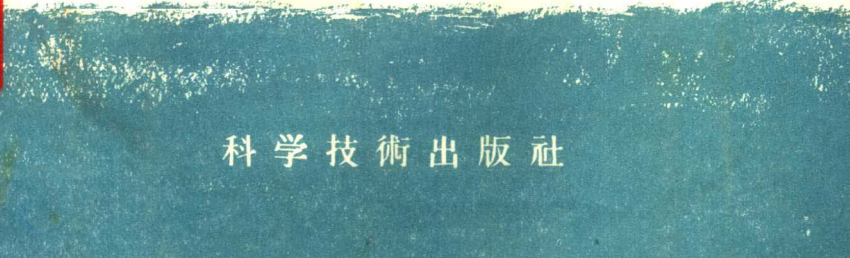


魚及魚制品的若干新測定法

[苏联]И.М.昂尔沙克等著



科学技術出版社

魚及魚制品的若干 新測定法

編譯者

凌關庭 陳光星
張吟棟 顧季寅

校閱者

駱肇蕘 劉治亭

內 容 提 要

本書是根据近年苏联以及美、日各國書刊中有关水產加工新測定方法編譯而成的論文集。書中对水產加工的若干問題如魚及魚制品的新鮮度,魚肝油中維生素D的化学測定法,魚油碘值的快速測定法等等,都作了新的介紹。本書除应用于水產加工外,还适用于一般食品制造業。

魚及魚制品的若干新測定法

編 譯 者 凌关庭 陈光星 張吟棣 顧季寅

*

科 学 技 術 出 版 社 出 版

(上海南京西路 2004 号)

上海市書刊出版業營業許可証出 079 号

上海信誠印刷厂印刷 新華書店上海發行所总經售

*

統一書号: 16119·72

开本 787×1092 1/32 • 印張 8 1/16 • 字數 62,000

1957 年 10 月第 1 版

1957 年 10 月第 1 次印刷,印數 1—8 00

定價: (10) 0.48 元

前 言

在一般有关食品分析檢驗或营养成分測定法的書籍中，可以找到絕大部分和魚類有共通性的測定法：如含氮物質、脂類、鹽類以及各种主要的維生素等等，都有詳細的介紹。这些方法既适用于一般食品，也适用于魚類。但有一些在魚類方面較為突出而又很重要的某些項目：如魚体的表面積、魚類的新鮮度，以及魚（肝）油中維生素 D 的化学測定法等，这些在目前國內外的一般書籍中都很少介紹，即使有，也都是一些不够科学、不太准确的老方法；此外，如水分、含鹽量、魚油的碘值等，虽然已經有了一般通用的測定法，但站在工藝的角度上，总要求这些測定方法既要簡便迅速，又要經濟，甚至希望多采用比化学滴定法更为客觀的物理方法。顯然，这些要求老方法是無力滿足的。

为此，我們針對这些薄弱環節，从國外的書刊中搜集了一些最近的資料，加以選擇匯总后，編成这样一本補充性的小冊子，希望对上述二点能有所裨益。但正由于所撰的范疇希望是最近的、新的測定法，同时也希望是較為理想和成熟的資料（当然这不等于說这里所选的都是理想的、成熟的，相反，其中有許多是值得再作進一步研究的，我們所以这样說，只是覺得它們在目前已能付之实施，且远較老方法为理想、成熟而已），所以选入的面較為狹隘。也極為片斷。

关于所选各篇的主要优点，我們認為有如下一些：

1. 水分的測定一文，將一般所用的干燥称重法改用物理的电滲性測定法，这样可將測定時間由原來的 10 多小时减少到几

分鐘、甚至几秒鐘，省去了象烘箱、天平一類的笨重儀器，而其最大誤差則與干燥称重法相仿；同時可不受鹽類、溫度的影響，所以應用範圍可以很廣，除適用於魚類外，對其他食品及含水量高的物質亦可應用。

2. 魚體表面積一文，雖屬初步嚐試，但不難看出，利用這種理論性的數學計算法，是解決從未解決的表面積測量的有效道路之一，從而有可能使許多與表面積有關的工藝設計和計算，都可以通過它來代替以往的實物試驗：如醃制時鹽水的滲透速度及用鹽量的計算；干燥時水分蒸發速度的計算；冷凍時凍結速度與水分損耗的計算等等。

3. 魚類的新鮮度一般均憑人工感官來判斷，這樣一方面沒有客觀的數字可以表示，同時非有相當熟練的技術不可，而且即使如此，對魚類的初期變質，因外觀極少變化而往往無法辨別清楚，所以顯然這不是一種科學的方法。其他的若干種化學或物理方法，大多敏度不夠，誤差很大，且手續繁而時間長，故均很少實用。這裡，我們同時選了二篇有關新鮮度的資料：一篇系利用揮發性還原物質的量來判斷；另一篇系利用 pH 值的變化來測定。我們覺得：前者的準確度較高，應用面也較大（包括罐藏魚）；但不若后者之輕便、迅速。二者各有利弊，各有其實用價值，所以同時列入。

其他各篇亦均有其一定的優點：如利用導電率測定魚類中的含鹽量，以代替化學滴定法，不但迅速簡便，且可省掉象硝酸銀這一類昂貴的化學藥劑；又如用化學方法來測定魚（肝）油中的維生素 D，可遠較微生物法為方便和易于控制。

以上各點是我們主觀的認識，是否正確恰當，尚希讀者多多

批評指正。

又全稿承上海水產學院水產加工系化學教研組主任駱肇堯
副教授及俄文教研組主任劉治亭先生詳加審校，特此致謝。

編 譯 者 于食品工業科學研究所 1957 年 4 月

目 錄

前言.....	1
魚類制品中水分的電滲性測定法.....	1
[蘇] И. М. 馬爾沙克	
魚體表面積的測量.....	20
[蘇] М. И. 戈列維契 В. П. 宰澤夫	
魚油中維生素 D 的化學測定法.....	31
[蘇] И. Н. 瓦爾金娜 В. Н. 布金	
魚類蛋白質中必需氨基酸的微生物測定法.....	49
[美] N. L. 拉希萊 В. E. 普洛托	
測定魚類及魚類制品中含鹽量的新儀器.....	55
[蘇] И. М. 馬爾沙克	
魚肉新鮮度的揮發性還原物質測定法.....	66
[日] 內藤正一	
魚類新鮮度的 pH 值測定法.....	80
[日] 山本允 曾根原正	
魚油碘值的快速測定法.....	90
[蘇] А. А. 拉查列夫斯基 Т. В. 謝爾格也娃	

魚類制品中水分的电滲性測定法

技術科学碩士 И.М. 馬尔沙克

(譯自苏联魚類工業部全苏漁業海洋科学研究所研究彙報第

二十七卷“漁撈与魚類加工的机械化”，64~75頁，1954)

測定各种物品的水分含量，有很多方法。这些方法、以及这些方法的修正法，在國內外的文献中都有很多記載[2, 7, 9, 10]。其中也有部分是屬於魚類制品方面的[5]；此外，还有不少試驗工作，对各种重要的水分測定法進行了分析[8]，也有为了选择某种適用的方法而進行的各种方法之比較。

但是，所有这些重要方法，沒有一个能滿足現代生產上的要求。这主要是由于所需的分析時間太長，同时需用多种試剂和笨重的器械的緣故。

本試驗工作的目的，是要选择或者設計出一種更理想的水分測定法和儀器。这种儀器能在極短的時間內，不需其他輔助藥劑，而以最簡單的測量方法測出魚類制品中的水分含量。这些条件是生產上最迫切要求的。

因為我們可以考慮到，在魚類制品和半制品的生產過程中，所需求測的水分含量，多半都是整數百分率（而不是小數的百分率），所以我們對於所設計的儀器之精確度採用了 $\pm 0.5\%$ ，即相當于普通標準方法（干燥稱重法）的最大誤差。

我們選擇了測定电滲性（электрическая проницаемость）作為設計的原理；因為水較其他物質（也包括魚體組織）有着較高的电滲性(DK)，所以可以想象，魚體电滲性的大小，与魚體中的

水分含量有着很明确的关系。

物料的电渗性,是利用电容测定的。而在容代的技術水平下,电容的測量可以達到高度准确性。因此,这一原理來測量魚体的水分,無疑地比之其他各种方法有着爭辯的优越性。

电渗性,或称介电常数,是非導电体(电介質)在电学特性上的一种量,这在將电介質置于电場中时,即可观察出來。

关于电介質所產生的这种現象的理論和机制可以一般地概述如下:

如果將任何一种电介質放入电場中(例如大气器),那么电介質的每一部分就开始極化,陽电荷轉向电容器陰極板,而陰电荷轉向陽極板。

电介質的極化有两种不同的过程:分子内部的电荷移动和分子本身的移动。

分子内部的極化是由电子和原子的極化所形成。

电子的極化是由于游离电子(它是一切原子和分子任何时候都具有的)在电場的影响下,轉向陽極板。

原子的極化是由于分子中原子和离子或原子团移位。

在所有电介質中,分子内部的極化(电子与原子)与分子的移动与否無關。

在液体电介質中,电介質的分子顯然是移动的。此外还可观察到由于雜乱分布的偶極分子因确定方向而產生極化;也就是在这些分子中,电荷的分布顯然是不均一的;在这不对称的分子中,内部的分子場產生弯形,因而具有着它自己的电力矩。

偶極的定向與永久磁鐵的沿着磁力綫方向的定向相似。偶極分子的運動，是在電力矩的作用下，當電荷移位時所產生的（圖1）。

因此，電介質的全部極化是由電子、原子以及分子的偶極化，或定向的結果所形成的。

電介質整體所發生的極化，在它與電容器接觸的界面上達到最高值，並在該處形成了面電荷。而這種電荷的存在，決定了電容器電容量的大小。

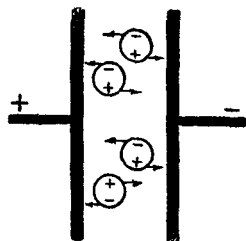


圖1. 電容器場內偶極分子電荷的移位圖

由於電介質極化的結果而產生的相反電荷，與電容器外來電荷互相中和。這種作用愈大，則表示電介質的極化愈強，也即是這種電介質的電滲性愈大。

根據物質的分子結構，可以從理論上計算出它的電滲性。這主要是從構成這種物質的原子數、結合鍵以及原子折射出發的。計算是

不過，實際上，一種物質的電滲性是用該物質充滿電容器後的實際電容與空氣所充滿時的電容之比來表示的。而空氣的電容與同樣大小的空容器之電容相等，即為1。

在則接近

$$\epsilon = \frac{C_x}{C_0}$$

式中： ϵ ——物質的電滲性；

C_x ——電容器充滿物料後的電容；

C_0 ——空的電容器之電容。

這也就是說，一種物質的電滲性是表示着這種物質在充滿電容

器时的电容,大于空电容器时的电容之倍数。

因此,电渗性的测定也就是测量并比較電 器的电容。

水的电渗性 $\varepsilon=81$, 而大多数的干燥物質, 不超过 $2 \sim 10$ (表 1)。

表 1. 某几种物質的电渗性(ε)

物質名称	ε	物質名称	ε	物質	ε
玻 璃	5~10	腊	5~8	苯	84
瓷 器	6	大 理 石	8~9	1 大 压 下	
云 母	6~9	玻 璃 珀	2~8	之 空	1.0006
胶 木	2~7	煤 油	2.0	100 压	
模 皮	2~3	汽 油	2.3	下 之)	1.055
硫 黄	3.6~4	水	81	鹽	1.003

因此,当大多数物質所含的水分增加时,其电渗性也就增加。同样,这种物質的电容也增加。

例如,魚粉的水分从 10% 增加到 30% 时,魚粉所充满之电容器的电容,即由 $1n\phi$ (微微法拉第)增說增加了 8 倍。

必須指出,魚粉、魚肉漿和魚体組織在电值^①是極小的,僅約十分之一 $n\phi$ 。所以为斗用魚类的上的絕對水分含量而進行的电容測量时,需要使用模方法和裝置。

鹽類的影响

用普通一般的裝置來測量魚類制品的电容是不可思的,因

① 此处及以后所述之魚粉、魚体組織等的电容,均系將該物料裝滿电容器后所測得的电容。

為在魚類制品中存在着溶解的鹽類(氯化鈉)。當將裝滿鹹魚的電容器與測量電路接通時,含鹽的魚體就成了封閉的(分路的)導體,這種導體就是魚體組織溶液中的電解質。這一現象是任何其他含有電解質的物質或制品所共有的。正因為如此,所以以前應用測量電容的原理來測定水分的方法,未能獲得普遍應用。

在測量濕的魚粉、魚肉漿和魚肉的電容時,為了消除這種電容器測量上的干擾現象起見,我們採用了有被膜的電容器,即用其他的電介質(漆、玻璃、有機玻璃等)使電容器與分析的物質隔離。

這種被膜電容器的初步試驗指出,在水中含有極低濃度的鹽類也能增加被膜電容器的電容,但這種增加的電容在鹽類濃度進一步增加,一直到飽和為止,却始終不變(圖2)。

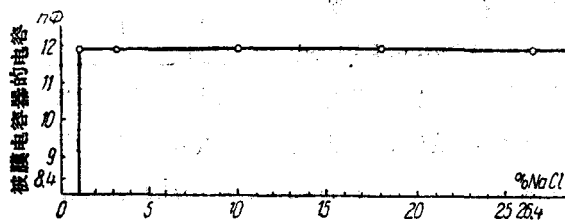


圖2. 被膜電容器裝滿鹽類溶液時之電容

在另一感應電路中,用裝有對數電容器的標準信號發生器(Генератор Стандартного Сигнала [ГСС])上的電流與電壓共振(或稱串聯與并聯共振, резонанс тока и напряжения)的方法來進行測量。而用КВ-1型真空管電壓表作為共振時電壓的指示器。

用長方形的玻璃小杯作為被膜,其大小為 $13 \times 20 \times 40$ 毫米,

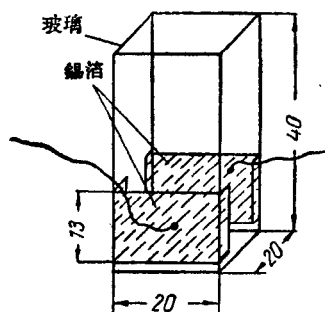


圖 3. 盛鹽類溶液的被膜電容器

壁厚為 0.5 毫米(圖 3)。這小杯兩個相對壁的外表面,于离底略高处安放一層薄的錫箔,以便作為從被膜電容器至測量電路的導體。

這樣一來,灌在小杯里的試液與離子電流就被小杯玻璃壁所隔離。在圖 4 電路中所包括

的有被膜電容器 C_x , 對數可變電容器 C_n , 真空管電壓表 ΠB 和 rcc 發生器。

測量的方法則根據以下的方式進行。當裝置中所有的線路接妥之後,在被膜電容器空的時候,使電路發生共振;并記錄由共振所產生的真空管電壓

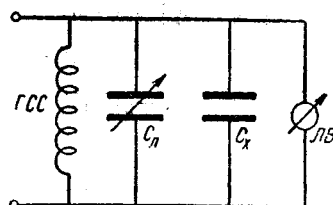


圖 4. 包括對數電容器的電路圖

表指針的最大讀數(在共振時電容器 C_x 被膜上的電壓立即達到最大值,見圖 4)。然後在被膜電容器中注滿鹽類溶液(或其他試驗物料)。這樣就由於在原有電容上,另外增加了盛有溶液的被膜電容器之電容,因而擾亂了電路。故須根據共振時所超出的電容大小,來適當地轉動可變電容器 C_n 的旋鈕之角度。再根據可變電容器刻度盤上二者之差,即得注有溶液時被膜電容器電容的微微法拉第數。

我們曾對各種不同濃度的氯化鈉水溶液之電容進行過測量;從濃度 0.001% 起,每一間隔增加 0.002%。結果在圖 5 上可

以看出,當氯化鈉溶液之濃度遞次增加時,溶液的電容亦逐漸增高;當濃度到達 0.02% 時,電容即達到最大。此後,一直到飽和為止,溶液的電容却始終不再變化。

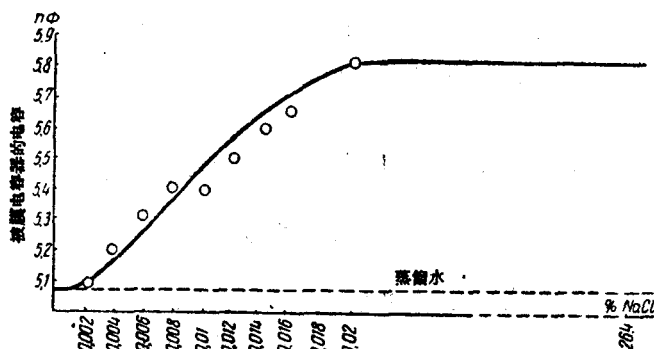


圖 5. NaCl 溶液之濃度對被膜電容器電容之干擾

由於一般的魚類或其他制品的試料,總含有大於 0.02% 的鹽類;所以在實際上,用上述的這種被膜電容器來測量含鹽的魚類時,可不致因此而干擾其電容。關於這一點,在下面的各種不同含鹽量魚類電容的測量中,得到了証實。

將不同含水量的含鹽魚粉和不含鹽魚粉,分別放入電容器

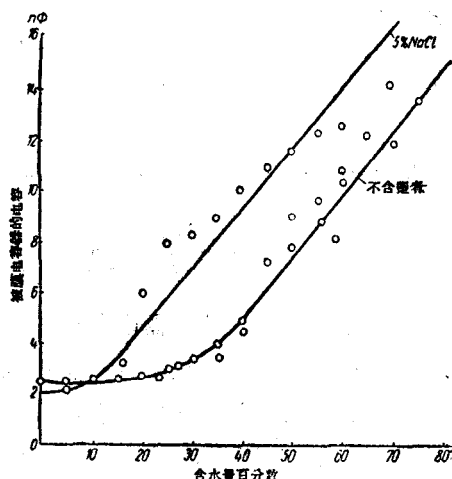


圖 6. 含鹽與不含鹽魚粉電容的測量

后進行測量,所得的結果如圖 6 所示。在圖中可以看出,在魚粉含水量少的时候,由于不含鹽的魚粉,其所含的水分少,所以当它“天然”所含有的少量鹽類溶解其中,即使其含量大于 0.02%,所以含鹽与不含鹽魚粉的电容是在同一水平線上。而当水分变大时,不含鹽魚粉的电解質濃度就減小了,而且顯然是小于 0.02%,因此电解質的濃度就影响到电容,使不含鹽魚粉的曲綫逐漸移向含鹽魚粉曲綫的下面,并离开了它。

温度的影响

試料的温度也能影响电容的大小。我們測量了裝滿各种不同温度的蒸餾水、鹽水和魚粉之被膜电容器的电容(圖 7 与圖 8)。

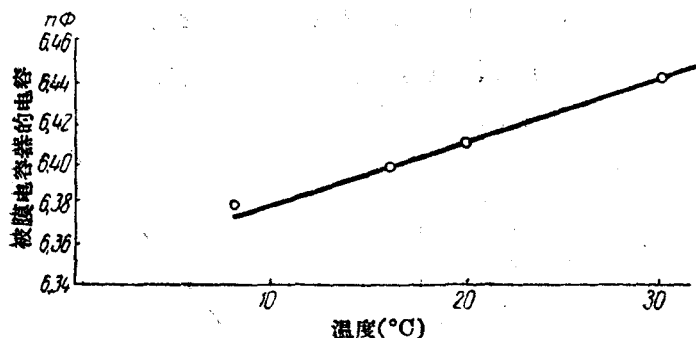


圖 7. 溫度对被膜电容器电容的影响——試样为魚粉(含水量 25%)

裝有魚粉的被膜电容器电容的温度系数,在 0~30°C 內是每 1°C 等于 0.046%。这当然不能認為是一个过份大的数字。实际上,温度的变动幅度可以認為是 20°C。那么,在魚粉的电容測量上,因温度系数而引起的最大誤差为 0.25% (水分百分数)。

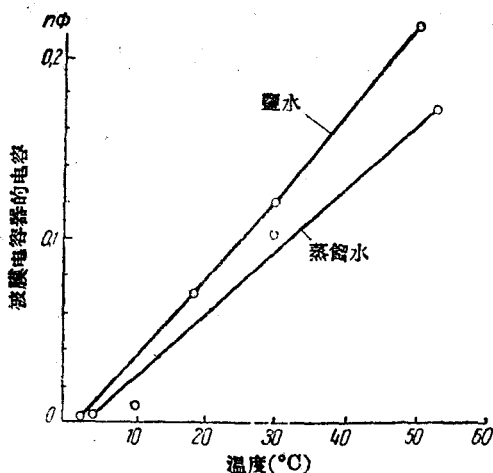


圖 8. 溫度对被膜电容器电容的影响——試样为水

为了測量魚肉的电容,我們設計了一种特制的三叉形的被膜电容器(圖 9)。叉子的齒 1 系該电容器的底板,它的外面为有机玻璃所制的被膜 2 所隔离。通过电綫 3 由底端向金屬齒的末端与裝置相連接。由里脊肉切成的魚塊,照准齒,刺在叉子上;并使試驗的魚肉完全填滿齒与齒之間的間隔。我們試驗所用的試料是新鮮的和腌制的鱈魚塊,并为取得各种不同含水量之試样起見,使之在不同的時間內逐漸干燥。而在測定被膜电容器电容之后,取魚塊的中心部分,用标准的

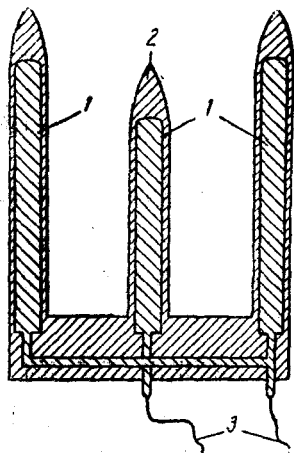


圖 9. 測量魚肉电容用之被膜电容器

方法測定其所含之水分。在圖 10 上可以看出，安放在魚體（鱈魚）上的被膜電容器電容之變化，決定於魚體內的水分含量。

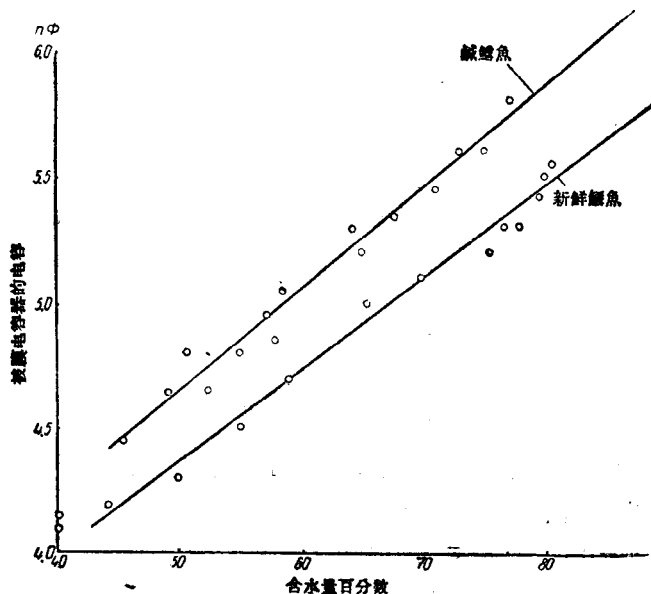


圖 10. 鱈魚肉的電容大小決定於它的含水量

正象在圖 10 中所看到的，電容與水分的直線關係很明顯的被表示出來，醃制魚的被膜電容器之電容，比之新鮮的要略為高些。同時，與魚粉的情況一樣，兩曲線隨著水分的增加而逐漸分開。

必須指出，不完善的裝置和笨重的測量儀器，妨礙了測量上的高度準確性與示度的明確和穩定；首先在電容的測量上，所有電路的總電容和電路的電容過大，就使測量不能達到理想的敏感程度。同時，由於發生器頻率的不穩定和頻率的不足，使在測