

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Извлечение экстрактивных веществ древесной зелени при резонансных колебательных воздействиях / Е.Г. Аксенова, Р.Ш. Абиев, Г.М. Островский и др. // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 176-179. - (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Леви А., Сикевич Ф. Структура и функции клетки. - М.: Мир, 1971. - 530 с. [3]. Островский Г.М., Аксенова Е.Г., Абиев Р.Ш. О влиянии колебательных воздействий на механизм процесса экстрагирования из растительного сырья // Процессы, аппараты и оборудование пищевой технологии: Межвуз. сб. науч. тр. / СПбТИХП. - Спб., 1993. - С. 20. [4]. Плаченев Г.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. - Л.: Химия, 1988. - 175 с. [5]. Харук Е.В. Проницаемость древесины газами и жидкостями. - Новосибирск: Наука, 1976. - 190 с.

Поступила 13 февраля 1995 г.

УДК 630*867.2.004.14:664.951.3

З.И. ЛЕБЕДЕВА, А.Н. ЗАВЬЯЛОВ

Центральный научно-исследовательский и проектный институт
лесохимической промышленности



Лебедева Зоя Ивановна родилась в 1945 г., окончила в 1969 г. Горьковский политехнический институт, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центрального научно-исследовательского и проектного института лесохимической промышленности. Имеет 18 печатных работ в области термической переработки древесины.



Завьялов Аркадий Николаевич родился в 1932 г., окончил в 1954 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Центрального научно-исследовательского и проектного института лесохимической промышленности. Имеет 113 печатных работ в области химической переработки древесины.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОПТИЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ*

Предложен способ получения коптильных препаратов на основе конденсата дыма от терморазложения древесины на воздухе без горения.

A new method of obtaining smoking compounds based on smoke condensates from wood decomposition in the air without burning has been suggested.

Для создания особо привлекательных вкусовых качеств у мясной и рыбной продукции издавна применялось дымовое копчение. Обработка дымом одновременно обеспечивала продуктам повышенную устойчивость к окислительным и микробиальным воздействиям при хранении.

Однако в последние 20–30 лет в ряде промышленно развитых стран происходит замена дымового копчения обработкой коптильными препаратами. В частности, в США и Канаде еще в конце 70-х годов около 65 % копченых изделий вырабатывали с использованием коптильных препаратов [7]. Причиной столь быстрого и широкого внедрения способов бездымного копчения является стремление получить экологически чистую продукцию. При обычном копчении продукция загрязняется вредными для человека веществами, содержащимися в ощутимых количествах в дыме. Это относится к таким составляющим дыма, как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Среди них большей канцерогенной активностью обладает 3,4-бензпирен, который по этой причине является индикатором канцерогенности коптильного дыма. В результате контакта продукции с нитрогазами, содержащимися в коптильном дыме, возникает опасность загрязнения ее нитрозоаминами. При бездымных способах копчения она полностью исключается.

Кроме того, обработка коптильными препаратами позволяет ликвидировать загрязнение окружающей среды дымовыми выбросами коптильных камер, внедрить оборудование непрерывного действия, обеспечить точную дозировку коптильных компонентов, получить стандартную продукцию, улучшить условия труда [4,7].

Пищевая отрасль нашей страны тоже стала использовать коптильные препараты. Это отечественные препараты МИНХ и «Вахтоль», производимые до недавнего времени на Вахтанском канифольно-экстракционном заводе из проэкстрагированной щепы пневого осмола. Однако в связи с истощением сырьевой базы пневого осмола и отсутствием перспектив развития канифольно-экстракционного производства, отходом которого является проэкстрагированная щепка, завод в 1991–1992 гг. перешел на выпуск другой продукции.

В небольших объемах на опытной установке Перечинского лесохимического завода из буковых опилок вырабатывали коптильный препарат ВНИИМП, предназначенный для введения внутрь пищевых изделий. Освоить же промышленную установку не удалось из-за технологической недоработки.

* Способ защищен патентом РФ.

В настоящее время коптильные препараты ни в России, ни в странах СНГ практически не производят, используется дымовое копчение. Как известно, концентрация 3,4-бензпирена в готовых продуктах может достигать до 58 мкг/кг. В ряде стран значение этого показателя ограничивается в законодательном порядке. Например, в Германии допустимая доза составляет 1 мкг/кг [5,9].

В России концентрация 3,4-бензпирена в копченой продукции не нормируется. Однако проводятся работы, направленные на введение этого показателя в стандарты на продукты питания.

В сложившейся ситуации становится актуальной проблема разработки технологии получения экологически чистых коптильных препаратов из доступного древесного сырья. В данной статье излагаются основы такой технологии.

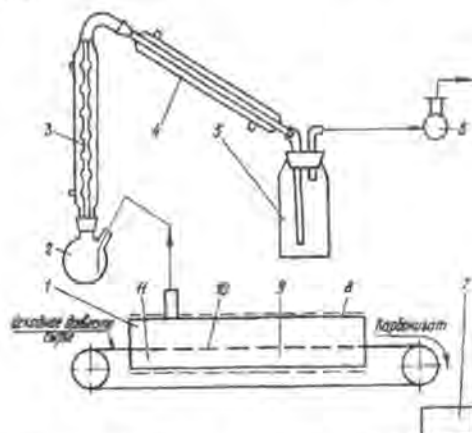
В качестве исходного сырья использовали опилки древесины лиственных пород, получаемые в больших объемах как отходы на пиролизных заводах. Состав опилок: 50 % осины и столько же березы. Опилки подсушивали в естественных условиях до относительной влажности 3 ... 7 % и отсеивали фракцию с размером частиц более 0,5 см.

Основным источником получения коптильных препаратов являются органические соединения, образующиеся при терморазложении древесины. Лучшим сырьем считается конденсат дыма, потому что коптильные компоненты в нем находятся практически в том же соотношении, что и в дыме от сгорания древесины [4]. Для получения качественного конденсата дыма и, следовательно, качественных коптильных препаратов терморазложение древесины необходимо проводить в присутствии воздуха и при возможно низкой температуре. Это температура начала термораспада компонентов древесины (290 ... 350 °С). Сложность осуществления такого процесса заключается в том, что терморазложение древесины на воздухе неизбежно переходит в горение. Это обуславливает развитие высоких температур (600 °С и выше), протекание вторичных реакций преобразования первичных продуктов термораспада древесины, загрязняющих и ухудшающих качество конденсата, в частности увеличение количества образующегося 3,4-бензпирена, что затрудняет получение безопасных коптильных препаратов [3,4]. Поэтому необходимо было прежде всего найти способ, позволяющий проводить процесс дымогенерации древесины без горения.

Изучение процесса дымогенерации древесины показало, что, в отличие от пиролиза древесины, проводимого без доступа воздуха, в этом случае, кроме реакций термораспада компонентов древесины, идет окисление карбонизата древесины кислородом воздуха. Этот процесс, как было установлено [2], протекает по цепному разветвленному механизму, для которого характерно наличие критических параметров. Критическими могут быть температура, концентрация парамагнитных центров (ПМЦ), содержание кислорода, масса древесины. Если в процессе дымогенерации значение одного из перечисленных параметров превысит критическое для данных условий, происходит воспламенение.

Для нашего случая температура дымогенерации задана в пределах 290 ... 350 °С; концентрация ПМЦ при заданной температуре – величина постоянная. Критические значения содержания кислорода и массы древесины определяли на созданной в ЦНИЛХИ непрерывно действующей установке (см. рисунок).

Схема лабораторной установки дымогенерации



Установка включает дымогенератор 1, представляющий собой горизонтально расположенный кварцевый аппарат, внутри которого движется транспортер (сетка 10). Движение транспортера обеспечивает электродвигатель. Поданные на транспортер опилки в процессе перемещения подсушиваются при температуре 150 °С (11) и поступают в зону разложения с температурой 350 °С (9). Температура регулируется электрообогревателем 8. В зоне разложения опилки подвергаются термораспаду в воздушном потоке, который создают насосом 6. Образующиеся при этом парогазы отсасывают насосом 6. Проходя через холодильники 3 и 4, они конденсируются, жидкие продукты собираются в приемниках 2 и 5 и объединяются в один общий конденсат (конденсат дыма), который является основой для получения копильных препаратов. Карбонизат сыпается в приемник 7.

Процесс дымогенерации проводили в условиях искусственного подсоса воздуха. Степень разбавления образующихся парогазов воздухом регулировали разрежением, создаваемым вакуумным насосом (остаточное давление 84 ... 88 кПа). Контроль осуществляли по содержанию кислорода в отходящих газах, которое определяли на газоанализаторе ГХП-3М с точностью до 0,2 %. Массу опилок определяли, измеряя высоту их слоя. Следовательно, критическими параметрами в изучаемом процессе являются содержание кислорода и высота слоя опилок. Варьированием этих двух параметров экспериментально найдены их значения, при которых процесс дымогенерации опилок протекает без горения. При этом температуру в реакционной зоне устойчиво поддерживали в заданных пределах (290 ... 350 °С). Разложение древесины происходило за 2 ... 3 мин.

В процессе дымогенерации опилок наряду с конденсатом дыма получают карбонизат и неконденсируемые газы. Выход продуктов, %: конденсат дыма – 40 ... 45; карбонизат – 20 ... 25; неконденсированные газы (плюс потери) – 30 ... 40. Карбонизат проанализирован по мето-

дикам, применяющимся для анализа древесного угля [1]. Его характеристики, %: влажность – 5,2; зольность – 8,2; нелетучий углерод – 42,0. Анализ неконденсированных газов проводили на газоанализаторе ВТИ-2. Полученные данные свидетельствуют о сильном разбавлении их воздухом. Объемные доли составляющих, %: CO_2 – 2,0; O_2 – 18,2; H_2 – 1,7; CH_4 – 1,4; N_2 – 76,7. Конденсат дыма после отделения отстойной смолы исследовали по методикам для анализа жижки [6]. При плотности конденсата дыма 1,073 г/см³ он содержал 8,0 % общих кислот, в том числе 6,9 % летучих. Остальные компоненты по массовой доле распределены следующим образом, %: фенолы – 2,40; эфиры – 0,60; метанол – 0,29; альдегиды – 0,22; кетоны – 0,31; нейтральные – 0,23; фурфурол – 0,17; растворимая смола – 18,00.

Дальнейшие исследования, направленные на поиск путей получения из конденсата дыма коптильных препаратов, позволили установить, что, используя несложные технологические приемы, можно из конденсата дыма получить следующие коптильные препараты: коптильная жидкость «Российская» для наружной обработки пищевых продуктов и рафинированный коптильный ароматизатор – пищевая вкусовая добавка для введения внутрь продукта.

Технологический процесс осуществляли следующим образом. Обессмоленный конденсат дыма подвергали простой перегонке при температуре 100 ... 115 °С. Процесс заканчивали при достижении плотности кубового остатка не более 1,27 г/см³ во избежание протекания конденсационных процессов, ухудшающих качество кубового остатка – полупродукта, используемого для получения коптильной жидкости. Масса кубового остатка составляла 20 ... 25 %. После промывки водой с целью удаления смолистых веществ и последующего отстаивания получена коптильная жидкость «Российская».

Дистиллят от перегонки конденсата дыма использовали для получения рафинированного коптильного ароматизатора. При органолептической оценке установлено, что он содержит соединения, ухудшающие его запах и затеняющие аромат копчения. Поэтому его облагораживали путем отгона фракции этих соединений при температуре 95 ... 100 °С. Облагороженный таким образом дистиллят затем концентрировали, рафинировали и освобождали от избытка кислот в ректификационной насадочной колонне. При эффективности колонны 20 теоретических тарелок и флегмовом числе 3...5 получали рафинированный коптильный ароматизатор.

Коптильные препараты оценивали по общепринятым показателям: массовой доле фенолов, отвечающих за вкус и аромат копчения [4]; массовым долям кислот, остатка от испарения и метанола, которые являются ограничительными факторами. Массовую долю фенолов в коптильной жидкости «Российская» определяли методом экстракции [6], кислот – методом объемного титрования, метанола – по методике [10], остаток от испарения – весовым методом. Массовую долю фенолов в ароматизаторе определяли колориметрическим методом по реакции с 4-аминоантипирином [8]. Калибровочный график строили по гваяколу – наиболее постоянному компоненту коптильной

Показатель	Значения показателя	
	Рафинированный коптильный ароматизатор	Коптильная жидкость "Российская"
Внешний вид	Прозрачная жидкость желтоватого цвета	Прозрачная жидкость красновато-коричневого цвета
Плотность, г/см ³	1,002	1,025
Массовая доля, %:		
фенолов	0,2	0,8
кислот	0,7	2,0
метанола	0,1	0,1
остатка от испарения	0,3	8,0

композиции. Результаты анализа полученных образцов коптильных препаратов приведены в таблице.

По данным Института питания АМН РФ и Института онкологии им. Н.Н. Петрова, содержание 3,4-бензпирена в полученных образцах коптильных препаратов в 100 раз ниже норматива (10 мгк/ л), рекомендованного Объединенным комитетом экспертов Всемирной организации здравоохранения при ООН по пищевым добавкам [11].

Проведенные в Институте питания АМН РФ токсиколого-гигиенические исследования коптильных препаратов показали отсутствие изменений в организме животных при внутрижелудочном введении. Получено разрешение Главного санитарного врача России на использование этих коптильных препаратов в пищевой промышленности.

Рафинированный коптильный ароматизатор испытан как вкусовая добавка при изготовлении вареных колбас во Всероссийском научно-исследовательском институте мясной промышленности, а также копченых колбасных сыров во Всероссийском научно-исследовательском институте маслоделия и сыроделия. Коптильная жидкость «Российская» испытана при наружной обработке колбасных сыров на маслосырбазе г. Йошкар-Ола. Получены положительные результаты. Указанные организации рекомендовали использовать коптильные препараты в производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. ГОСТ 7657 – 74. Уголь древесный. [2]. Завьялов А.Н., Ефимов Л.М. Самовозгорание древесного угля и совершенствование процессов его стабилизации // Новые разработки в области пиролиза древесины: Сб. тр. ЦНИЛХИ. - Горький: Волго-Вятское кн. изд-во, 1984. - С. 6-12. [3]. Киприянов А.И., Дикун П.П. Образование полициклических ароматических углеводородов при термическом распаде древесины и пути проникновения их в пищевые продукты // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. - М.: Наука, 1981. - 207 с. [4]. Курко В.И. Основы бездымного копчения. - М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. - 23 с. [5]. Макарова Н.А. Разработка способа холодного копчения с применением мелкодиспергированных коптильных препаратов: Дис ... канд. техн. наук. - М., 1986. - 214 с. [6].