

## ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖИРАХ РЫБ И МОРСКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ В СВЯЗИ С ОКИСЛЕНИЕМ И ПРО- ГОРКАНИЕМ ИХ ПРИ ХРАНЕНИИ И ПУТИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОКИСЛЕНИЯ

К. П. Петров

CHEMICAL AND PHYSICAL CHANGES IN CONNECTION WITH THE  
OXYDATION AND RANCIDITY IN STORED FATS OF FISH AND  
SEA MAMMALS; MEANS FOR PREVENTING OXYDATION

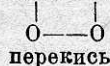
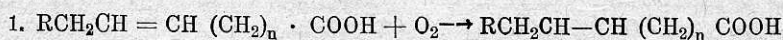
By Petrov, K. P.

### ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О ПРОЦЕССЕ ПРОГОРКАНИЯ

Прогоркание жиров возникает в основном при воздействии на них кислорода и воды и ускоряется такими факторами, как свет и тепло. В результате разрушения химической структуры непредельных жирных кислот накапливаются перекиси, окиси, озониды, альдегиды и кетоны, которые сообщают жиру неприятные прогорклые свойства. В литературе имеются указания на то, что наряду с непосредственным влиянием кислорода на жиры при их прогоркании имеют место энзиматические процессы (Liebig), также ведущие к прогорканию. Известный исследователь в этой области Н. Е. Fierz David (2) указывает на роль грибов (*Penicillium glaucum* и *Aspergillus niger*) в этом процессе.

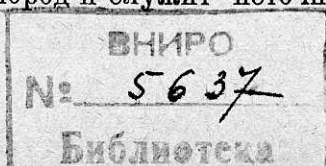
Нужно отметить, что основную роль при прогоркании большинство авторов приписывает кислороду. Наряду с образованием продуктов, сообщающих жиру прогорклые свойства, при окислении идет образование продуктов полимеризации и полиоксикислот, что вызывает в прогорклом жире еще некоторые дополнительные внешние изменения, как образование уплотненных пленок и сгустков, а также изменение их цвета. Таким образом процесс окисления идет по следующим направлениям:

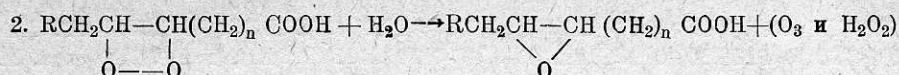
#### Схема прогоркания



Перекись — соединение нестойкое, при наличии воды оно распадается на окись и свободный атомный кислород и служит источником образования озона и перекиси водорода:

<sup>2</sup> Труды ВНИРО, т. VI

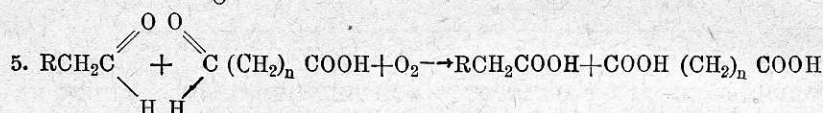
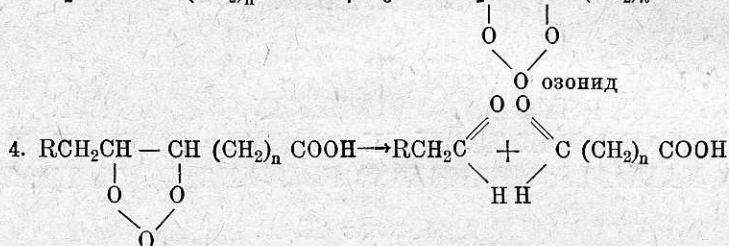
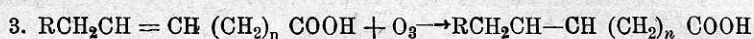




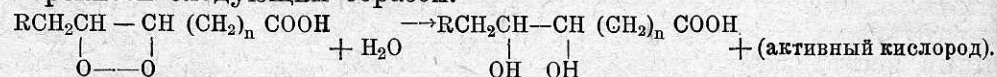
Образование озона может также идти при влиянии коротких лучей спектра (фиолетовых и ультрафиолетовых). Следовательно, при обычных условиях прогоркания мы имеем два случая образования активного кислорода в жире.

Первая фаза окислительного процесса, идущая при воздействии неактивного кислорода, может идти в указанном направлении лишь при наличии катализаторов, которые всегда могут быть в жирах в достаточном количестве для того, чтобы дать начало данному окислительному процессу. Такими катализаторами могут быть металлы, ферменты и др.

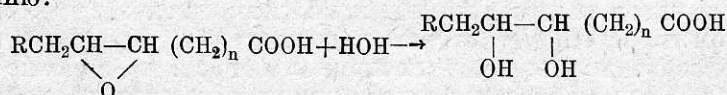
При наличии озона окисление новых молекул непредельных жирных кислот идет с образованием нестойких озонидов, разрывом двойных связей, через альдегиды к новым низкомолекулярным кислотам как предельным, так и непредельным, как одноосновным, так и двухосновным.



При прогоркании жира имеет место образование оксикислот (в рыбьих жирах главным образом полиоксикислот) и полимеризация жирных кислот. Образование оксикислот при прогоркании идет из перекисей следующим образом:



Такое образование оксикислот из перекисей наводит на мысль, что вначале идет нормальный распад перекиси с образованием окиси, перекиси водорода и озона, как это уже указано выше, а образующаяся окись дает соответствующую диоксикислоту по следующему уравнению:

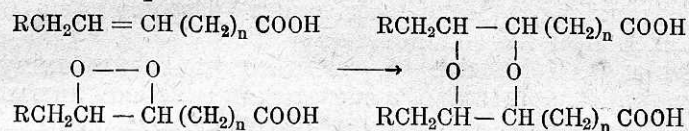


т. е. так, как предполагает Гацура, при умеренном окислении перманганатом в щелочной среде через глицидную кислоту. По Вагнеру, при окислении перманганатом идет окисление воды путем отнятия от двух молекул воды по одному атому водорода, и образующиеся таким образом гидроксилы присоединяются по месту двойной связи, что также не лишено оснований. Но поскольку в процессе окисления воздухом образуется окись, то последняя с водой может дать диоксикислоту; конечно, наряду с образованием диоксикислоты из окиси

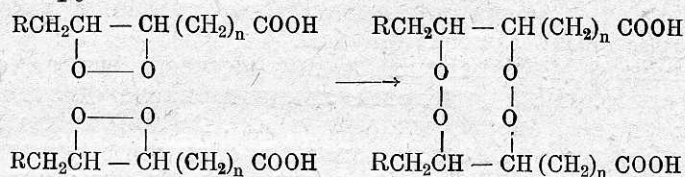
может иметь место также и образование ее непосредственно и из перекиси.

Итак, данный процесс можно представить в следующем схематическом виде. Вначале образуется перекись, которая при распаде дает окись, перекись водорода и озон. Окись с водой образует диоксикислоту. Озон с новой молекулой непредельной кислоты образует озонид, который при распаде дает через альдегиды две новые кислоты. В результате такого окисления мы наблюдаем уменьшение числа двойных связей и увеличение количества карбоксиллов, что и отмечается, с одной стороны, понижением иодного числа и возрастанием числа омыления и, с другой стороны, нарастанием летучих одноосновных кислот (число Р. М. и Поленске) и другими изменениями в константах жира, на чем я более подробно остановлюсь в экспериментальной части этой работы. Наряду с образованием указанных продуктов при окислении имеет место процесс полимеризации, идущий через перекиси по Фаррону и Эйбнеру.

В одном случае полимеризация может идти за счет соединения двойных связей с перекисями:



И в другом случае полимеризация может идти за счет соединения перекисных групп:



В триглицеридах линолевой, линоленовой и других жирных кислот с большим числом двойных связей одновременно может иметь место образование продуктов полимеризации как за счет двойных связей с перекисями, так и за счет перекисных групп между собой. В данном случае наряду с внутримолекулярной полимеризацией может иметь место и экстрамолекулярная полимеризация.

Образование оксикислот и продуктов полимеризации ведет лишь к сильному понижению иодного числа, не нарушая числа омыления. Одновременно могут идти все три процесса, т. е. образование новых кислот с разрывом двойных связей, образование оксикислот и образование продуктов полимеризации. В то же время лишь первый процесс может влиять на изменение числа омыления, а поэтому при окислении мы должны часто наблюдать при сильном понижении иодного числа сравнительно небольшое возрастание числа омыления, что на самом деле практически нередко и наблюдается.

## АНТИОКИСЛИТЕЛИ

Сильное влияние на ускорение хода прогоркания оказывает присутствие катализаторов, например солей кобальта, свинца, марганца, железа и ряда других. При выработке жиров в железной аппаратуре в них могут попасть незначительные количества железа, которые так или иначе усилят процесс прогоркания жира. Железо может быть также внесено и вместе с поваренной солью во время высаливания жира при выварке. В общем, в ряде операций, связанных с техноло-

гическим процессом выработки жиров, попадание в них солей металлов становится неизбежным, а поэтому окисление жира идет не только при наличии аутооксидации, но и при наличии катализаторов, часто попадающих извне.

Процесс окисления, даже в присутствии таких сильных катализаторов, как кобальт и марганец, удается значительно замедлить путем введения в жир так называемых антиокислителей.

Morell (5) при изучении действия антиокислителей на высыхание олиф и масел нашел, что 1%  $\alpha$ -нафтола уменьшает скорость окисления в присутствии кобальта и марганца. Но все же опыт показал, что действие антиокислителей не останавливает совершенно окислительного процесса в присутствии катализатора. В. Новиков (27), проводивший опыты с тщательно перегнанной (в вакууме) линолевой кислотой, отмечает, что при прибавлении  $\beta$ -нафтола окисление линолевой кислоты, свободной от возможных минеральных примесей, приостанавливается. Действие антиокислителей, повидимому, в основном связано с аутооксидационным процессом. Действие же  $\alpha$ -нафтола в присутствии катализаторов Morell объясняет разрушением пероксидов, образовавшихся при их содействии.

F. Rhodes и H. Goldsmith (6) отмечают удлинение индукционного периода при окислении жира с обычным сиккативом линолеата после добавления в него ламповой сажи, что они объясняют адсорбцией сажой аутооксидаторов — пероксидов. Задерживающее действие продолжается до определенного предела, дальше которого окисление идет нормально, т. е. сажа насыщается перекисями и уже не в состоянии адсорбировать аутооксидаторы.

Joshio Tanaka и M. Nakamura (7) при изучении влияния различных антиокислителей на окисление льняного масла сделали следующие выводы: 1) все фенолы оказывают на льняное масло антиоксидирующее действие; 2) фенолы можно расположить соответственно их антиоксидирующему действию следующим образом: пирогаллол > гидрохинон > пирокатехин > флороглюцин > безводный резорцин > флороглюцин ( $H_2O$ ), фенол (карболовая кислота); 3) крезолы и нитрофенолы имеют более сильное антиоксидирующее действие, чем обыкновенный фенол. В особенности велико действие нитрофенола.

В. Новиков отмечает как наиболее сильно замедляющий антиокислитель  $\beta$ -нафтол: достаточно 1% его, чтобы даже в атмосфере кислорода при 60° предотвратить окисление линолевой кислоты. Кроме  $\beta$ -нафтола им испытывались фенолы, спирты, альдегиды, кислоты, амины, но ни одно из этих соединений не действовало так сильно замедляющим образом на окисление испытуемой линолевой кислоты, как  $\beta$ -нафтол. Прибавление 1%  $\beta$ -нафтола к льняному маслу предохраняло его в продолжение двух лет от окисления и полимеризации; вязкость и иодное число не изменились.

Кроме упомянутых антиокислителей получены положительные результаты с такими антиокислителями, как салигенин, ацетил, тиомочевина, тимол, гваякол,  $\alpha$ -нафтиламин, резорцин, креозол, гвоздичное масло, сафрол, бензойнокислый натр, ментамин, муравьиный альдегид, анилин, пиридин, хинолин и ряд других соединений (фенолов, а также спиртов, альдегидов, кислот и аминов). Количество вводимых в жиры и масла антиокислителей колеблется примерно в пределах 0,01 — 5%.

Не лишне остановиться на отдельных конкретных случаях применения антиокислителей, которые могут быть использованы для предотвращения окисления жира рыб и морских млекопитающих.

H. Marzelet (9) рекомендует консервировать рыбью печень 2 — 5% муравьиного альдегида. Он указывает, что после четырехмесячного

хранения константы жира остались без изменения, лишь незначительно повысилось кислотное число.

G. Fiego (8) испытал действие ряда антиокислителей на свиное сало и нашел, что предохраняющее действие оказывают резорцин в количестве 1%, гваякол—0,06%, тимол—2,5%, креозол—0,25% и гвоздичное масло—0,38%.

Свиное сало, обработанное 0,5% сафрола, 1% бензойнокислого натра, не прогоркает в течение 4 недель при хранении в теплом месте и в течение 10 недель при хранении в холодном месте и в темноте. Совершенно предохраняет от прогоркания ментамин, но последний вызывает пожелтение сала.

Кроме предотвращения окисления жиров путем прибавления к ним антиокислителей, имеется возможность частичного удаления уже образовавшихся продуктов окисления, сообщающих жирам прогорклые свойства. J. V. Wagon и E. M. Deck (13) обрабатывали прогорклые жиры глиной. В результате перемешивания с 5% глины в течение 3 часов (или 10% в течение 2 часов, с 20%—1 час) прогорклое кокосовое масло теряло всякие привкусы прогорклости.

G. Fiego (14) нагревал кокосовое масло с 5% глинозема в течение 45 минут и с 10% глинозема в течение 15 минут, вследствие чего оно теряло прогорклые свойства.

### ОБЪЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОГОРКАНИЯ ЖИРОВ

Одним из главнейших продуктов окисления жиров являются перекиси. Перекиси, как уже было разобрано выше, предшествуют дальнейшим продуктам прогоркания—альдегидам и кетонам, а также и оксикислотам и частично продуктам полимеризации.

Следовательно, перед исследователем совершенно определенно намечается путь изучения процесса прогоркания через изменение основных химических и физических показателей, как иодное число, число омыления, кислотное число, число R. M., Поленске, процент оксикислот, удельный вес, показатель преломления и другие хорошо разработанные показатели, которыми мы широко пользуемся в нашей повседневной лабораторной практике при изучении свойств жиров. Но наряду с этими показателями возникает необходимость исследования таких промежуточных продуктов окисления жиров, как перекиси, альдегиды и кетоны, которые непосредственно сообщают жиру прогорклый вкус и запах. Для данного вида продуктов мы одновременно можем наблюдать явление их нарастания при окислении неперелетной части жира и явление их убывания при дальнейшем переходе в более или менее конечный продукт окисления. Поскольку альдегиды сами обладают антиокислительными свойствами, нужно полагать, что возможна некоторая задержка окисления при известном количестве накопленных самых разнообразных альдегидов, и процесс возрастания промежуточных продуктов резко пойдет вниз, что мне и удалось наблюдать при количественном определении альдегидов. Таким образом альдегиды являются как бы „регулятором“ процесса прогоркания, задерживая его на определенной высоте. Поэтому метод исследования промежуточных продуктов весьма осложняется и не может дать более или менее надежных результатов. О степени окисления жира в процессе его прогоркания можно судить, лишь имея по возможности все характеризующие этот процесс показатели, не ограничиваясь учетом промежуточных продуктов. Учет промежуточных продуктов лишь дополнительно проливает свет на природу данного процесса.

В литературе имеется достаточное количество описаний отдельных приемов и методов исследования промежуточных продуктов окисле-

ния как с качественной, так и с количественной стороны. Я не буду останавливаться на их описании, так как это должно входить скорее в план учебника по химии и анализу жиров, чем в эту работу, и лишь ограничусь перечнем со ссылкой на литературу.

**Перекиси.** Bulier (16) и Ditz (10) рекомендуют качественную реакцию, основанную на выделении перекисями свободного иода из иодистого калия, который обнаруживается по посинению раствора крахмала. Tschirch и Varben производят количественный учет выделенного перекисями иода путем экстрагирования его иодистым кали и титрования гипосульфитом. Основным недостатком этой реакции является медленное и неполное освобождение иода перекисями.

А. Taffel и С. Revis (22) подвергают ее как интересную реакцию более детальному и тщательному изучению. Они обратили внимание на обильное и скорое выделение иода при встряхивании прогорклого масла с насыщенным раствором иодистого калия с избытком ледяной уксусной кислоты, усиливающееся при повышении температуры до кипения. Это и послужило им основанием для дальнейшей разработки количественного метода определения перекисей.

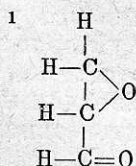
Весьма чувствительной на перекиси является реакция с водным раствором гемоглобина (дает синюю окраску), предложенная Vintilesco и Popesco (11). Также очень чувствительной на перекиси можно считать реакцию прогорклых жиров с раствором желтой кровяной соли и  $\text{FeCl}_3$ ; при этой реакции после встряхивания сначала наблюдается зеленое окрашивание, которое в дальнейшем переходит в синее.

**Альдегиды.** В последнее время наиболее широкое распространение получила реакция на альдегиды, предложенная Крейссом (12), с теми или иными видоизменениями, предлагаемыми рядом авторов, работающих в этом направлении. Реакция проводится путем прибавления раствора флороглюцина и соляной кислоты удельного веса 1,19. Появление малиново-красного окрашивания указывает на прогорклость масла или жира. Реакция весьма чувствительна, но сильно прогорклые жиры или вовсе не дают окраски или же дают ее весьма слабо. Последнее связано с тем, что реакция Крейсса открывает в жирах эпигидринальдегид<sup>1</sup>, который в дальнейшем разрушается. Эта реакция нарушается при известных концентрациях других альдегидов из ряда жирных кислот.

Powik Pritzker и Jungkuz (23, 24) в своих работах отмечают, что эпигидринальдегид находится в прогорклых жирах не в чистом виде, а в виде ацетала. При действии соляной кислоты эпигидринальдегидацеталь отщепляет альдегид, и последний уже реагирует с флороглюцином.

А. Taffel и Revis (22) проводят опыты с несколько измененной реакцией, дающей возможность сравнить степень окраски с флороглюцином одного масла с окраской другого. Авторы смешивали масло (5—10  $\text{см}^3$ ) с 10  $\text{см}^3$  концентрированной соляной кислоты, затем прибавляли 10 капель 5%-ного раствора флороглюцина. Окрашенный кислотный слой отделялся и сравнивался с отделенным окрашенным кислотным слоем другого масла.

В заключение следует отметить, что способ Крейсса безусловно



весьма полезен, но только для качественных реакций и мало пригоден для количественных определений, так как реакция сама по себе, а также и продукт реакции являются весьма неопределенными.

Второй, весьма распространенной реакцией на альдегиды является восстановление аммиачного раствора азотнокислого серебра. Эта реакция предложена еще в 1898 г. А. Schmidt (16) предлагает для открытия альдегидов в жирах воспользоваться солянокислым метафенилгидразином и фенилгидразином.

Кроме указанных реакций имеется весьма чувствительная и характерная реакция альдегидов с фуксиносернистой кислотой. Для обнаружения альдегидов в жирах с фуксинсернистой кислотой известны так называемые реакции Шиффа и Фелленберга, различающиеся между собой некоторыми деталями. Шифф предлагает готовить реактив следующим образом. В мерную колбу емкостью в  $250 \text{ см}^3$  наливается  $30 \text{ см}^3$  0,1%-ного алкогольного раствора фуксина,  $15 \text{ см}^3$  водного раствора сернистокислого натрия уд. веса  $1,26(30^\circ \text{ Bé})$  и  $30 \text{ см}^3$  воды, размешивают и к смеси через 1—2 часа приливают  $15 \text{ см}^3$  разбавленной (1:3) серной кислоты и затем добавляют до метки 50% спирта. Фелленберг предлагает готовить реактив так: 1) 5 г фуксина растворяется в  $800 \text{ см}^3$  воды в мерной колбе на  $1000 \text{ см}^3$ ; 2) отдельно растворяется 12 г кристаллического сернистокислого натрия в небольшом количестве воды, после растворения к последнему прибавляется  $100 \text{ см}^3$  нормального раствора соляной кислоты. Два последних раствора смешиваются в литровой мерной колбе и доливаются водой до метки.

Реактивы Шиффа и Фелленберга хранятся в темном месте или в темной склянке (покрытой асфальтовым лаком) и употребляются в бесцветном виде.

Академик Н. Я. Демьянов (41) предлагает использовать реакцию Шиффа для количественного определения альдегидов в жирах колориметрическим путем. При проверке реакции Шиффа для количественного определения мне не удавалось получить сколько-нибудь удовлетворительных результатов. Реактив Шиффа оказался недостаточно чувствительным для колориметрического метода определения альдегидов в жирах, он не давал хорошо выраженного окрашивания при небольших навесках жира 1—2 г (для жиров среднепрогорклых), а навеска жира 5—10 г давала мутные дестиллаты, и муть значительно усиливалась при прибавлении реактива. Таким образом даже при пользовании компаратором не удалось получить каких-либо надежных количественных результатов. Реактив Фелленберга оказался более чувствительным, чем реактив Шиффа, и был мной использован для разработки колориметрического метода определения альдегидов в жирах, на чем я более подробно останавлиюсь в экспериментальной части этой работы.

## ДРУГИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СТЕПЕНИ ПРОГОРКАНИЯ ЖИРОВ

Как уже указано, наряду с накапливанием в жирах таких промежуточных продуктов, как перекиси и альдегиды, идет уменьшение числа двойных связей (падение иодного числа), возрастание числа карбоксилов (увеличение числа омыления и кислотного числа), образование оксикислот (растет процент оксикислот) и т. д., т. е. наблюдаются сдвиги в основных химических и физических показателях, которые мы привыкли называть константами. Кроме исследования степени прогорклости жира по нарастанию количества перекисей и альдегидов, по изменению так называемых констант жира в литературе известно большое количество других методов, прямо или кос-

венно указывающих на степень изменения жира при прогоркании. О главнейших из них я и хочу упомянуть.

J. Grossfeld (26) предлагает для определения прогорклости жира так называемое каприловое число. Под этим числом подразумевается количество жирных кислот, выраженное в  $см^3$  N/10 раствора в расчете на 5 г жира, осаждаемых из омыленного раствора их в виде медных солей. При прогоркании жиров наблюдается большое повышение каприлового числа<sup>1</sup>.

Issoglio (19) предлагает измерять степень прогоркания жиров числом „окисления“, т. е. количеством миллиграммов кислорода, которое требуется для окисления веществ, перегнанных с водяным паром из 100 г жира. Метод сводится к следующему: 25 г жира со 100  $см^3$  воды перегоняются водяным паром так, чтобы в 10 минут перегналось 100  $см^3$  смеси, 10  $см^3$  хорошо перемешанного дистиллата смешивают с 50  $см^3$  воды, добавляют 10  $см^3$  20% серной кислоты и 50  $см^3$  N/100 перманганата и кипятят 5 минут в колбе с пришлифованным обратным холодильником. После охлаждения в колбу прибавляют 50  $см^3$  N/100 раствора щавелевой кислоты и дотитровывают тем же раствором перманганата. Для внесения поправки на влияние посторонних факторов ставится холостая проба.

Кроме исследования степени прогоркания есть довольно оригинальный метод определения скорости прогоркания жира, предложенный Issoglio (20). Метод основан на учете количества летучих продуктов, уносимых в течение определенного промежутка времени постоянной струей воздуха, проходящего над увеличенной поверхностью жира, подогреваемого до определенной температуры. Увеличение поверхности окисляемого жира достигается путем пропитывания им определенного кусочка фильтровальной бумаги. Учет уносимых с воздухом продуктов окисления достигается путем пропускания их в титрованный кислый раствор перманганата, где они уже окончательно окисляются. Учет перманганата ведется обычным путем обратного титрования (по щавелевой кислоте)<sup>2</sup>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты изучения и условия хранения

Для изучения были взяты жиры по возможности от таких рыб и морских млекопитающих, которые являются источником достаточно большого количества ценного жира, получаемого в производственных условиях. Для исследования изменения жиров при хранении были взяты следующие образцы: 1) печеночный тресковый жир, вытопленный на тральщике острым паром (нефильтрованный, т. е. вместе с осадком твердых триглицеридов); 2) жир из внутренностей леща, вытопленный в котле на голом огне; 3) жир гренландского тюленя, полученный холодным способом (т. е. путем измельчения сала и дальнейшего фильтрования измельченной массы через бумажный фильтр); 4) тот же жир (гренландского тюленя), полученный также холодным фильтрованием измельченного сала, но после нагретый (уже в чистом, выделенном виде) в течение 3 час. при температуре 110—115° (табл. 1).

<sup>1</sup> Подробное описание методики определения „каприлового числа“ см. В. Н. Ручкин, Прогоркание жиров, стр. 42—44.

<sup>2</sup> Данный метод довольно удачно освещен в сборнике рефератов Всесоюзного научно-исследовательского института растительных масел и маргарина. — Новое в технике маслорайно-жировой промышленности, Снабтехиздат, вып. II, 1932, стр. 24—30.



## Химическая и физическая характеристика исходных образцов

Название образцов	Кислотное число	Иодное число	Число омыления	Удельный вес	Рефракция
Жир тресковой печени . . . . .	0,54	159,0	187,2	—	1,4798
Жир внутренностей леща . . . . .	4,85	107,7	192,6	0,9258	1,4795
Сырой жир гренландского тюленя .	0,64	153,4	188,8	0,9287	1,4790
Нагретый жир гренландского тюленя . . . . .	1,28	151,4	189,6	0,9247	1,4792

При испытании с реактивами Шиффа и Фелленберга все жиры дали положительные результаты; реактив Шиффа, как правило, давал более бледное окрашивание, чем реактив Фелленберга.

Отдельные пробы этих жиров хранились в следующих условиях:

1) в лаборатории на свету (без доступа солнца) при средней годовой температуре 18—20°; при этом пробы жиров хранились в наполненных доверху склянках, герметично закрытых пробками, залитых сверху менделеевской замазкой;

2) то же в лаборатории на свету, но к жирам имелся доступ воздуха (склянки с жирами были закрыты ватой для предотвращения попадания пыли);

3) в лаборатории в темном месте, при той же средней годовой температуре, также в закрытых и открытых склянках;

4) при средней годовой температуре 0° (в лабораторном холодильнике); жиры хранились в темноте в закрытых и открытых склянках.

Наблюдения велись при доступе к жирам воздуха, света и тепла. Выделить же наблюдения над влиянием влаги было трудно без надлежащей отдельной методической проработки этого вопроса. При установлении влияния воздуха, света и тепла на жиры, лишённые влаги, опыты должны быть связаны с довольно сложными условиями. Были взяты те моменты, которые сравнительно легко могут быть регулируемы в производственной практике. Но все же нужно отметить, что совершенно необходимо экспериментально проверить степень влияния воды, находящейся в жире, а также в воздухе, на состояние жира. Последний вопрос, как наиболее сложный, необходимо поставить самостоятельно. Необходимо методически разработать и изучить влияние влаги при наличии воздуха, света, тепла, бактерий, энзим и органических примесей (главным образом белковых), а также при их отсутствии. Вопрос влияния воды на ход химических и физических изменений в жире довольно легко может быть разрешен в лабораторных условиях, но в производственных условиях может встретить почти непреодолимые препятствия. Речь идет только о той воде, которая участвует в аутоокислительном и расщепительном процессах в жирах, а также способствует бактериальным и ферментическим процессам.

Химический и физический контроль за ходом изменений в жирах при хранении производился путем наблюдения за изменением кислотного числа, иодного числа, числа омыления, удельного веса, рефракции и цвета жира, а также за нарастанием количества альдегидов в жирах. Количество альдегидов в жирах определялось по разработанному мной колориметрическому методу с реактивом Фелленберга.

### Колориметрический метод определения альдегидов в жирах

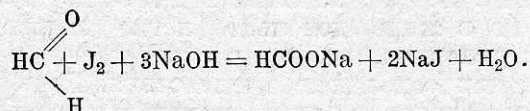
Широко вошедшая в исследовательскую практику реакция Крейсса не могла быть принята для разработки количественного метода по указанным выше причинам (стр. 23). Некоторые авторы пытались подойти к количественному учету альдегидов при помощи этой реакции, но не пришли к каким-либо благоприятным результатам. Также и с реактивом Шиффа мне не удалось получить положительных результатов количественного определения альдегидов в жирах.

Разработку ускоренного упрощенного количественного метода определения альдегидов в жирах я предполагал проводить только колориметрическим путем. Колориметрический метод имеет те преимущества, что он дает возможность быстро и довольно точно определить очень небольшие количества исследуемого вещества. В нашем же случае нужно было полагать, что в жирах имеются сравнительно небольшие количества альдегидов (как промежуточных продуктов), а поэтому применение других методов исследования, кроме колориметрического, могло встретить весьма большие трудности.

Принцип разработанного мной метода сводится к следующему. Полученный дестиллат из определенного количества жира обрабатывается реактивом Фелленберга и сравнивается в калиброванных пробирках или колориметре со стандартным раствором формалина, обработанного одновременно таким же количеством реактива.

Перед опытом приготавливались необходимые растворы.

Раствор „А“. Готовился из продажного 40% формалина. Количество формальдегида определялось иодометрическим способом по Romijn'у. В небольшом химическом стаканчике отвешивалось 2,075 г формалина, который переводился в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup> многократным смыванием дестиллированной водой. После предварительного тщательного смешивания с большим количеством воды навеска в колбе доводилась водой до метки. Пипеткой отбиралось 10 см<sup>3</sup> полученного раствора, что отвечает 0,0415 г формалина от взятой навески, и прибавлялось к отмеренным 25 см<sup>3</sup> N/10 раствора иода в иодистом кали в склянку с притертой пробкой на 150 см<sup>3</sup>, после чего вносился по каплям крепкий раствор NaOH, пока окраска не стала светложелтой. Через 10 мин. раствор подкислялся HCl до сильно коричневого окрашивания, и выделившийся иод оттитровывался N/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Одновременно ставился холостой опыт и по разности между количеством гипосульфита, пошедшего на титрование холостого и рабочего опыта, устанавливалось количество иода, связанного формальдегидом. Формальдегид окисляется иодом в щелочном растворе в муравьиную кислоту:



От этой реакции легко перейти к подсчету количества формальдегида по формуле:

$$x = \frac{a\text{HCHO}}{J_2},$$

где:  $x$  — количество формальдегида в граммах,  
 $a$  — количество иода в граммах, связанное формальдегидом, установленное титрованием Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Полученный таким образом раствор с установленным количеством формальдегида служит в дальнейшем для приготовления раствора „В“, и последний идет для составления образцовой шкалы.

Раствор „А“ довольно стоек, его титр у меня не изменялся на протяжении больше 6 месяцев (хранился хорошо закрытым и в темном месте). Нужно упомянуть, что продажный формалин может содержать кроме формальдегида и другие альдегиды, которые также учитываются при иодометрическом способе, но последнее не может сказаться на результатах наших определений, так как при пересчете я предлагаю выражать количество альдегидов через процент иода, необходимый для реакции с общей суммой альдегидов, которые, так же как и с иодом, реагируют и с фуксиносернистой кислотой при дальнейшем ходе колориметрического определения.

Раствор „В“. Раствор „А“ перед определением еще раз разводится водой следующим образом: отбирается пипеткой  $25 \text{ см}^3$  начального раствора „А“ и переносится в мерную колбу на  $500 \text{ см}^3$ , в которой смешивается со свежeproкипяченной дистиллированной водой и доводится до метки (таким образом концентрация раствора „А“ уменьшается в 20 раз). Раствор „В“ может храниться хорошо закрытым в темном месте 5—7 дней. Этот раствор служит уже как исходный для составления образцовой шкалы.

Пользоваться свежeproкипяченной водой в данном случае, а также и при последующих операциях необходимо по той причине, что обыкновенная дистиллированная вода с реактивом Фелленберга давала положительную реакцию. Прокипяченная вода давала отрицательную реакцию. Вода кипятилась до испарения  $\frac{1}{5}$  ее объема. По окончании кипячения колба тотчас же закрывалась каучуковой пробкой, соединенной с промывалкой Тищенко (рис. 1). Воздух по охлаждению колбы входил пузырьками через воду в промывалку. Вместо воды в промывалку Тищенко можно налить реактив Шиффа или Фелленберга для наиболее тщательного улавливания альдегидов, присутствующих в воздухе, но опыт показал, что достаточно бывает прохождения воздуха через воду.

Калиброванные пробирки. Нужно иметь заранее приготовленные десятка 2—3 калиброванных пробирок на  $10 \text{ см}^3$  и штатив для них с молочной доской. Пробирки должны быть из одинакового совершенно светлого хорошего стекла, не имеющего каких-либо цветных оттенков; пробирки должны быть одинакового диаметра. Метки на пробирках можно нанести тонкой лучинкой, смазанной асфальтовым лаком, а лучше плавиковой кислотой. Пробирки могут быть заменены колориметром. В своей работе я пользовался шкалой из пробирок.

Ход определения. Навеска от 1 до 10 г в зависимости от степени прогорклости жира помещалась в плоскодонную колбу на  $500 \text{ см}^3$ , куда тотчас же бросалось несколько кусочков свежeproкаленной пемзы и приливалось  $150 \text{ см}^3$  свежeproкипяченной холодной воды. Отгонная колба тотчас же соединялась с обратным спиральным холодильником и нагревалась на

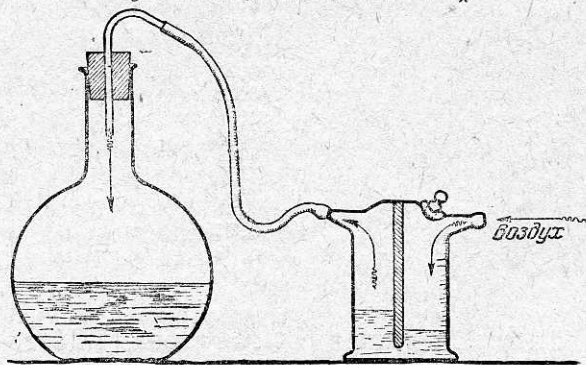


Рис. 1. Прибор для охлаждения воды

асбестовой сетке (рис. 2). Дестиллат собирался в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>. Таких отгонов иногда делалось до 10, и дестиллаты оставались на ночь в

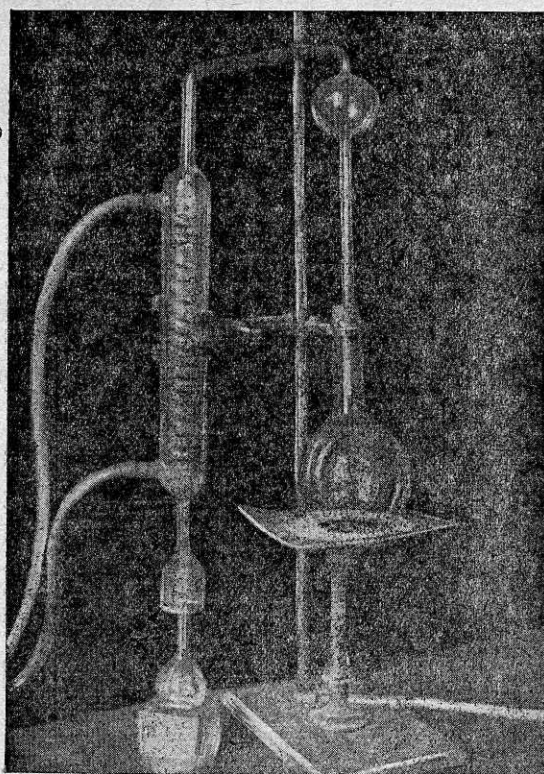


Рис. 2. Аппарат для определения альдегидного числа

хорошо закрытых каучуковыми пробочками колбочках. Суточное хранение дестиллатов, как показал опыт, практически не сказывается на результатах анализа.

Образцовая шкала составлялась в геометрической прогрессии по формуле:

$$Q = \sqrt[x-1]{a}; \lg Q = \frac{\lg a}{x-1},$$

где:

$x$  — число членов ряда;

$a$  — охватывающий интервал;

$Q$  — знаменатель прогрессии. Мной был взят интервал шкалы от 0,10 до 1,00 см<sup>3</sup> раствора формальдегида „В“. По моим данным  $\lg Q = 0,11111$ ;  $Q = 1,291$ . Первый член прогрессии 0,10, умноженный на  $Q$ , или 1,291, дает второй член прогрессии, равный (округленно) 0,13 · 1,291 = 0,17 и т. д.

Полученная мной таким путем образцовая шкала имела вид, представленный в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Количество раствора формальдегида „В“ в каждой пробирке в см <sup>3</sup>	Количество йода в граммах	lg
1	0,10	0,00004489	65210
2	0,13	0,00005835	76604
3	0,17	0,00007631	88255
4	0,22	0,00009875	99452
5	0,28	0,0001257	09926
6	0,36	0,0001616	20840
7	0,46	0,0002065	31486
7 <sub>1</sub>	0,53	0,0002379	37638
8	0,60	0,0002693	43025
8 <sub>1</sub>	0,68	0,0003052	48461
9	0,77	0,0003456	53859
9 <sub>1</sub>	0,88	0,0003950	59660
10	1,00	0,0004489	65210

Шкала, начиная с 7-го члена, имеет очень резкий переход, что заметно и по окраске, даже несмотря на силу возрастания последней. Поэтому для уточнения мной взяты средние члены между 7 и 8, 8 и 9, 9 и 10 следующим образом:  $\frac{7+8}{2} = 7,5$ ;  $\frac{8+9}{2} = 8,5$ ;  $\frac{9+10}{2} = 9,5$ .

Количество формалина отмерялось микробюреткой в пробирки и доводилось до меток свежeproкипяченной дистиллированной водой.

Полученный дистиллат испытывается с реактивом Фелленберга и, если он будет иметь окраску, которая может не уложиться по шкале, дистиллат следует развести в два, три, пять или десять раз в зависимости от силы окрашивания. Разбавление дистиллата производится следующим образом: берется его 1, 2, 3 или 5 см<sup>3</sup> и вносится в калиброванную пробирку, где доводится до метки свежeproкипяченной дистиллированной водой. Когда таким образом все дистиллаты распределены по пробиркам и приготовлена образцовая шкала, то во все пробирки образцовой шкалы и испытуемые одновременно вносится по 1 см<sup>3</sup> бесцветного реактива Фелленберга. Спустя 15—20 мин. производится сравнение испытуемых растворов с образцовыми растворами шкалы по интенсивности окраски. Вычисления производились на основании цифр, приведенных в таблице образцовой шкалы, и альдегидное число выражалось в граммах иода на 100 г жира. Таким образом альдегидным числом можно назвать количество граммов иода, необходимое для окисления всего количества альдегидов (выраженных в формальдегиде), находящихся в 100 г жира<sup>1</sup>.

Такое относительное число дает возможность объективно судить о процессе накопления альдегидов в жирах вследствие окисления последних.

Альдегидное число вычислялось мной по формуле:

$$A. \text{ ч.} = \frac{50 \cdot C \cdot 100}{a \cdot v},$$

где: *C* — количество граммов иода, отвечающее приравняемому члену ряда образцовой шкалы,

*a* — навеска в граммах,

*v* — количество кубических сантиметров дистиллата, взятого для испытания.

**Пример вычисления.** Наш испытуемый раствор по интенсивности окраски совпал с окраской 3-ей образцовой пробирки, т. е. отвечает 3-му члену ряда образцовой шкалы (табл. 2). Этому члену по таблице соответствует 0,00007631 г иода. Навеска жира равна 3,1782 г. Дистиллата для испытания было взято 5 см<sup>3</sup>. Подставляем полученные данные в нашу последнюю формулу и получаем:

$$A. \text{ ч.} = \frac{50 \cdot 0,00007631 \cdot 100}{3,1782 \cdot 5} = 0,06478.$$

#### Точность метода

Для проверки точности данного метода было взято микробюреткой определенное количество образцового раствора в отгонную колбу, отогнано в указанных условиях и произведено определение по образцовой шкале. Результаты проверки приведены в табл. 3.

Таблица 3

Опыт	Взято формальдегида в граммах иода	Определено формальдегида в граммах иода	Процент расхождения
1 . . . . .	0,0006733	0,0006284	6,67
2 . . . . .	0,0008977	0,0009228	2,72

<sup>1</sup> Далее для краткости мы будем писать вместо альдегидное число А. ч.

**Средняя сумма**

Взято формальдегида в граммах пробы	Определено формальдегида в граммах пробы	Взято в процентах	Определено в процентах
0,0015710	0,0015512	100	98,74

Осталось неоткрытым 1,26%.

Точность метода может быть повышена при пользовании колориметром. Расхождения между параллельными определениями альдегидов в жирах даны в табл. 4.

Процент расхождения устанавливался по отношению абсолютного расхождения к средней величине двух параллельных определений по формуле:

$$P = \frac{100 \cdot \sigma}{\left(\frac{a + a_1}{2}\right)} \text{ или } P = \frac{100 \cdot \sigma \cdot 2}{a + a_1},$$

где:  $\sigma$  — расхождение между двумя параллельными определениями А. ч.,  
 $a$  и  $a_1$  — параллельные определения А. ч.

Колебания А. ч. в жирах при хранении. Определение А. ч. производилось после 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> месяцев хранения жиров. К сожалению, я не имел возможности определить А. ч. в начале опытов, так как к этому времени методика еще была не готова. Условно за исходные данные придется взять первое определение А. ч. в жирах после указанного срока хранения и вести наблюдения за изменением А. ч. при дальнейшем хранении жиров.

Первые же определения А. ч. сразу показали резкую разницу между жирами, хранящимися закрытыми и открытыми. На протяжении всего времени исследования всех опытных образцов жира отмечается систематическое сильное повышение А. ч. в жирах, хранящихся открытыми. А. ч. резко повышается за счет влияния кислорода воздуха на жиры (табл. 5).

Из цифр, приведенных в таблице, видно, что жиры, хранившиеся охлажденными, не имеют такого резкого возрастания А. ч. за счет доступа воздуха, как это мы наблюдаем для жиров, хранившихся при комнатной температуре на свету и в темном месте. Возрастание альдегидов за счет доступа воздуха идет также сильно в темном месте, как и на свету, и уловить какую-либо разницу, связанную с влиянием света, почти невозможно. Также трудно установить влияние света и тепла на возрастание А. ч. в жирах, хранившихся закрытыми. Для открытых жиров мы совершенно четко отмечаем влияние температурного фактора на величину А. ч. Альдегидное число значительно выше в открытых жирах, хранившихся при комнатной температуре, чем в открытых охлажденных жирах. В то же время не наблюдается четкого возрастания А. ч. в открытых жирах за счет влияния света; жиры, хранившиеся при комнатной температуре открытыми на свету, не имеют заметного перевеса в величинах А. ч. перед жирами, хранившимися при той же температуре открытыми в темном месте. Итак, сделанные наблюдения позволяют прийти к заключению, что основной причиной, сильно увеличивающей количество альдегидов в жирах, является кислород воздуха. Остальные факторы, по отношению к которым велись наблюдения, — тепло и свет — являются сопровождающими факторами. И нужно заметить, что главенствующая роль в усилении процесса окисления жиров принадлежит теплу, а не свету.

№ по пор.	А. ч.	Расхождение параллельных	Процент расхождения	№ по пор.	А. ч.	Расхождение параллельных	Процент расхождения	№ по пор.	А. ч.	Расхождение параллельных	Процент расхождения
1	0,01715	0,00008	0,47	15	0,02790	0,00069	2,50	29	0,1984	0,0032	1,60
	0,01707				0,02721				0,2016		
2	0,1839	0,0028	2,11	16	0,03116	0,00066	2,10	30	0,06345	0,00144	2,30
	0,1811				0,03182				0,06201		
3	0,07458	0,00214	2,72	17	0,05931	0,00137	2,34	31	0,3108	0,0147	4,84
	0,07244				0,05794				0,2961		
4	0,2134	0,0085	0,39	18	0,03883	0,00084	2,19	32	0,05926	0,00254	4,20
	0,2219				0,03799				0,06180		
5	0,4669	0,0122	2,89	19	0,02268	0,00028	1,24	33	0,02776	0,00057	2,41
	0,4791				0,02240				0,02833		
6	0,006116	0,000009	0,15	20	0,09174	0,00185	2,04	34	0,01836	0,00046	2,54
	0,006107				0,08989				0,01790		
7	0,7018	0,0104	1,47	21	0,2451	0,0040	1,63	35	0,1181	0,0040	3,45
	0,7122				0,2491				0,1141		
8	0,2537	0,0079	3,07	22	0,02941	0,00072	2,48	36	0,08717	0,00313	3,53
	0,2616				0,02869				0,09030		
9	0,4730	0,0082	1,75	23	0,2219	0,0024	0,99	37	0,1815	0,0062	3,48
	0,4648				0,2245				0,1753		
10	0,03474	0,00087	2,54	24	0,08117	0,00013	0,16	38	0,01749	0,00078	4,41
	0,03387				0,08104				0,01828		
11	0,3736	0,0056	1,51	25	0,8063	0,0089	1,11	39	0,2346	0,0110	4,58
	0,3680				0,7974				0,2456		
12	0,02543	0,00075	2,91	26	0,8171	0,0153	1,86	40	0,05926	0,00254	4,20
	0,02618				0,8324				0,06180		
13	0,02445	0,00006	0,25	27	0,04078	0,00125	3,02	41	0,3108	0,0147	4,84
	0,02451				0,04203				0,2961		
14	0,02440	0,00007	0,29	28	0,3407	0,0096	2,86	42	0,05546	0,00245	4,52
	0,02447				0,3311				0,05301		

Т а б л и ц а 5

Название жиров и условия хранения	Жиры, хранившиеся охлажденными в темноте				Жиры, хранившиеся при комнатной температуре в темном месте				Жиры, хранившиеся при комнатной температуре на свету			
	I определе-ние	II опре-деление	III опре-деление	IV опре-деление	I опре-деление	II опре-деление	III опре-деление	IV опре-деление	I опре-деление	II опре-деление	III опре-деление	IV опре-деление
	Средн. <i>t</i> хране-ния 2,4° в течение 3,5 мес.	Средн. <i>t</i> хране-ния 1,1° в следу-ющие 15 дней	Средн. <i>t</i> хране-ния—6,6° в следу-ющие 3 мес.	Средн. <i>t</i> хране-ния—3,3° в следу-ющие 2,5 мес.	Средн. <i>t</i> хране-ния 18,3° в тече-ние 3,5 мес.	Средн. <i>t</i> хране-ния 18,3° в следу-ющие 15 дней	Средн. <i>t</i> хране-ния 15,6° в следу-ющие 3 мес.	Средн. <i>t</i> хране-ния 15,6° в следу-ющие 2,5 мес.	Средн. <i>t</i> хране-ния 18,3° в тече-ние 3,5 мес.	Средн. <i>t</i> хране-ния 18,3° в следу-ющие 15 дней	Средн. <i>t</i> хране-ния 15,2° в следу-ющие 3 мес.	Средн. <i>t</i> хране-ния 15,6° в следу-ющие 2,5 мес.
Жир печени трески, хранился закрытым . . . . .	—	0,0315	0,0772	0,0627	0,0866	0,0231	0,0811	0,0690	0,0785	0,0632	0,0309	0,0376
То же, хранился открытым .	—	0,0586	0,3301	0,1830	0,3035	0,1161	0,8029	0,3359	0,1825	0,7070	0,5279	0,1896
Жир внутренностей леща, хранился закрытым . . .	0,0245	0,0244	0,0348	—	0,0347	0,0179	0,0291	0,0210	0,0171	0,0061	0,0243	0,0131
То же, хранился открытым .	—	0,0276	0,0414	—	0,0893	0,0887	0,2232	0,2000	0,0554	0,1501	0,1353	0,0844
Жир гренландского тюленя холодного фильтрования, хранился закрытым . . .	0,0258	0,0370	0,0392	0,0475	0,0605	0,0200	0,0488	0,1041	0,0542	0,0488	0,0569	0,0222
То же, хранился открытым	—	0,0384	0,1922	0,0988	0,3708	0,1784	0,8248	0,1813	0,2177	0,2577	0,2471	0,1855
Жир гренландского тюленя, нагретый, хранился закрытым . . . . .	—	0,0225	0,0252	0,0531	—	0,0182	0,0459	0,0335	0,0292	0,0394	0,0162	0,0319
То же, хранился открытым	—	0,0908	0,2858	0,2458	—	,2401	0,7661	0,4880	0,4225	0,4689	0,4747	0,2881



Дальше необходимо рассмотреть, как идет возрастание А. ч. в зависимости от продолжительности хранения. В полученных цифрах мы не видим равномерного увеличения А. ч. с увеличением срока хранения. А. ч. в одних и тех же условиях хранения по отдельным срокам колеблется то в сторону увеличения, то в сторону уменьшения.

Такой ход изменения А. ч. заставляет думать, что, повидимому, при накоплении относительно большого количества альдегидов в известных пределах происходит как бы временная задержка аутоокислительного процесса, поскольку окисляющиеся альдегиды уже сами могут оказать заметное антиокислительное действие, и тогда А. ч. начинает резко падать вниз. А. ч., достигнув известного предела, падает в отдельных случаях до величины А. ч. жиров, хранящихся закрытыми. Наиболее резко выражены колебания А. ч. для жиров, хранящихся открытыми, и значительно слабее для жиров закрытых. Закрытые жиры имеют колебания А. ч. лишь за счет небольшого количества воздуха, растворенного в них. Колебания А. ч. для жира леща значительно слабее выражены, чем для остальных жиров, у которых эти колебания выражены с более или менее одинаковой резкостью.

Несомненно, что колебания А. ч. будут более резкими в высоко-непределенных жирах, чем в жирах менее непределенных.

Закономерность колебания А. ч. в связи с условиями хранения и степенью непределенности жиров, повидимому, довольно четко и точно можно установить при систематическом наблюдении над жирами разной непределенности, хранящимися в различных условиях. Эти наблюдения за изменением А. ч. при хранении жиров нужно вести путем определения его по коротким срокам хранения, дающим возможность непрерывно наблюдать за ходом нарастания альдегидов в жирах. Наряду с определением А. ч. необходимо вести наблюдения за изменением таких химических показателей, каковыми являются иодное число, число омыления и др. Такая работа прольет свет на многие неясные моменты процесса прогоркания жиров.

Нужно ожидать, что изменение А. ч. при прогоркании жиров при постоянных условиях хранения будет закономерно подниматься до определенного максимума и опускаться до определенного минимума, т. е. пойдет по какой-то постоянной кривой типа синусоиды. При дальнейшем окислении, а следовательно, и понижении непределенности жира синусоида А. ч. будет постепенно потухать, но весьма возможно, что при образовании большого количества продуктов окисления такая закономерность изменения А. ч. будет нарушаться.

По сделанным наблюдениям над указанными жирами можно отметить, что, как правило, жиры, имеющие более высокое А. ч., обладали более прогорклым запахом и щиплющим вкусом, чем жиры с более низкими А. ч. Особенно резко выраженная прогорклость отмечалась в жирах, имеющих А. ч. выше 0,3. Но все же нужно оговориться, что жиры, имеющие низкое А. ч., могут обладать прогорклыми свойствами за счет других промежуточных продуктов окисления; высокое А. ч. может являться как бы дополнительным фактором, указывающим на прогорклость жира. Для сравнения с исследуемыми жирами было определено А. ч. в свежем тресковом медицинском жире и сливочном масле. Сливочное масло имело А. ч., равное 0,0131, а медицинский жир 0,0464. Несомненно, что для свежих жиров характерным будет невысокое А. ч. в пределах колебания от 0,01 до 0,1.

### **Изменение иодного числа и числа омыления**

Изменение иодного числа и числа омыления по отдельным срокам хранения приведено в табл. 6.

Таблица 6

## Изменение иодного числа и числа омыления

Название жиров	Название химических показателей	В начале хранения	После 8 мес. хранения				Через следующие 4 мес. хранения			
			Хранение при пониж. $t$ (средн. $-3,5^\circ$ ) в темноте	Хранение при комнатной $t$ (средн. $16,1^\circ$ )		Хранение при пониж. $t$ (средн. $4,9^\circ$ ) в темноте	Хранение при комнатной $t$ (средн. $21,8^\circ$ )			
				в темноте	на свету		в темноте	на свету		
<b>Жиры, хранящиеся закрытыми</b>										
Жир тресковой печени	Иодное число	159,1	156,9	153,0	158,3	154,7	152,9	153,7	—	—
	Число омыления	187,2	185,8	190,5	188,2	—	—	—	—	—
Жир внутренностей леща	Иодное число	107,7	—	107,9	106,3	—	105,0	103,9	—	—
	Число омыления	192,6	192,5	190,6	190,2	—	—	—	—	—
Сырой жир гренландского тюленя	Иодное число	153,4	153,7	152,0	153,3	144,8	150,2	151,1	—	—
	Число омыления	188,8	191,7	191,6	187,4	—	—	—	—	—
Нагретый жир гренландского тюленя	Иодное число	151,4	—	147,2	151,5	144,0	—	150,4	—	—
	Число омыления	189,6	189,0	186,7	187,1	—	—	—	—	—
<b>Жиры, хранящиеся открытыми</b>										
Жир тресковой печени	Иодное число	159,1	129,9	142,9	135,5	144,0	124,6	121,6	—	—
	Число омыления	187,2	191,8	194,1	199,4	—	—	—	—	—
Жир внутренностей леща	Иодное число	107,7	106,0	84,7	87,2	97,5	88,5	96,9	—	—
	Число омыления	192,6	—	207,5	204,4	—	—	—	—	—
Сырой жир гренландского тюленя	Иодное число	153,4	143,2	87,8	132,6	134,8	125,9	118,5	—	—
	Число омыления	188,8	196,0	216,3	207,0	—	—	—	—	—
Нагретый жир гренландского тюленя	Иодное число	151,4	145,8	107,3	110,2	130,6	—	117,1	—	—
	Число омыления	189,6	193,2	212,3	215,2	—	—	—	—	—

Падение иодного числа при хранении жиров обычно принято отмечать по известной кривой, идущей все время вниз. Падающая кривая иодного числа так или иначе связывается с ростом кривой числа омыления, идущей все время вверх. В приведенном же мной цифровом материале нельзя отметить непрерывного уменьшения иодного числа по истечении определенных сроков хранения. В ряде случаев вместо ожидаемого уменьшения иодного числа по истечении довольно большого срока хранения, наоборот, отмечается довольно резкий рост; последнее особенно сильно отмечается для жиров, хранящихся открытыми. И если вычертить кривые, изображающие изменения иодного числа по срокам хранения, то на них мы не увидим постоянного падения данного химического показателя, а нам придется отметить некоторые довольно резкие скачки кривой вверх. Для числа омыления кривая (более или менее) будет постоянно подниматься вверх.

Такое нарушение кривой падения иодного числа, повидимому, нужно отнести за счет образования большого количества промежуточных продуктов окисления жира, главным образом альдегидов, что особенно сильно выражено в жирах, хранящихся открытыми. Например, жир гренландского тюленя холодного фильтрования после 8 месяцев хранения в темноте открытым при средней температуре  $16,1^\circ$  имеет понижение иодного числа от 153,4 до 87,8, а через следующие 4 месяца хранения (суммарно через год) при средней температуре  $21,8^\circ$  тот же жир имеет резкое повышение иодного числа от 87,8 до 125,9. То же наблюдается и для жира трески, хранившегося на холоду в темном месте открытым; через 8 месяцев при средней температуре

—3,5° мы наблюдаем падение иодного числа от 159,1 до 129,9, а через следующие 4 месяца хранения того же жира при более повышенной температуре + 4,9° было отмечено резкое повышение иодного числа от 129,9 до 144,0. Интересно отметить, что такое неожиданное повышение иодного числа отмечается главным образом для жиров, имеющих сильное понижение иодного числа в первые сроки хранения. В приведенных цифрах, так же как и для альдегидного числа, отмечается основное влияние кислорода воздуха на падение иодного числа; иодное число резко понижается при хранении жиров в открытом виде. Понижение иодного числа идет сильнее при повышенной температуре, но последнее наблюдается только для жиров, хранящихся открытыми. Жиры, хранящиеся закрытыми, вообще не имеют резкого понижения иодного числа, а также и не имеют заметной разницы в иодных числах в зависимости от хранения на свету и в темноте при комнатной температуре и в темном месте при пониженной температуре. На основании полученного материала можно сделать заключение, что главным фактором изменения жиров при хранении является кислород воздуха, а тепло и свет являются лишь сопровождающими факторами. Так же как и иодное число, изменяется число омыления (но только в сторону увеличения) в основном за счет влияния воздуха.

М. П. Осиповым (35) были проведены наблюдения над изменением жира каспийского тюленя при хранении. Жир был получен холодным способом, путем обработки сала прессованием и фильтрованием. Жир хранился в лаборатории с доступом и без доступа воздуха. Полученные в течение 6 месяцев хранения результаты резко отмечают основное воздействие на жир кислорода воздуха. Но поскольку в работе Осипова приведены начальные и конечные результаты определения иодных чисел за 6 месяцев хранения без промежуточных определений, трудно судить о том, по какой кривой шло падение иодного числа для каспийского тюленя. К сожалению, автор также не отмечает температуры хранения жира, что до некоторой степени затрудняет сравнение его цифрового материала (табл. 7) с моим.

Таблица 7

Изменение жира каспийского тюленя при хранении (по М. П. Осипову)

Исходное иодное число	Иодное число после 6 мес. хранения	Название жиров и условия хранения
173,3	164,4	Жир каспийского тюленя холодного фильтрования лабораторной выработки. Хранился без доступа воздуха на свету
	107,2	То же, с доступом воздуха на свету
	171,7	То же, без доступа воздуха на свету
	109,9	То же, с доступом воздуха в темном месте
	130,6	То же, с доступом воздуха в холодильнике в темном месте
165,0	167,6	Жир каспийского тюленя холодного фильтрования заводской выработки. Хранился без доступа воздуха на свету
	96,6	То же, с доступом воздуха на свету
	146,8	То же, без доступа воздуха в темном месте
	103,9	То же, с доступом воздуха в темном месте
166,1	141,3	То же, с доступом воздуха на холодильнике в темном месте
	156,7	Жир каспийского тюленя заморожен и отфильтрован от твердой части. Хранился без доступа воздуха на свету
	144,1	То же, с доступом воздуха на свету
	164,3	То же, без доступа воздуха в темном месте
	152,0	То же, с доступом воздуха в темном месте
	154,8	То же с доступом воздуха в темном месте на холодильнике

Просматривая цифровой материал по хранению жира каспийского тюленя, а также по исследуемым мною жирам, можно сделать еще один вывод. Понижение иодного числа в жирах, хранившихся без доступа воздуха при комнатной температуре, было примерно такое же, как в жирах, хранившихся на холодильнике с доступом воздуха, даже в большинстве случаев жиры, хранившиеся в тепле закрытыми, значительно лучше сохранились, чем жиры, хранившиеся при пониженной температуре, но с доступом воздуха. Нужно полагать, что изменение данных химических показателей в закрытых жирах протекало главным образом за счет кислорода воздуха, находящегося в небольшом воздушном пространстве над жиром герметично укупоренных банок, а также воздуха, растворенного в жире. Кроме того кислород в жире имелся уже в химической связи в виде перекисей и закисей, и реакция окисления могла идти некоторое время независимо от кислорода, поступающего извне.

#### Изменение кислотного числа

Поскольку изменение данного показателя в основном связано с гидролизом жира, не имеющим прямого отношения к его окислению при прогоркании, то я решил выделить его в особую часть данной работы. Все же нужно считать, что там, где имеет место сильное окисление жира, мы, как правило, наблюдаем и сильный его гидролиз. Другими словами, при продолжительном хранении высоконепредельного жира при неблагоприятных условиях, связанных с его окислением и прогорканием, нарушается вся система химического равновесия по существу весьма сложного вещества.

Рост кислотного числа при прогоркании может быть не только за счет непосредственного гидролиза жиров, но и за счет образования новых карбоксиллов по месту разрыва двойных связей. Таким образом в жирах, хранящихся открытыми, где наиболее интенсивно идет окислительный процесс, где одновременно с гидролизом жира имеет место образование новых более низкомолекулярных кислот за счет распада высоконепредельных кислот по месту двойных связей, там можно ожидать наибольшее кислотное число, чем в жирах, хранящихся закрытыми, что и подтверждается полученным цифровым материалом (табл. 8).

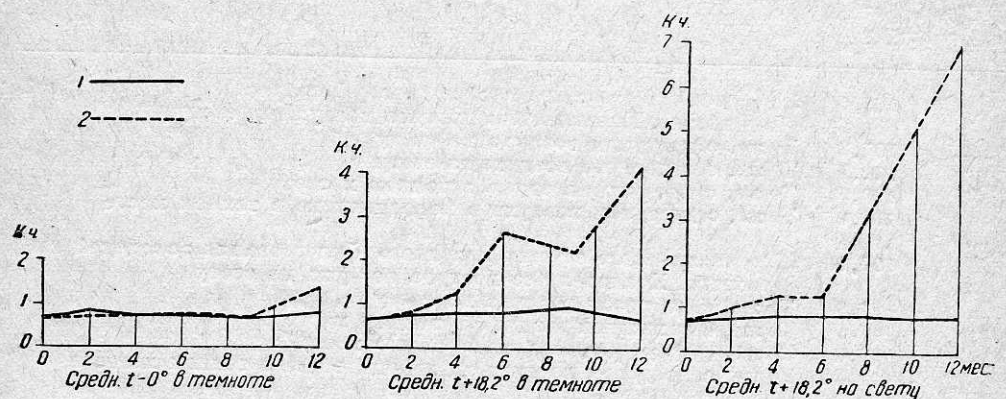


Рис. 3. Жир гренландского тюленя холодного фильтрования

1—жир хранился закрытым, 2—жир хранился открытым

Название жиров	Начальное кислородное число	Жиры, хранившиеся при средней годовой $t 0^{\circ}$ в темном месте						Жиры, хранившиеся при средней годовой $t +18,2^{\circ}$ в темном месте						Жиры, хранившиеся при средней годовой $t +18,2^{\circ}$ на свету					
		1 мес. хранения при средн. $t + 8,8^{\circ}$	След. 1 мес. хранения при ср. дн. $t + 10,0^{\circ}$	След. 2 мес. хранения при средн. $t - 6,5^{\circ}$	След. 2 мес. хранения при средн. $t - 7,3^{\circ}$	След. 3 мес. хранения при средн. $t - 4,7^{\circ}$	След. 3 мес. хранения при средн. $t + 7,2^{\circ}$	1 мес. хранения при средн. $t + 23,7^{\circ}$	След. 1 мес. хранения при средн. $t + 19,3^{\circ}$	След. 2 мес. хранения при средн. $t + 16,2^{\circ}$	След. 2 мес. хранения при средн. $t + 15,8^{\circ}$	След. 3 мес. хранения при средн. $t + 14,7^{\circ}$	След. 3 мес. хранения при средн. $t + 22,3^{\circ}$	1 мес. хранения при средн. $t + 23,7^{\circ}$	След. 1 мес. хранения при средн. $t + 19,3^{\circ}$	След. 2 мес. хранения при средн. $t + 16,2^{\circ}$	След. 2 мес. хранения при средн. $t + 15,8^{\circ}$	След. 3 мес. хранения при средн. $t + 14,7^{\circ}$	След. 3 мес. хранения при средн. $t + 22,3^{\circ}$
<b>Жиры, хранящиеся закрытыми</b>																			
Жир печени трески . . . . .	0,54	0,56	0,63	0,64	0,66	0,59	0,67	0,58	0,65	0,60	0,68	0,63	0,96	0,59	0,60	0,61	0,69	0,65	1,00
Жир внутренностей леща . . . . .	4,85	4,78	4,71	4,91	4,86	4,86	5,05	4,79	4,82	4,86	5,08	5,15	5,40	4,77	4,89	4,87	5,27	5,21	5,43
Сырой жир гренландского тюленя . . . . .	0,64	0,69	0,75	0,70	0,73	0,65	0,79	0,69	0,74	0,80	0,80	0,92	0,68	0,69	0,72	0,79	0,79	0,82	0,80
Нагретый жир гренландского тюленя . . . . .	1,28	1,24	1,26	1,30	1,33	1,33	1,35	1,24	1,29	1,46	1,46	1,46	1,53	1,27	1,29	1,41	1,46	1,32	1,34
<b>Жиры, хранящиеся открытыми</b>																			
Жир печени трески . . . . .	0,54	0,59	0,62	0,71	0,73	1,06	1,64	0,61	0,78	1,17	3,38	2,31	4,49	0,67	0,82	1,66	3,56	3,50	6,38
Жир внутренностей леща . . . . .	4,85	4,71	4,84	4,94	4,84	4,89	5,90	4,73	4,95	5,49	7,11	5,94	9,17	4,71	4,91	4,95	6,18	5,97	7,14
Сырой жир гренландского тюленя . . . . .	0,64	0,65	0,69	0,70	0,76	0,67	1,32	0,69	0,80	1,19	2,68	2,17	5,18	0,77	0,98	1,25	1,25	3,73	6,64
Нагретый жир гренландского тюленя . . . . .	1,28	1,26	1,34	1,37	1,60	1,84	2,45	1,33	1,45	1,89	3,23	4,22	7,87	1,35	1,51	2,01	4,06	4,52	7,86

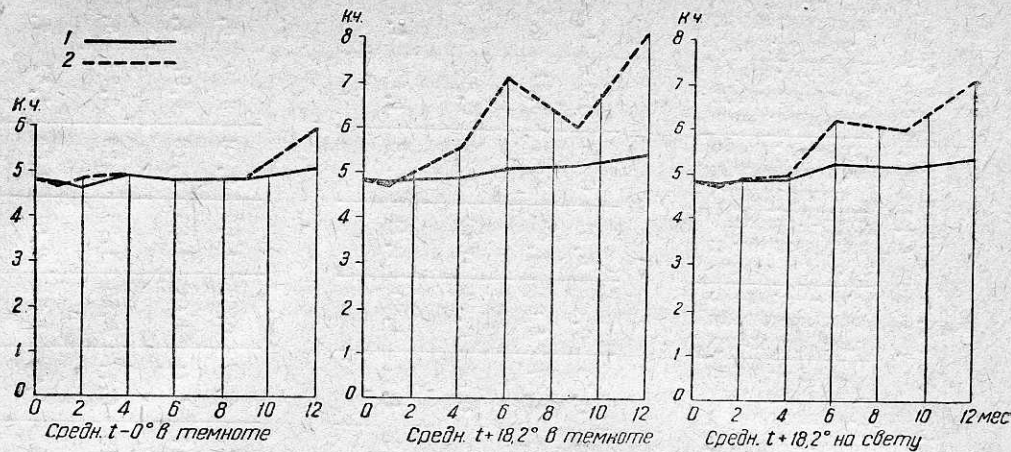


Рис. 4. Жир леща

1—жир хранился закрытым, 2—жир хранился открытым

Просматривая табл. 8, мы также отмечаем главное влияние кислорода воздуха на изменение жира. Но при изменении кислотного числа яснее выражена роль тепла и света, чем при изменении иодного числа и числа омыления. Наибольшие кислотные числа зафиксированы в жирах, хранившихся в тепле и на свету в открытом виде и в закрытом. Но все же, несмотря на это, совершенно ясно выражена главная роль кислорода воздуха при возрастании кислотного числа и второстепенная роль света и тепла.

Для наглядности изобразим приведенные в таблице цифры в виде кривых (рис. 3, 4, 5 и 6).

Просматривая кривые, мы почти во всех случаях наблюдаем весьма любопытный факт. Кривые кислотного числа вместо ожидаемого постоянного роста, достигнув определенной точки роста, падают вниз. Такое неожиданное падение кривой кислотности в основном может быть отнесено за счет интенсивного возрастания оксикислот и образования лактонов. При дальнейшем изучении окисления жира, нахо-

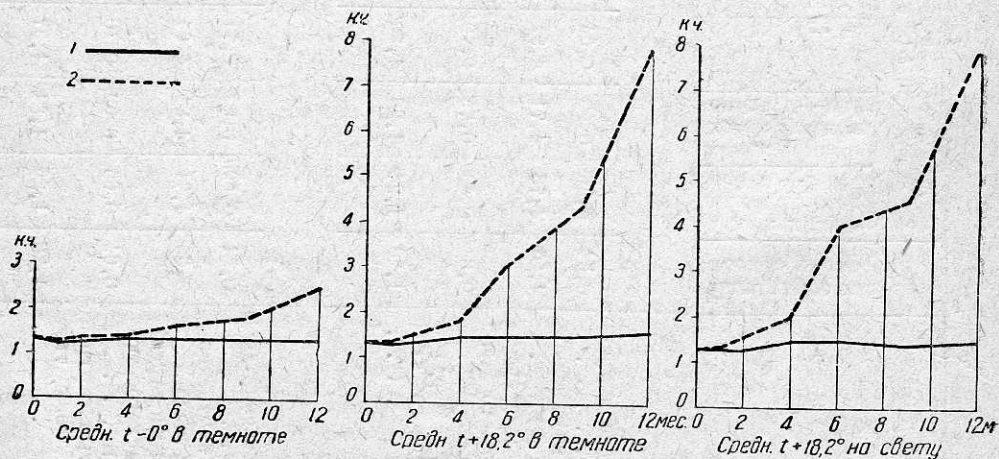


Рис. 5. Жир гренландского тюленя нагретый

1—жир хранился закрытым, 2—жир хранился открытым

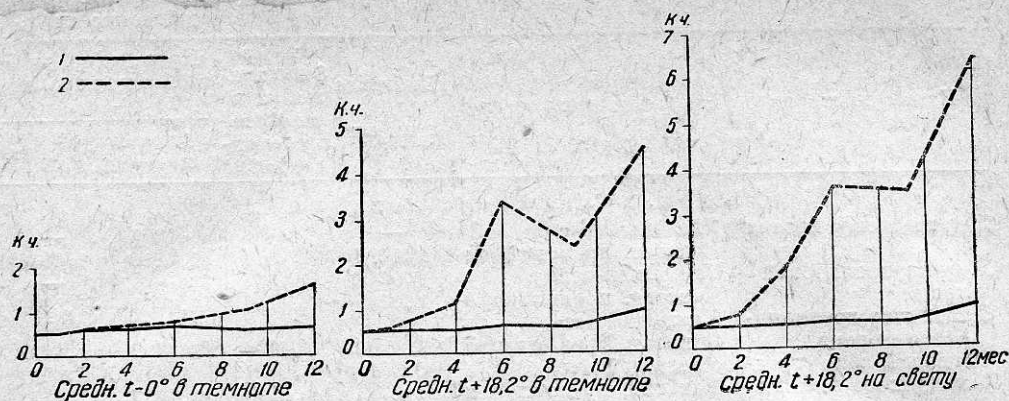


Рис. 6. Жир трески

1—жир хранился закрытым, 2—жир хранился открытым

дящегося непосредственно в рыбе при ее „ржавлении“, мне приходилось наблюдать такой факт: при наличии большого количества оксикислот имелось сравнительно небольшое кислотное число, в то же время жир имел уже все химические признаки глубокого окисления (33).

Для сравнения необходимо указать на цифровой материал, полученный М. П. Осиповым в процессе наблюдения над изменением кислотного числа в жире каспийского тюленя в течение 6 месяцев хранения, в котором также со всей резкостью отмечается повышение кислотности за счет влияния кислорода воздуха.

### Изменение физических показателей в процессе хранения жиров

Изменение удельного веса и рефракции. Одновременно с определением указанных химических показателей через 8 месяцев хранения производилось определение удельного веса и рефракции жиров. Полученные цифры данных физических показателей, так же как и химические показатели, отмечают главное влияние кислорода воздуха на процесс изменения жиров. Не видно роли света и отмечается влияние температуры как сопровождающего фактора при окислительном процессе (табл. 9).

Таблица 9

#### Изменение физических показателей жиров через 8 месяцев хранения

Название жиров	Название показателей	В начале хранения	Через 8 мес. хранения в темноте при средней $t = -3,5^\circ$	Через 8 мес. хранения при средней $t = +16,1^\circ$	
				В темном месте	на свету
<b>Жиры, хранящиеся закрытыми</b>					
Жир тресковой печени	Удельный вес	—	—	0,9815	—
	Показат. преломления	1,4798	1,4799	1,4801	1,4799
Жир внутренностей леща	Удельный вес	0,9258	0,9245	—	—
	Показат. преломления	1,4795	1,4736	1,4734	1,4737
Сырой жир гренландского тюленя	Удельный вес	0,9287	—	0,9266	0,9257
	Показат. преломления	1,4790	1,4789	1,4791	1,4789
Нагретый жир гренландского тюленя	Удельный вес	0,9247	0,9287	—	0,9286
	Показат. преломления	1,4792	1,4791	1,4792	1,4792

Продолжение табл. 9

Название жиров	Название показателей	В начале хранения	Через 8 мес. хранения в темноте при средней $t = -3,5^\circ$	Через 8 мес. хранения при средней $t = -16,1^\circ$	
				В темном месте	на свету
Жиры, хранящиеся открытыми					
Жир тресковой печени	Удельный вес	—	—	0,9395	—
	Показат. преломления	1,4798	1,4812	1,4810	1,4818
Жир внутренностей леща	Удельный вес	0,9258	0,9396	—	—
	Показат. преломления	1,4795	1,4735	1,4751	1,4748
Сырой жир гренландского тюленя	Удельный вес	0,9287	—	0,9446	0,9413
	Показат. преломления	1,4790	1,4794	1,4792	1,4811
Нагретый жир гренландского тюленя	Удельный вес	0,9247	0,9341	—	0,9507
	Показат. преломления	1,4792	1,4797	1,4822	1,4833

Относительно влияния света на ход изменения жиров при хранении нужно сказать следующее: жиры хранились в лаборатории в склянках обыкновенного стекла и вне непосредственного влияния солнечных лучей. Нужно думать, что изменение жиров под действием света связано главным образом с влиянием на них коротких лучей спектра (фиолетовых и ультрафиолетовых), которое может сказаться на изменении химических и физических показателей жиров. Для уточнения этого вопроса в экспериментальной части необходимо строго дифференцировать понятие „свет“, необходимо точно установить качество и количество проникающих к жиру лучей. Ориентировочно можно указать на те опыты, которые желательны для выяснения данного, весьма интересного вопроса: 1) опыты хранения жира с доступом света через фильтры, задерживающие определенные лучи спектра, 2) хранение в посуде из кварцевого стекла на солнце и в тени, 3) искусственное облучение короткими лучами спектра.

**Изменение цвета.** Не лишне будет остановиться на изменении цвета жиров при указанных условиях хранения. Изменение цвета жира тем более представляет интерес, что в химических показателях для жиров мы наблюдали большие сдвиги. Имеется довольно распространенное мнение, что жиры, претерпевшие глубокие изменения при хранении, жиры низкого качества, должны быть сильно окрашены. Полученный же экспериментальный материал показал, что при наличии в химических показателях больших сдвигов, отмечающих сильное ухудшение качества жиров в процессе окисления, цвет жиров не изменяется в той или иной зависимости от данного ухудшения.

Определение цвета жира производилось следующим образом. Брались два цилиндра одинакового диаметра и одинакового светлого неокрашенного стекла. В один помещался подогретый прозрачный жир, а в другой такое же количество дистиллированной воды.

В воду на  $50 \text{ см}^3$  прибавлялось 3 капли 10% иодистого калия и по каплям из микробюретки приливался титрованный N/10 раствор иода в спирте. Приливание раствора иода продолжалось до тех пор, пока цвет растворов в двух цилиндрах не станет одинаковым.

Показателем цвета жира служило количество куб. сантиметров N/10 раствора иода, необходимого для прибавления к  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, чтобы она приняла окраску испытуемого жира при сравнении в бесцветных стеклянных цилиндрах одинакового диаметра.

Полученные данные приведены в табл. 10.

В табл. 10 мы видим очень небольшие абсолютные показатели



цвета жира, так мало отличающиеся друг от друга, даже у жиров хранящихся открытыми и закрытыми, что на основании только цвета нельзя сделать каких-либо выводов, хотя бы самых приближенных.

На основании приведенных цифровых данных можно сказать только, что в нашей практике часто впадают в глубокую ошибку, когда пользуются цветом как показателем качества жира; особенно это необходимо отметить для пищевых и медицинских жиров, где мы можем иметь сильно окисленные заведомо прогорклые жиры в то же время с вполне приемлемой окраской.

Для технических жиров, где имеет место глубокий процесс распада и сильное загрязнение их посторонними примесями, интенсивная окраска, несомненно, сопряжена с низким качеством продукта.

Таблица 10

Изменение цвета жиров при хранении

Название жиров	Через 1 мес. хранения			Через след. 1 мес. хранения		
	Средняя $t + 8,8^\circ$ в темном месте	Средняя $t + 23,7^\circ$		Средняя $t + 10,0^\circ$ в темном месте	Средняя $t + 19,3^\circ$	
		в темном месте	на свету		в темном месте	на свету
<b>Жиры, хранящиеся закрытыми</b>						
Жир печени трески . . . . .	0,37	0,44	0,47	—	0,71	0,57
Жир внутренностей леща . . . . .	3,73	4,26	—	2,84	—	2,92
Сырой жир гренландского тюленя . . . . .	0,11	0,13	0,11	0,15	0,21	3,99
Нагретый жир гренландского тюленя . . . . .	0,32	0,26	0,28	—	0,48	0,15
<b>Жиры, хранящиеся открытыми</b>						
Жир печени трески . . . . .	0,32	0,40	0,34	—	1,27	1,39
Жир внутренностей леща . . . . .	2,13	3,41	—	2,65	4,83	2,97
Сырой жир гренландского тюленя . . . . .	0,64	0,13	0,11	—	0,78	0,86
Нагретый жир гренландского тюленя . . . . .	0,17	0,25	0,23	0,40	—	1,07

**Влияние антиокислителей на процесс окисления жиров**

Для хранения трескового медицинского (профильтрованного) жира мной был испытан  $\beta$ -нафтол в проценте, указанном в литературе. Также производилось испытание других антиокислителей, но при продувании жиров воздухом в нагретом состоянии. Поскольку влияние антиокислителей на процесс окисления жиров рыб является самостоятельным вопросом, для разрешения его требуются довольно большие экспериментальные работы. Сделанные мной наблюдения являются лишь рекогносцировочными, но я не могу обойти молчанием полученных при этом довольно любопытных данных.

Медицинский тресковый жир после 5 месяцев хранения при средней температуре  $+19,5^\circ$  на свету имел следующие изменения кислотного числа. Начальное кислотное число медицинского жира было равно 1,37.

После хранения закрытым 1,74

” ” открытым 2,61

” ” ” с 1%  $\beta$ -нафтола 2,01.

Жир, хранившийся с  $\beta$ -нафтолом, дал какое-то среднее увеличение коэффициента кислотности между увеличением кислотности жира, хранившегося закрытым и открытым.

Были испытаны следующие антиокислители при продувании сырого жира гренландского тюленя: гидрохинон, пирогаллол, танин и гваякол. Поскольку такие антиокислители, как гидрохинон и пирогаллол, а также и другие, являются наиболее сильными восстановителями в щелочной среде, продувание жира производилось в щелочной, кислой среде и без подщелачивания и подкисления.

Попутно мне хочется сказать несколько слов о жире гренландского тюленя. Жир был получен описанным выше путем холодного фильтрования, совершенно не подвергаясь никакому подогреванию, какой-либо специальной очистке, лишь только прошел через обыкновенный бумажный фильтр. Анализ жира, сделанный месяц спустя после выделения, дал следующие химические показатели (в 14 пробах) (36): кислотное число 0,25—0,60, иодное число 149,6—157,0, показатель преломления 1,4771—1,4779.

Опыты с продуванием жира гренландского тюленя производились спустя 3,5 года после его выделения. Остатки жира после первоначального анализа были слиты в одну склянку с притертой пробкой, в которой и хранились. Склянка была наполнена почти доверху, оставалось лишь несколько десятков куб. сантиметров свободного воздушного пространства. Перед продуванием были произведены определения химических показателей, которые дали следующие результаты: кислотное число 1,29, иодное число 155,45, показатель преломления 1,4807.

За 3,5 года мы имеем очень незначительные увеличения кислотного числа. В иодном числе и показателе преломления произошли настолько незначительные изменения, что по ним невозможно судить, насколько жир изменился. По изменению данных показателей сырого жира в такой большой срок хранения можно сделать заключение, что жир практически почти не изменился. Жир имел светложелтый цвет, жидкую консистенцию, без каких-либо видимых продуктов полимеризации в виде сгустков и пленок, а также с небольшим прогорклым запахом. В предыдущих опытах мы не могли отметить какой-либо заметной разницы между изменением сырого и нагретого жира гренландского тюленя, также и в данном случае мы совершенно четко отмечаем, что сырой жир прекрасно сохранил свои природные качества на протяжении длительного периода хранения. Существовавшее мнение, что сырой жир хуже сохраняется, чем вареный, практически не имеет никакого значения. Если жир получен надлежащим образом, без посторонних загрязнений (главным образом загнившими белковыми продуктами), в хорошо закрытой таре он может хорошо сохраняться на протяжении весьма длительных сроков, вполне достаточных для передачи его от производящего предприятия потребителю. Главным реагентом, глубоко разрушающим природную структуру жира, является кислород воздуха. Для предотвращения процесса окисления можно в основном наметить два пути: это — герметичная укупорка и введение антиоксигенов. На последних я хочу остановиться, продемонстрировав полученные в этой части некоторые результаты продувания жира (табл. 11).

Из таблицы 11 видно, что наилучшие результаты получены для жира, продуваемого с гидрохиноном в щелочной среде. Жир выгодно отличался даже от исходного образца своей более жидкой консистенцией, а также менее сильным и менее неприятным запахом; жир частично в процессе продувания дезодорировался. Гидрохинон практически не растворялся в жире при воздействии воздуха, в щелочном растворе сильно чернел и легко отфильтровывался от жира по окончании продувания. Жир, продутый с гидрохиноном в кислой среде, уже был заметно окисленным. То же, что и с гидрохиноном,

наблюдалось с пирогалловой кислотой. При продувании жира с гвая-  
колом наилучшие результаты получены в щелочной среде, весьма  
близкие к результатам продувания с гидрохиноном и пирогалловой  
кислотой. В остальных опытах наиболее высокие результаты в про-  
цессе предотвращения окисления жира получены в щелочной среде.

Проведенные опыты совершенно четко отмечают влияние реакции  
на роль отдельных антиокислителей. Эти ориентировочные опыты  
намечают основные пути в предотвращении окисления жиров при  
их хранении, в особенности пищевых и медицинских. Совершенно  
очевидно, что в этом направлении необходимо широко развернуть  
исследовательскую работу, учитывая реакцию среды при соответ-  
ствующей разработке определения рН. При этом изучение динамики  
процесса окисления жиров должно проводиться с учетом окислительно-  
восстановительных потенциалов.

Т а б л и ц а 1 б

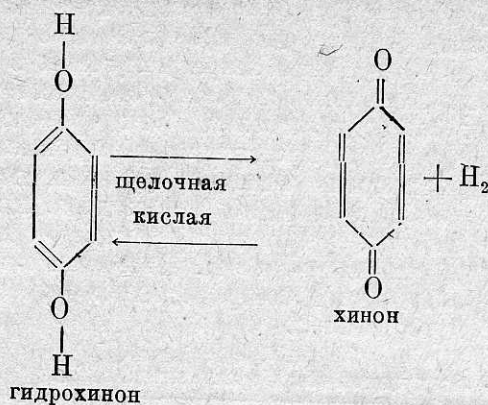
Продувание жира с антиокислителями

Антиокислители	Реакция	Показат. прелом- ления	Иодное число по Гюбле	Цвет	Консистен- ция	Запах
Без антиокислителя, нагрет без продувания	0 <sup>1</sup>	1,4808	154,31	Светложелт.	Жидкая	Слаборыбный
Без антиокислителя, нагрет и продукт	0	1,4848	94,26	Темножелт.	Вязкая, продутого масла	Олифоватый
То же	Кислая	1,4840	108,83	Желтый	Вязкая	"
То же	Щелочн.	1,4837	124,48	Красновато-коричневый	"	"
1% гидрохинона, нагрет и продукт	Кислая	1,4813	152,47	Темножелт.	Жидкая	Рыбный
То же	Щелочн.	1,4808	156,51	Светложелт.	"	Почти без запаха, слаборыбный
1% пирогалловой кислоты, нагрет и продукт	0	1,4812	—	Темножелт.	"	Едва уловимый прогорклый
То же	Кислая	1,4816	155,32	Красный	"	"
То же	Щелочн.	1,4808	157,17	Слабозелтый с краснов. оттенк.	"	Слаборыбный
1% танина, нагрет и продукт	0	1,4850	84,68	Желтый	Вязкая	Олифоватый
То же	Кислая	1,4851	102,65	Темножелт.	"	Прогорклый
То же	Щелочн.	1,4833	122,15	Темнокрасн.	Жженого сахара	Прогоркло-олифоватый
1% гваякола, нагрет и продукт	0	1,4851	86,92	Желтый	Вязкая	Слабопрогорклый
1% гваякола, нагрет и продукт	Кислая	1,4853	93,92	Светлокоричневый	Вязкая	Слабопрогорклый
То же	Щелочн.	1,4811	154,36	Темножелт.	Жидкая	Гваякола
33,8% кожи «иваси», нагрет и продукт	0	—	127,37	Светлокрасный	Полужидкая	Прогорклый
То же	Кислая	—	119,64	Красноват.	Полужидкая	"
То же	Щелочн.	—	130,62	Темнокрасн.	"	Слегка прогоркл

<sup>1</sup> „0“ взято условно, т. е. без подщелачивания и подкисления. Подщелачивание производилось 25% NaOH из расчета 1% к взятому жиру; подкисление производилось 9,3% HCl из расчета 1% к взятому жиру.

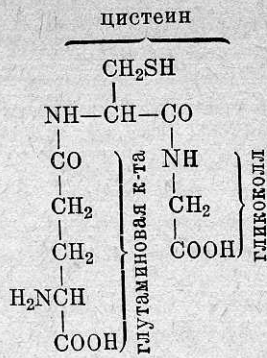
Гидрохинон, так же как и ряд других антиокислителей, является сильным восстановителем в щелочной среде; окисляясь, он переходит в хинон. В то же время хинон в кислой среде является акцептором

водорода. Реакция окисления гидрохинона в хинон и восстановления хинона в гидрохинон может быть изображена следующим образом:



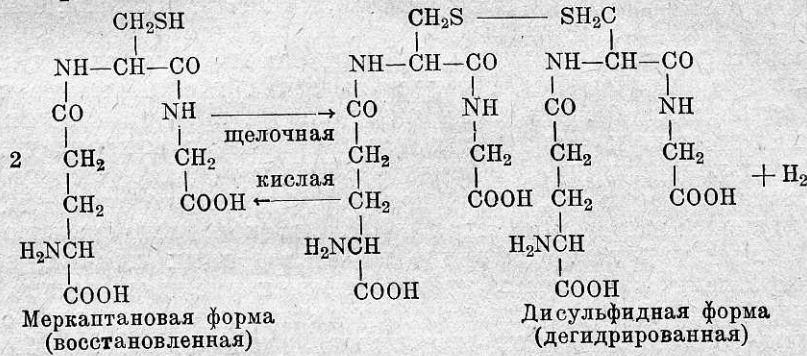
При продувании жира гренландского тюленя вместе с кожей „иваси“ мы наблюдаем, что окисление жира идет слабее в щелочной среде, чем в кислой. Такие результаты повторяются в аналогичных опытах хранения жира иваси с измельченной кожей иваси на воздухе без продувания. В последнем случае жир был смешан с кожей в отношении 1:1, кожа и жир растирались в ступке с прокаленной пемзой. Хорошо смешанная масса жира с кожей подщелачивалась и подкислялась так, как это делалось при продувании NaOH и HCl, но без предварительного их учета. Было поставлено шесть опытов: три опыта с чистым жиром иваси (кислая щелочная среда без подкисления и подщелачивания) и три опыта с тканью. Через 1,5 — 2 месяца хранения жиры уже по своему внешнему виду были различны; эта разница была наиболее резко выражена через 4—5 месяцев хранения. Жиры, хранившиеся в щелочной среде, имели наилучший внешний вид: желтый цвет и незначительный своеобразный огуречный запах без прогорклости. Жиры, хранившиеся в кислой среде, были темно-коричневого цвета, с сильно прогорклым запахом и твердой пленкой на поверхности. Жиры, хранившиеся без подкисления и подщелачивания, занимали какое-то среднее положение между жирами щелочной и кислой сред. В жирах, хранившихся без кожи (в чистом виде), наблюдалось то же, что и в жирах, смешанных с кожей, но только в более слабо выраженной форме. Поскольку отделение жира из подкожного слоя так или иначе сопряжено с попаданием в него белковых примесей, постольку, естественно, имело место замедление окислительного процесса жиров, смешанных с кожей и другими тканями, может иметь общие черты с теми окислительно-восстановительными процессами, которые протекают при наличии в системе гидрохинона и хинона, поскольку окисление жира с тканью может протекать при наличии сульфогидрильных систем типа глутатиона и цистина.

При окислительно-восстановительных процессах мы имеем примеры на сульфогидрильных системах, которые в щелочной среде, окисляясь, отдают свой водород, а в кислой являются акцепторами водорода. Разберем это на найденном Гопкинсом в 1921 г. глутатионе, который имеет исключительное значение при окислительно-восстановительных процессах, происходящих в организме. Глутатион является нестойким трипептидом, разлагающимся на глицин, глутаминовую кислоту и цистеин. Вероятная формула глутатиона:

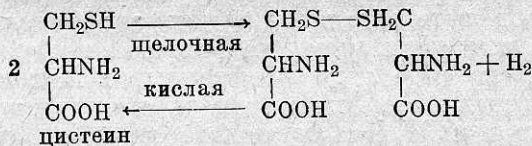


Глутатион при окислении в щелочной среде переходит в дисульфидную форму или дегидрированную, при восстановлении в кислой среде переходит в меркаптановую (восстановленную) форму.

Образование дегидрированной и меркаптановой формы глутатиона в связи с реакцией среды можно выразить следующим уравнением:



Из данного уравнения видно, что в окислительно-восстановительном процессе имеет значение группа SH, откуда для цистина:



Общая формула сульфогидрильных соединений будет RSH, откуда:



Изложенное легко может быть проверено на жирах, смешанных с цистином и цистеином в щелочной и кислой среде.

### Выводы

1. Полученный экспериментальный материал для жиров трески, леща, гренландского тюленя, а также каспийского тюленя (в работе М. П. Осипова) со всей четкостью показывает, что глубокие химические и физические изменения жиров при хранении в основном происходят в результате окислительного процесса. Главным фактором,

разрушающим природную структуру жиров, является кислород воздуха. Молекулярный кислород активируется аутооксидацией и вызывает глубокий распад высоконепредельного жира с образованием целого ряда продуктов распада, сообщающих жиру неприятные свойства прогорклости, олифоватости и другие специфические признаки порчи, приводящие высокоценный, нужный нам пищевой продукт в полную непригодность. Больше того, качество жира настолько снижается, что нередко такой жир не может пойти без предварительной обработки даже для технических целей (кожевенное и мыловаренное производства).

2. Тепло и свет не являются основными причинами, практически изменяющими жиры при хранении; они лишь усиливают действие кислорода воздуха на жиры. Роль света в окислительном процессе значительно слабее выражена, чем роль температуры. В ряде случаев совершенно не видно влияния света на ход окислительного процесса. Влияние на жиры света и тепла в качестве самостоятельных факторов (без доступа воздуха) или совершенно не отмечается полученными опытами, а если отмечается, то настолько слабо и „случайно“, что никакого положительного вывода из этого сделать нельзя. Жиры, хранящиеся без доступа воздуха, дали лучшие результаты, чем жиры, защищенные только от тепла и света.

3. Энзиматические процессы, имеющие место в жирах, как показал опыт хранения сырого и нагретого жира гренландского тюленя, идут настолько слабо, что весьма трудно уловить разницу в изменении химических и физических показателей при их хранении. Такое незначительное влияние ферментов на изменение сырого жира при хранении, не имеющее никакого практического значения, показывает хранение жира гренландского тюленя (холодного фильтрования) на протяжении 3,5 лет. Как видно из приведенных данных, химические показатели жира гренландского тюленя имели настолько незначительные сдвиги, что по ним вообще ничего нельзя сказать о влиянии ферментов; такой сдвиг мог произойти и за счет небольшого количества воздуха, который был в жире, даже при хранении последнего герметично укупоренным.

4. Совершенно четко выявляется возможность предотвращения окисления жиров путем введения в них антиокислителей. Проведенные опыты с антиокислителями дали весьма интересный положительный результат, особенно ярко выраженный в щелочной среде.

Опыты, проведенные по хранению и продуванию жиров с кожей рыбы, намечают возможность предотвращения окисления жиров, смешанных с тканями рыбы, при соответственном изменении реакции среды в щелочную зону.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tschirch u. Barben, Ueber das Ranzigwerden der Fette, Schweiz. Apotheker Zeitung, 62, 124, 281.
2. H. E. Fierz — David, Die Ranzigkeit der Fette, Zeitschr. f. angew. Chemie No 38, 1925.
3. O. Smith a. R. Wood, „Ind. Eng. Chem.“ 18, 691, 1926.
4. Charles Moureu, C. Dufraisse, M. Badosche, P. Lotte, „Comptes Rendus“, 174—183, 1926—1932; Bull. Soc. Chim. Fr. 31, 32, 1924, 1932; „Rec. trav. Chem. rev.“ 3, 113, 1926; Journ. Chem. 128, 1928.
5. Morell, Seifen. Ztg. 55, 1928, 69.
6. Rhodes u. H. Goldsmith, „Ind. Eng. Chem.“ 18, 1926.
7. Joshio Tanaka u. M. Nakamura, Journ. Soc. Chem. Japan. 126, 1930.
8. G. Fiero, Amer. Journ. Pharm. Assoc. 102, 146, 1930.
9. H. Marcelet, „Chem. a. Ind.“. 23, 3, 464, 1930.
10. H. Ditz, Ch. Ztg. 29, 1905; 705.
11. Vintilesco et Popesco, Journal pharm. Chim. 12, 1915, 318.

12. H. Kreis, Ueber neue Farbenreaktionen fetter Oele, Chem. Ztg, 26, 892, 1902.
13. J. B. Brovon et M. Deck, „L'Industr. Saponiera“ No 17, 1930.
14. G. Fiero, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 491, 1919.
15. A. Scala, Staz. Spez. agric. ital. 28, 1896, 733.
16. Schmidt, Zur Prüfung der Fette auf Raziidität, Ztschr. f. analyt. Chemie, 37, 1898, 301.
17. Fellenberg, Mitt. Lebensmit. Unter u. Hyg., 15, 198.
18. J. Stamm, Latvijas Farm. Journals.
19. G. Issoglio, „Anal. Chem. applic.“, 1916, 18.
20. D. P. C. Crettie a. R. C. Newton, „Oil a. Fat Industries“, 1931, 8.
21. H. Ditz, Chem. Ztg. 29, 1905, 705.
22. A. Taffel a. C. Revis, „Les Matières grasses“ No 277, 279, 280.
23. Powick, „Chem. Umschau“, 20, 1928, 260.
24. Pritzker u. Jungkunz, Ztschr. f. Unt. d. N. u. Genusms. 52, 1926, 195, 54, 1927, 242.
25. R. Kerr u. D. Serber, „Ind. Engin. Chem.“ 15, 383, Ztschr. Deutsch. Oel und Fett Ind., 43, 1923.
26. J. Grossfeld, Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel, 1928, 55, 376.
27. Новиков В., О предотвращении самоокисления растительных масел и кислот, „Маслободно-жировое дело“ № 2, стр. 17. 1927,
28. „Маслободно-жировое дело“, 1925—1936.
29. Др Курт-Тейфель, Новейшие достижения химии пищевых веществ, Снабкоопгиз, 1931.
30. Новое в технике жировой промышленности (рефераты), Изд. Всесоюзного научно-исследоват. института растительных масел и маргарина, Снабтехиздат, 1932.
31. В. Н. Ручкин, Прогоркание жиров, Снабкоопгиз, 1931.
32. К. П. Петров, Колориметрическое определение альдегидов в жирах рыб и морских млекопитающих, „Маслободно-жировое дело“ № 12, 1932.
33. К. П. Петров, Природа „ржавления“ соленой сельди и пути его предотвращения, „Рыбное хозяйство СССР“ № 1, 1934.
34. К. П. Петров, Об изменении химических показателей жира в процессе „ржавления“ мороженого осетровых, „Рыбное хозяйство СССР“ № 11, 1935.
35. М. П. Осипов, Жир каспийского тюленя, Труды Волго-Каспийской научной рыбохозяйственной станции, т. VII, вып. 4, 1931, стр. 48.
36. К. П. Петров, Физико-химическая характеристика сырья гренландского тюленя, Труды Всесоюзного научно-исследовательского института рыбной промышленности, т. I, 1933, Снабтехиздат.
37. С. Я. Миттельман, К химии и технологии трески и пикши, их печени и жира, „Сборник научно-промысловых работ на Мурмане“, Снабтехиздат, 1932, стр. 113.
38. А. Грюн, Анализ жиров и восков, 1932.
39. Д. Гольде, Жиры и масла, т. II, Исследование жиров, 1933.
40. Уббелоде-Геллер, Химия и технология жиров, т. I, вып. 1, 1933.
41. Н. Я. Демьянов и Н. Д. Прянишников, Жиры и воска, 1932.
42. А. А. Зиновьев, Курс химии жиров, 1932.
43. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимтехиздат, 1932.
44. Оппенгеймер, Химические основы жизненных процессов, 1934.
45. Н. И. Некрасов, Физико-химические основы определения окислительно-восстановительного потенциала и его значение в биологии, „Журнал экспериментальной биологии“, серия Б, т. VI, 1927.
46. Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы и их физическое значение, 1932 г.
47. Э. Абдергальден, Учебник физиологической химии, 1934.

## SUMMARY

The material obtained from the experiments on the fats of the cod-liver, the bream, the Greenland seal (and also the Caspian seal, the works of M. P. Ossipoff) clearly shows that deep, chemical and physical changes of the fats being stored mainly take place as a result of oxidation process. The main factor which destroys the natural structure of the fat is the oxygen of the air. The molecular oxygen activates by auto-oxidation and causes disintegration of highly unsaturated fats. A number of products of disintegration which give the fats the unpleasant characteristics of rancidity form and make the highly valued and necessary foodstuffs quite useless. Moreover, the quality of the fats is

lowered to such an extent that they can seldom be used without preliminary treatment, even for technical aims.

2. Warmth and light are not the main factors which practically bring changes in fats being stored; they are only associated with the oxidation process and emphasize the action of oxygen on the fats. In the oxidation process the action of light is considerably less manifested than that of temperature.

In a number of incidents the influence of the light is not at all noticed during the course of the oxidation process. The influence of light and warmth as independent factors (without access of air) on the fats has either not at all been recorded in the experiments or to such a slight degree (casually) that no positive conclusions have been made. Fats stored without access of air have given better results than fats protected only from warmth and light.

3. Enzyme processes which take place in the fats as expressed in the experiment of storing raw and heated fats of the Greenland seal are so weak that it is rather difficult to notice the difference in the changes of the chemical and physical indicators. The storage of the (cold filtrated) fats of the Greenland seal during three-five years shows the same inconsiderable influence of the enzymes on the change of the raw fats and has no practical meaning.

4. The possibility of preventing the oxidation of fats is clearly detected by introducing antioxidants into them. The experiments performed with antioxidants have given a very interesting positive result markedly expressed in an alkaline medium.

Experiments on the storing and aerating of fats not separated from skin of the fish indicate that one may prevent oxidation by making the medium alkaline.

---