычных и логарифмических координатах показано спектральное распределение оптической плотности образца тузлука З.И, хранившегося с сельдью при температуре  $+27^\circ\text{C}$ .

График I - исходный туздук; график II - он же через 9 дней хранения; III - через 16 дней; IV - через 26 дней. Можно заметить некоторую закономерность в изменении оптической плотности тузлука и показателя  $X$  при его хранении: первоначально оптическая плотность возрастает, а показатель  $X$  уменьшается; достигнув максимального для данного образца значения, оптическая плотность начинает уменьшаться, а величина  $X$  соответственно возрастает.

V012 375

#### 4. Абсорбция света экстрактами

##### Инфракрасная область

Измерения проводились на спектрофотометре СФ-14 с автоматической записью в диапазоне частот от  $960 \text{ см}^{-1}$  до  $10000 \text{ см}^{-1}$  (10 мкм - 1 мкм). Исследуемый экстракт - натуральный тузлук и эталон - насыщенный раствор  $\text{NaCl}$  - помещались в флюоритовые кюветы с толщиной слоя 0,015 - 0,020 мм. Для предотвращения испарения объектов исследования под действием тепловых лучей кюветы герметизировались специальной замазкой.

Анализируя данные исследования абсорбции тузлуков в инфракрасной области, можно сделать следующие выводы:

а) в инфракрасных спектрах тузлуков содержатся максимумы поглощения, которые должны быть отнесены за счет продуктов органического происхождения; в первую очередь это максимумы при  $1400 \text{ см}^{-1}$  и  $1075 \text{ см}^{-1}$ ;

б) изменение относительной оптической плотности в максимумах поглощения при  $1400 \text{ см}^{-1}$  и  $1075 \text{ см}^{-1}$  не находится в закономерной связи с принятыми химическими и органолептическими показателями качества тузлука;

в) небольшая толщина исследуемого слоя приводит к тому, что надежность количественных измерений не высока.

##### Ультрафиолетовая область

Абсорбция исследовалась в двух интервалах длин волн - 220 - 300 нм и 300 - 500 нм, в которых при предварительных измерениях были обнаружены максимумы ослабления. Объек-

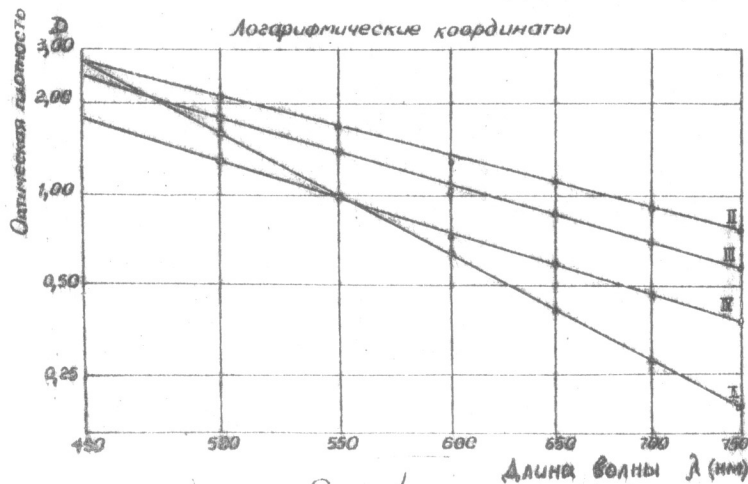
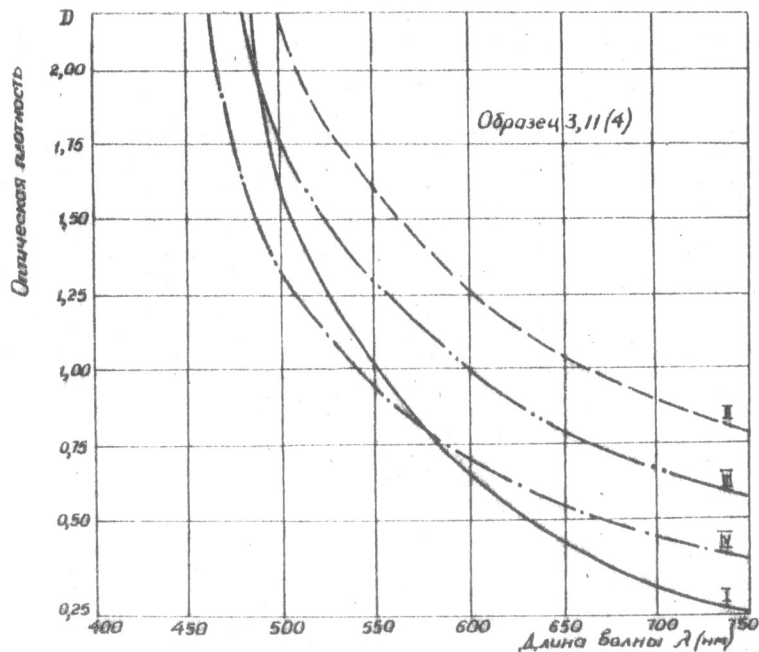


Рис. 4

тами исследования были натуральные тузлуки, водные экстракты и вытяжки и мясные рассолы.

Образцы тузлука отбирались в течение нескольких лет с разных плавбаз, работающих в различных районах Мирового океана. Водные экстракты и вытяжки получались из различных партий кильки, при разных режимах технологического процесса. Мясные рассолы отбирались из ванн посолочного цеха Одесского мясо - комбината на протяжении двух лет. Таким образом, исследованные образцы отражали все многообразие используемого сырья и отклонений в технологических процессах. Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4. Кюветы - кварцевые. Применялось разбавление экстрактов.

На рис.5а показано спектральное распределение оптической плотности двух образцов тузлука в интервале 220-300 нм. На обеих кривых имеются отчетливые максимумы при длине волны 250-252 нм.

На рис.5б дана такая же кривая для водной вытяжки из кильного фарша. Максимум при  $\lambda = 250$  нм достаточно отчетливый.

На рис.5в приведены две аналогичные кривые для мясного рассола. Кривая "а" - для рассола однократного, а кривая "б" - двухкратного использования.

В диапазоне длин волн 220-300 нм все экстракты независимо от их происхождения имеют неизменный и единственный максимум ослабления (поглощения), положение которого ограничено интервалом 246-255 нм. Учитывая погрешности измерения, можно считать, что максимум локализован при длине волны 250 нм.

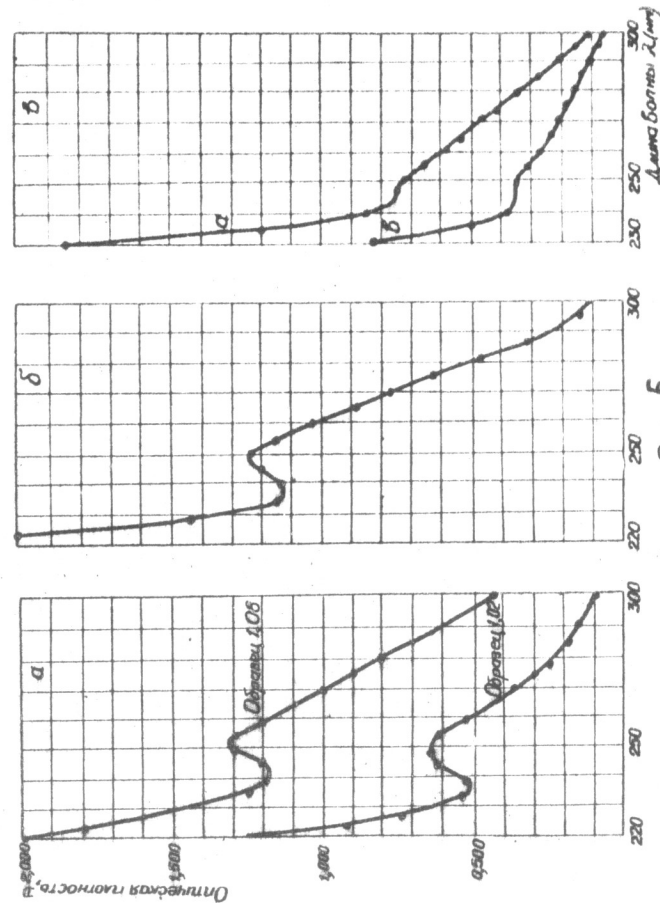


Рис. 5

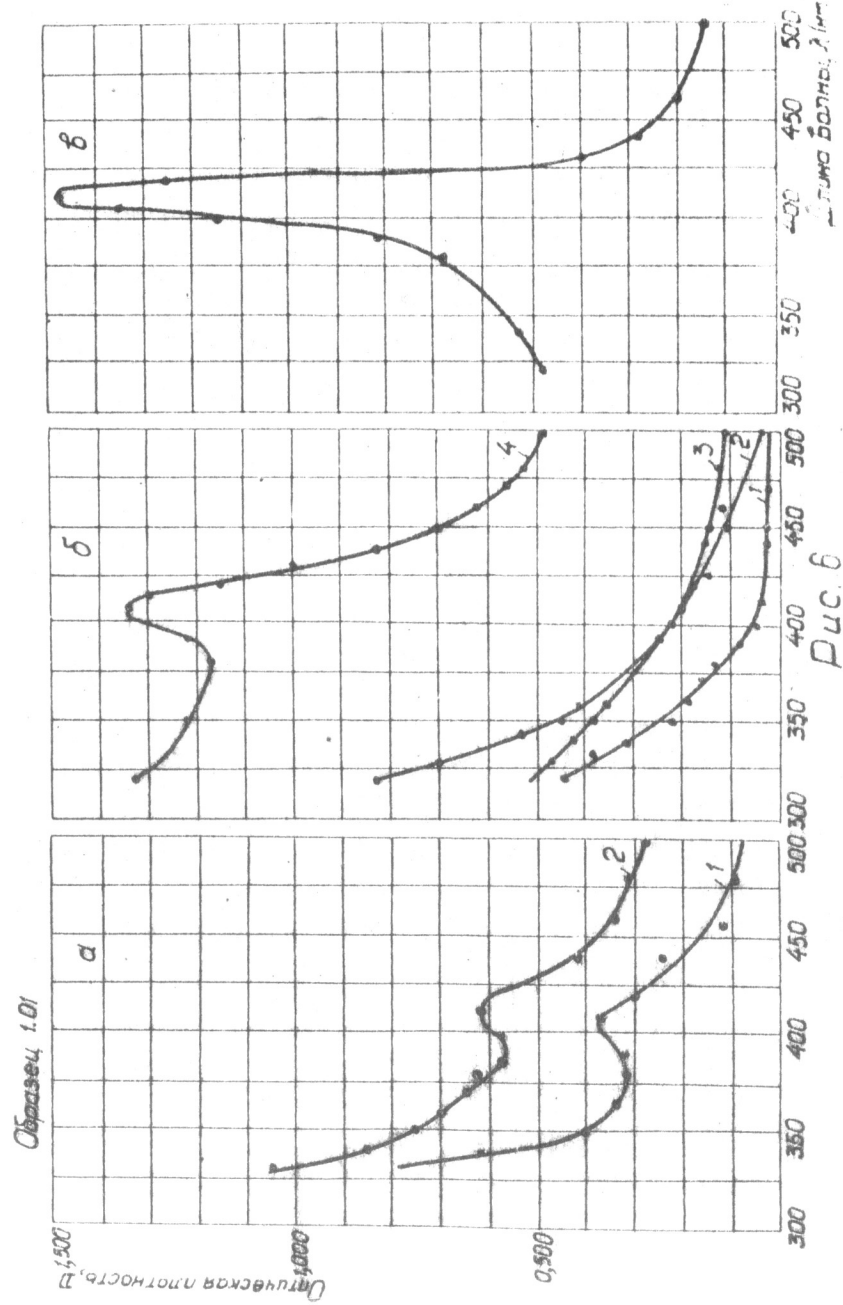
На рис. 6 (а, б и в) приведены характерные кривые спектрального распределения оптической плотности соответственно для тузлуков, водных вытяжек, экстрактов и мясных рас-  
солов в интервале 300-500 нм. На рис. 6а и 6в отчетливо видны максимумы при длине волны 410 нм. На рис. 6б приведены четыре кривые:

- "1" - водный экстракт из сырой кильки;
- "2" - водная вытяжка из той же кильки;
- "3" - водный экстракт после прогрева той же массы в течение 10 мин.;
- "4" - водная вытяжка при тех же условиях.

Максимум при длине волны 410 нм наблюдается только в последнем случае. Вещества, ответственные за него, переходят в раствор только при нагревании и энергичном взбалтывании.

С помощью построения в логарифмических координатах можно найти положение максимума поглощения и определить его величину  $H$ . В пределах погрешности измерения и построения положения обоих максимумов - ослабления и поглощения - совпадают. При всех измерениях длина волны, соответствующая максимуму ослабления, лежала в пределах 405-415 нм. Таким образом, можно считать, что этот максимум локализован при длине волны 410 нм.

Для выяснения природы максимумов применялись осаждения экстрагированных веществ, диализ, гельфильтрация и температурное воздействие. При осаждении трихлоруксусной кислотой оба максимума остаются в фильтрате, но максимум при



длине волны 410 нм несколько уменьшается. При диализе максимум "250" обнаруживается за полупроницаемой перегородкой, а максимум "410" через нее "не проходит". Гельфльтрация на селадексовой колонке показала, что максимум поглощения имеется только в нескольких первых фракциях. Максимум "410" в тузлуке исчезает после нагревания при 80° в течение 20 минут или 5 минут при 90°. В водных вытяжках он появляется после предварительного прогрева массы и исчезает при последующем нагревании при температуре 65-70°С в течение 15 минут. В мясных рассолах исчезновение максимума происходит после прогрева при температуре 75° в течение 10 минут. Максимум "250" стоек и сохраняется даже при длительном кипячении.

#### Основные результаты исследования оптических свойств экстрактов

Для контроля процессов посола окороков и сельди и процесса получения белковой массы из кильки целесообразно использовать оптические методы, основанные на изменении поглощения и рассеяния света экстрактами, получаемыми в ходе этих процессов.

В диапазоне длин волн 300-500 нм для разбавленных тузлуков и в диапазоне 400-500 нм для водных вытяжек рассеяние строго подчиняется закону Релея. В мясных рассолах рассеяния света практически нет.

Для наблюдения за изменением концентрации растворенных в экстрактах веществ могут быть использованы максимумы поглощения при длинах волн 250 нм и 410 нм. Полосы поглощения в инфракрасной области практического значения не имеют.

#### ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ К КОНТРОЛЮ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕКОТОРЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

I. В процессе посола свиных окороков велось наблюдение за изменением максимума поглощения при длине волны 410 нм (максимум "250" слишком слаб в них). От свежеприготовленного заливочного рассола отбиралась проба, которая в дальнейшем служила эталоном при измерениях оптической плотности. Измерение оптической плотности рассола начиналось через сутки после закладки окороков и повторялось ежедневно до тех пор, пока технологи не признавали посол окончанным; если после окончания посола первой партии окороков рассол используется вторично - измерения оптической плотности рассола продолжают до окончания посола новой партии (рассол более двух раз не используется).

Результаты исследования для двух образцов представлены графически на рис.7. По оси абсцисс отложено время в сутках, которое отсчитывается от момента загрузки в ванну первой партии окороков (в свежий рассол). По оси ординат отложена оптическая плотность рассола.

Интерпретация отдельных участков кривых оптической плотности напрашивается сама собой: крутой подъем - интенсивный процесс просаливания, сопровождающийся экстракцией растворимых органических и неорганических соединений; горизонтальный участок - равновесие между внешним рассолом и внутриклеточной жидкостью, свидетельствующие об окончании процесса просаливания мяса.

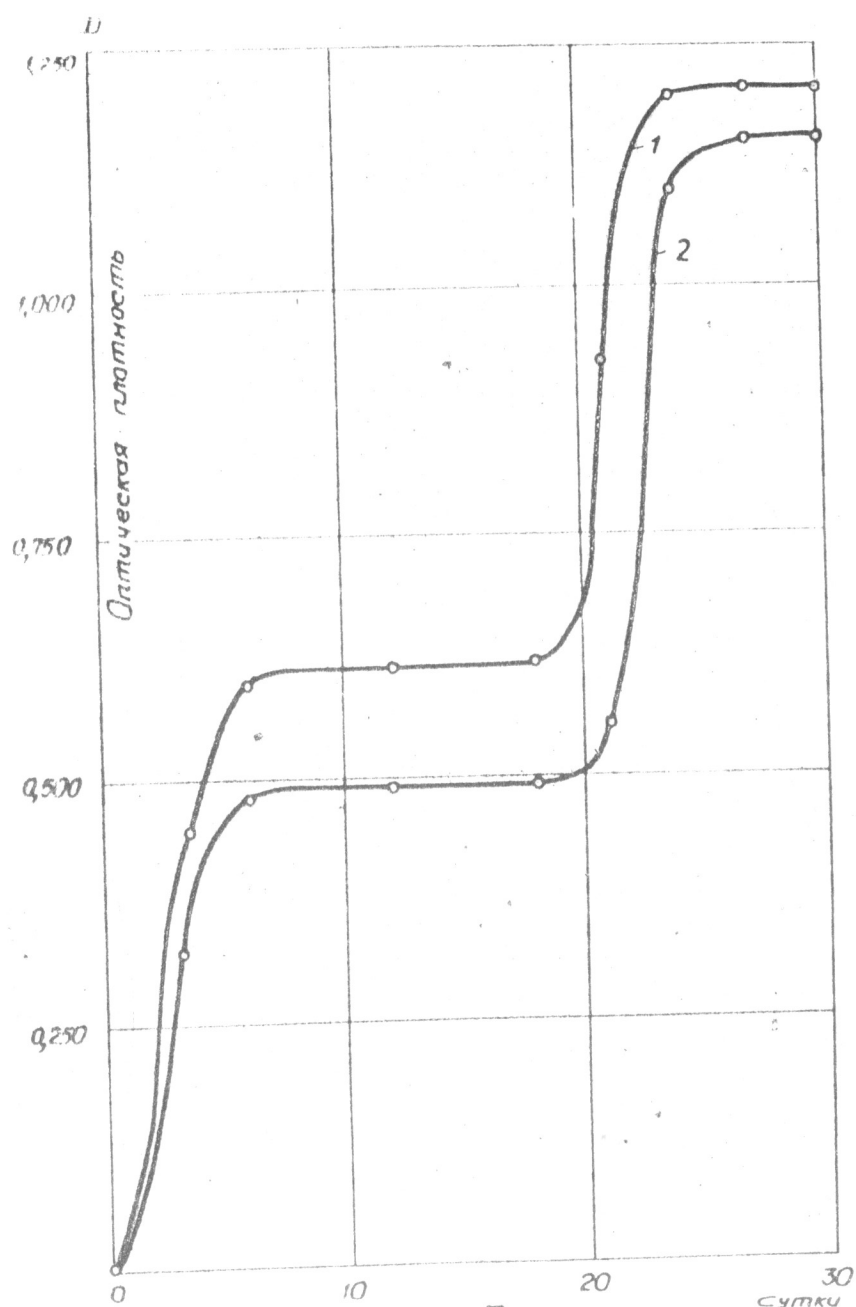


Рис. 7

Таким образом, изменение оптической плотности рассола является очень характерным показателем хода просаливания. Стабилизация оптической плотности рассола, в котором находится окорока, может служить показателем окончания посола, во всяком случае, той его стадии, когда происходит диффузия.

Учитывая остроту максимума поглощения в мясных рассолах, измерение оптической плотности можно производить с помощью фотоколориметра, например ФЭКН-57 и др.

2. С точки зрения оптики, процесс ферментации есть изменение дисперсности светорассеивающей системы, т.е. процесс изменения размеров и концентрации рассеивающих частиц. По ходу процесса каждые 15-30 минут получались 10-ти процентные водные вытяжки из ферментируемой массы.

Измерения оптической плотности производились в диапазоне длин волн 400-500 нм (где справедлив закон рассеяния Релея). По данным измерения строились графики в логарифмических координатах, по которым определялась величина показателя "X" для каждой пробы. Исходная проба из сырого фарша обозначалась индексом "исходи", остальные пробы нумеровались следующим образом: 1-я проба - после прогрева массы, 2-я - через 15 минут после прогрева, 3-я - через 30 минут, 4-я - через 45 минут, 5-я - через 75 и 6-я - через 2 часа после окончания прогрева (рис.8).

Из графика видно, что с увеличением номера пробы величина X увеличивается.

На рис.9 зависимость величины X от времени ферментирования показана графически для той же партии кильки.

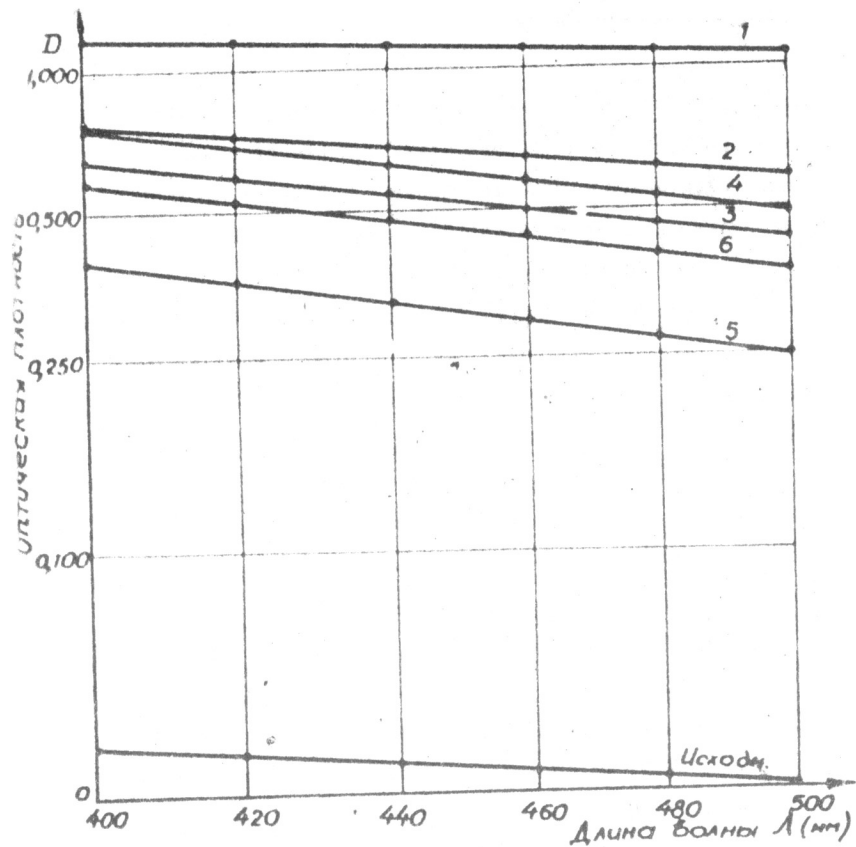


Рис.8

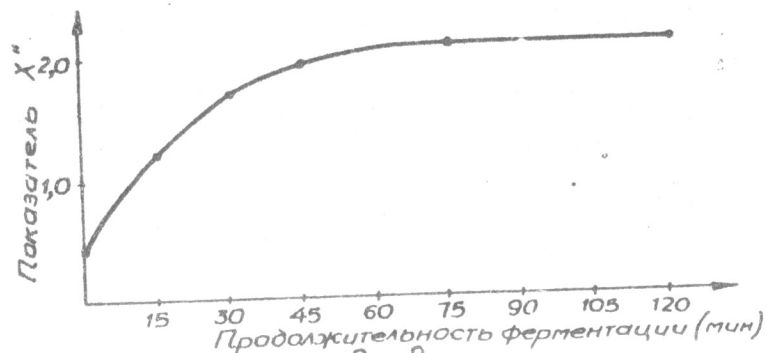


Рис.9

Резкое возрастание величины "X" на первых этапах процесса ферментации означает быстрое уменьшение среднего размера светорассеивающих частиц, т.е. указывает на высокую интенсивность процесса. Последующее уменьшение скорости изменения "X" и, наконец, стабилизация его значения говорит о замедлении процесса и о его практическом прекращении по истечении 2-х часов. Такими же экспериментами было установлено, что время экстрагирования при получении водных вытяжек можно свести до 10 минут, причем это не повлияет на величину X, определяемую для вытяжки.

Контроль процесса основан на зависимости скорости изменения величины X от скорости ферментирования. Следовательно, стабилизация величины X должна указывать на окончание фазы интенсивного процесса ферментирования.

3. Наблюдалось изменение рассеяния и поглощения света натуральными тузлуками при хранении в них сельди. Для ускорения процессов, протекающих в тузлуках, хранение производилось при комнатной температуре. Пробы для измерения оптической плотности отбирались от каждого тузлука через 3-6 дней до появления явных признаков порчи. Одновременно контролировалось качество тузлуков в пробах с помощью химанализов по комплексу БалтНИРО/1963г./ и органолептически. Исследовались тузлуки, хранившиеся с сельдью и без нее.

Во всех случаях наблюдалась одна и та же закономерность: кривые оптической плотности проб каждого образца сначала поднимаются вверх, а потом спускаются вниз. В день, когда кривая занимает свое наивысшее положение, показатель X принимает свое минимальное значение. Это значит, что наибольшую оптическую

плотность тузлуки имеет тогда, когда средний размер светорассеивающих частиц в них становится наибольшим. Если считать, что общий объем светорассеивающих частиц в тузлуках не меняется при процессах, протекающих в них при хранении, то на основании формулы (4) эта взаимосвязь вполне естественна.

Поглощение света наблюдалось только в максимуме "410". При длине волны 250 нм можно было наблюдать только за изменением оптической плотности  $D$ , т.к. графическое построение для определения  $N$  в этой области спектра невозможно из-за большой крутизны кривой.

Величина  $N$  в фильтре тузлука неизменно уменьшается при хранении. Скорость этого процесса зависит от температуры. В таблице 2 приведены данные для одного и того же тузлука (З.ІІ), два образца которого хранились в течение одного и того же времени при разных температурах.

Таблица 2

Проба	Время от начала эксперимента (сутки)				
	6	9	12	27	33
Хранящаяся при температуре $0^{\circ} - +2^{\circ}\text{C}$	0,082	0,077	0,071	0,071	0,073
Хранящаяся при температуре $+20^{\circ}\text{C}$	0,081	0,052	0,015	0,015	0,010

За это же время в образце, хранившемся при температуре  $0-2^{\circ}\text{C}$ , практически не изменились и другие контролируемые органолептические и объективные показатели.

На основании этого в дальнейших исследованиях изменения состояния тузлука проба исследуемого образца, сохранявшаяся при температуре  $0^{\circ} + +2^{\circ}\text{C}$ , принималась за эталон.

Для обоснования оптического метода определения доброкачественности тузлуков результаты измерения рассеяния и поглощения сопоставлялись с качественными показателями тузлуков в соответствующих пробах. Для фильтратов тузлуков момент перехода тузлука к "нестойкому" состоянию легко отождествляется с моментом достижения кривыми оптической плотности своего наивысшего положения, а показателем  $X$  - своего наименьшего значения.

Каждая пара значений  $D$  и  $X$  в процессе эволюции тузлука повторяется дважды - до и после достижения экстремума, что не дает возможности по однократному измерению этих величин сделать заключение о качественном состоянии тузлука. Кроме того, величины оптических плотностей разных тузлуков изменяются в процессе их эволюции в совершенно разных пределах. Таким образом, изменения оптической плотности, обусловленной рассеянием света, и величины  $X$ , характеризующей размеры светорассеивающих частиц, представляют интерес с точки зрения вскрытия сущности процессов, протекающих при порче тузлуков, но для обоснования метода контроля не годятся. Только изменение величины  $N$  (поглощения) в фильтратах тузлуков имеет одностороннюю направленность и находится в прямой связи с качественным состоянием тузлуков.

На рис.10 показано спектральное распределение оптической плотности фильтратов двух образцов тузлука З.ІІ, один из ко-

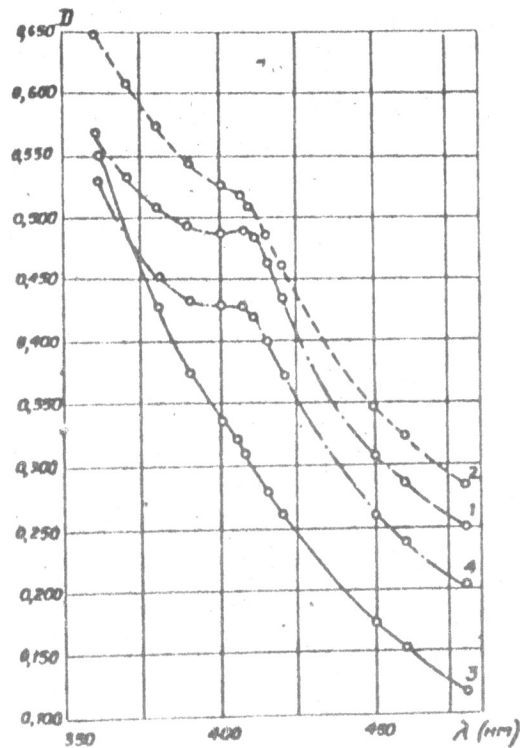


Рис. 10

торых - эталон - оставался при температуре  $0^{\circ}-1^{\circ}\text{C}$ , а второй хранился при комнатной температуре  $22^{\circ}-25^{\circ}\text{C}$ . Кривая 1 - начальное распределение оптической плотности для обоих образцов. Кривая 2 - то же через 9 суток после начала опыта для образца, хранящегося при комнатной температуре. Кривые 3 и 4 - через 27 суток для обоих образцов. Ясно видно, что на кривой 2 максимум поглощения значительно уменьшается, а на кривой 3 - совсем отсутствует, в то же время как на кривой 4 (эталон) он сохранился полностью. Оценка состояния тузлука через 27 суток - "недоброкачественный".

Тузлуки, которые в конце эксперимента показали себя, как явно недоброкачественные, практически не имели максимума поглощения (величина максимума порядка 0,010 и ниже, учитывая погрешности прибора и графического построения, может считаться нулевой).

#### ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

В результате проведенных исследований и наблюдений разработаны новые оптические методы контроля трех упомянутых технологических процессов.

##### 1. Способ определения окончания посола свиных окороков

Через двое-трое суток после начала посола со средней высоты ванны в определенном ее месте отбирают пробу рассола в количестве 25-30 мл. Кусочки ткани и загрязнения удаляют из

пробы путем фильтрования. Фильтрат наливает в кювету фотоколориметра с толщиной слоя 5-10 мм. Во вторую кювету в качестве эталона наливает исходный рассол. Измерение оптической плотности ведут со светофильтром, имеющим максимум пропускания, близкий к 410 нм. Измерения повторяют ежедневно при неизменных условиях. Посол считают оконченным, если оптическая плотность не нарастает в течение суток. Способ прошел производственные испытания на Одесском мясокомбинате.

Испытания проводились в двух вариантах :

а) из ванны с окороками, залитыми свежим рассолом, ежедневно, начиная со вторых суток, брались пробы рассола. Для исключения случайной ошибки отбирались и измерялись параллельно две пробы. По результатам измерения оптической плотности при  $\lambda = 410$  нм определялся момент окончания посола;

б) в течение двух дней подряд определялась оптическая плотность рассола в 10-ти ваннах, в которых производился посол окороков, начатый в разное время. По результатам измерений определялось, в каких ваннах посол окончен.

Оптическая плотность в обоих вариантах определялась с помощью фотоэлектроколориметра ФЭКН-57 при светофильтре № 2. Контроль правильности определения момента окончания посола производился на основании органолептических показателей и определения солености сырых и вареных окороков.

В обоих вариантах результаты определения окончания посола оптическим методом полностью совпадали с данными органолептической оценки и результатами анализов на соленость.

Результаты испытаний отражены в официальном документе. На способ выдано авторское свидетельство № 264760.

## 2. Способ определения окончания фазы интенсивного процесса ферментации

Процесс ферментации считается законченным, если в двух последовательных пробах, отобранных с интервалом 5-10 минут, значения величины X отличаются друг от друга не более, чем на 0,1.

Способ определения величины X следующий.

Однородная навеска ферментируемой массы в 15,0 г переносится в мерную колбу на 100 мл, доводится до кипения и колба на 2/3 доливаеся дистиллированной водой. В течение 3-5 минут производится экстрагирование при непрерывном встряхивании. Затем колба доливаеся дистиллированной водой до метки. После взбалтывания жидкость фильтруется. Достаточно получить 15-10 мл фильтрата. Измерения оптической плотности производится при двух длинах волн  $\lambda_1 = 400 + 420$  нм и  $\lambda_2 = 480 + 500$  нм на спектрофотометре СФ-4 (в лабораторных условиях). В логарифмических координатах  $\lambda-D$  строят две точки, соответствующие оптическим плотностям  $D_1$  и  $D_2$  при указанных длинах волн. Через точки проводится прямая; величина X находится по формуле :

$$X = \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{\lg \lambda_2 - \lg \lambda_1}$$

(В диссертации предложен упрощенный способ определения X, не требующий проведения расчетов).

Результаты применения метода к двум процессам ферментации, проходившим при разных температурах и на разном сырье, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Индекс пробы	Время ферментирования (мин.)	1-й случай		2-й случай	
		X	D	X	D
1	45	1,8	0,610	3,1	0,875
2	75	2,1	0,305	3,5	0,900
3	85	2,0	0,320	3,5	0,880
4	120	2,1	0,460	3,6	0,990

Индексом "4" обозначены результаты, полученные для проб, оставленных для продолжения ферментирования, когда процесс для всей массы был уже прекращен. Результаты определения оптического методом согласовываются с данными химических анализов.

### 3. Способ определения доброкачественности натуральных селедочных тузлуков

Отобранная проба тузлука фильтруется через бумажный фильтр; чем жестче требования в отношении стойкости тузлука, тем плотнее он должен быть. Фильтрат разбавляют насыщенным раствором поваренной соли в отношении 1:5.

Измерения оптической плотности производятся на любом спектрофотометре, например Сп-4, в интервале длин волн 350-460 нм. Толщина спектрометрируемого слоя 10 мм.

Наличие максимума ослабления светового потока в интервале длин волн 405-410 нм свидетельствует о доброкачественности натурального тузлука.

Для упрощения измерений и обработки их результатов оптическую плотность достаточно измерять только при трех длинах

волн  $\lambda_1 = 350 + 360$  нм;  $\lambda_2 = 450 + 460$  нм и  $\lambda_3 = 405 + 415$  нм.

В этом случае измерения можно производить на упрощенном приборе, содержащем соответствующие узкополосные светофильтры. По данным измерения на логарифмической бумаге в координатах  $\lambda - D$  строят три точки. Через две крайние точки проводится прямая. Максимум имеется, если средняя точка лежит выше этой прямой.

На описанный "Способ определения доброкачественности натуральных селедочных тузлуков" выдано авторское свидетельство № 268739. Способ применен на Сычевском рыбзаводе Одесского рыбозавода.

### В И В О Д Н

1. Установлено, что такие оптические свойства экстрактов, как способность преломлять свет, оптическая активность и люминесценция, не могут быть положены в основу методов контроля посола окороков и сельди и процесса получения белковой массы.

2. Рассеяние света разведенными рыбными экстрактами подчиняется закону Релея в форме

$$D = \text{const } \lambda^{-X}$$

где  $X \leq 4$  и является функцией размеров частиц. Одно и то же значение  $X$  сохраняется в интервале длин волн шириной 80-100 нм. В мясных рассолах явлений, характерных для рассеяния света, не наблюдается.

3. Установлено, что в видимой ультрафиолетовой области все экстракты независимо от их природы имеют две устойчивые полосы поглощения с максимумами при длинах волн 250 нм и 410 нм.

4. В диссертации разработан и применен метод разделения оптических плотностей экстрактов на плотности, обусловленные только рассеянием и только поглощением света. Использование этого метода позволило применить к экстрактам закон Ламберта-Бугера. Справедливость этого закона применительно к величине  $H$ , а не  $D$  проверена на большом экспериментальном материале, включая результаты спектрометрирования таких мутных сред, как нефилтрованные тузлуки. Усовершенствование методики построения графика оптической плотности в логарифмических координатах позволило быстро определять величину  $X$ , характеризующую размеры светорассеивающих частиц, и тем самым дало возможность следить за изменением дисперсности системы в ходе технологического процесса.

5. При исследовании процесса посола окороков выявлена закономерность, выражающаяся в стабилизации оптической плотности рассола при длине волны 410 нм на определенной стадии посола. На этом основан оригинальный оптический способ определения окончания посола. Применение предложенного способа контроля позволит увеличить оборачиваемость производственных емкостей, уменьшить затраты времени на единицу продукции и повысить качество выпускаемых копченостей.

6. Исследовано рассеяние света в процессе получения белковой массы на основе ферментации мелкой кильки. Получены сведения об изменении дисперсности светорассеивающих частиц в водных вытяжках из массы на разных этапах процесса. Интерпретация этих данных совпала с существующим представлением о протекании процесса ферментации.

Предложен способ определения окончания процесса ферментирования по стабилизации величины показателя  $X$ , значительно сокращающий время контроля по сравнению с существующими химическими экспрессметодами.

7. Вскрыто влияние теплового воздействия на максимум при  $\lambda = 410$  нм для всех экстрактов: при нагревании экстрактов до температуры выше  $70^{\circ}\text{C}$  максимум в них исчезает. Потеря этого максимума в экстракте является сигналом о переходе температурной границы его существования, что может быть положено в основу соответствующего метода контроля.

8. Исследованы процессы, протекающие в натуральных тузлуках при хранении в них сельди. Вскрыта взаимосвязь в изменениях величин оптической плотности и показателя  $X$  в фильтрате тузлука, которая указывает на то, что первоначально в тузлуке происходит укрупнение светорассеивающих частиц с одновременным увеличением его оптической плотности, а затем средний размер частиц начинает уменьшаться и это сопровождается уменьшением оптической плотности. Переход тузлука в качественное состояние, обозначаемое термином "нестойкий", совпадает с переходом его оптической плотности через максимум.

9. Установлено, что величина максимума поглощения при длине волны 410 нм в фильтрате тузлука неизменно убывает.

Предложен способ определения доброкачественности натуральных селедочных тузлуков по наличию максимума ослабления при длине волны 410 нм. Доброкачественность тузлука означает, в свою очередь, доброкачественность хранящейся в нем сельди. Определение экспрессное.

Ю. Предложенные новые оптические методы контроля выгодно отличаются от многих существующих в технологическом контроле оптических методов тем, что применение их не предусматривает наличия каких-то определенных начальных свойств у контролируемой среды. Например, для этих методов не существенно, какова начальная оптическая плотность среды, степень ее прозрачности, наличие загрязнений и, т.д.

Методы могут быть перенесены и на другие технологические процессы, в частности на те, в которых требуется определять концентрацию светопоглощающих веществ в мутных средах.

II. Описанные способы контроля могут быть реализованы в условиях производства при использовании упрощенных спектрофотометров на интерференционных светофильтрах, с помощью которых график спектрального распределения оптической плотности в логарифмических координатах можно будет воспроизвести по двум точкам. Проверка возможности использования таких приборов и опытная переделка обычного фотоэлектрокалориметра в интерференционный уже сделаны.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих изданиях :

1. Ржепишевский П.М. "Калориметрический метод определения доброкачественности натуральных тузлуков". "Рыбное хозяйство", 1968, 10, 70.
2. Ржепишевский П.М. "Спектры абсорбции натуральных тузлуков", "Известия вузов СССР", Пищевая технология, 1970, 3, 40.
3. Ржепишевский П.М. "Оптический метод исследования процессов в натуральных тузлуках", "Известия вузов СССР", Пищевая технология, 1971, 6, 82.
4. Ржепишевский П.М. "Способ определения доброкачественности натуральных селедочных тузлуков", Авторское свид. № 268739, "Открытия, изобретения, товарные знаки", 1970, 14, 94.
5. Ржепишевский П.М. "Способ определения окончания посола", Авторское свид. № 264760, "Открытия, изобретения, товарные знаки", 1970, 9, 124.

Работа докладывалась :

1. На отчетной научной конференции Одесского технологического института пищевой и холодильной промышленности, 1968 г.
2. На объединенном коллоквиуме Атлантического научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии, 1968г.
3. На заседании межкафедрального совета Астраханского технического института рыбной промышленности, 1971 г.
4. На 41-й научной конференции Одесского технологического института холодильной промышленности, 1972 г.