

## К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ПРОЦЕССОВ РЖАВЛЕНИЯ МОРОЖЕНЫХ РЫБНЫХ ТОВАРОВ<sup>1)</sup>

В. В. Феофилактов

(Лаборатория жиров и белков ВНИРО)

### ON THE CHARACTERISTICS OF THE PROCESSES OF RUSTING OF FROZEN FISH PRODUCTS.

By V. V. Feofilaktov

Хранение мороженой рыбы при низкой температуре камеры холодильника ( $-8^{\circ}$ ,  $-10^{\circ}$ ) не гарантирует полного прекращения биохимических и чисто химических процессов и, как результат этого, возможности сохранять рыбу в неизменном состоянии в течение длительного времени (нескольких лет). Практика холодильной техники указывает, что каждый вид рыбы имеет свой предельный срок хранения, по истечении которого ее качества начинают снижаться. К тому же низкие температуры камеры холодильника не препятствуют развитию плесневых грибов и других низших организмов, и ферментативный аппарат в теле мороженой рыбы не во всех своих звеньях прекращает свою работу.

G. Broklesby<sup>2</sup>, ссылаясь на обширную литературу по этому вопросу, приводит результаты своих работ, из которых следует, что температуры, при которых обыкновенно рыба хранится в холодильнике, недостаточно замедляют гидролиз. Так, спустя 6—12 мес. хранения при температуре  $-10^{\circ}$ ,  $-13^{\circ}$ , им были получены для мороженого лосося кислотные числа жира от 6 до 14, а спустя 2 года — 79,7, тогда как кислотность жира свежей рыбы не превышает 0,1.

Проведенное нами исследование имело целью характеризовать интенсивность и направление изменений жира при хранении мороженных осетровых, в частности осетра.

Схема опыта в общем была такая. Три экземпляра осетра весом каждый около 15 кг, недавно поступившие на склад и хранившиеся при температуре от  $-4^{\circ}$  до  $-10^{\circ}$  в холодильной камере одного из московских холодильников, были распилены вдоль на равные половины. Три из них были взяты для исследования содержащегося жира (1-я проба), остальные были оставлены в камере для дальнейшего хранения и исследованы спустя 4,5 месяца (2-я проба).

<sup>1</sup> В проведении настоящей работы — в части взятия и хранения проб осетра на холодильнике, выделения из проб жира — принимали участие научный сотрудник ВНИРО К. П. Петров и лаборантка Г. Г. Любимова; аналитическая работа выполнена Г. Г. Любимовой под моим руководством.

<sup>2</sup> Contributions to Canadian Biology and Fisheries, N. S. V., VII, N. 40, 1933

Исследованию подвергался жир обеих проб, выделенный экстракцией серным эфиром и повторной экстракцией смесью спирта с хлороформом (табл. 1).

Полученные результаты могут быть сформулированы в виде следующих выводов.

1. Низкая температура холодильника от  $-4^{\circ}$  до  $-10^{\circ}$ , как и следовало ожидать, только замедляет, но не приостанавливает совершенно процессов изменения жира в мороженой рыбе.

Этим в первую очередь должны быть объяснены сравнительно высокие кислотные числа (7,14) и высокое содержание оксикислот (1,62%) уже при начальной стадии хранения по сравнению с жиром совершенно свежего осетра (где кислотность и процент оксикислот обычно составляют около 0,5).

2. Дальнейшие изменения в жире при этих условиях протекают в направлении омыления—возрастание кислотного числа (от 7,14 до 28,40), окисления и полимеризации—возрастание содержания оксикислот (от 1,62 до 2,65) и падение иодного числа (от 156,94 до 139,79).

3. Из высоконепредельных кислот, дающих нерастворимые в серном и петролейном эфире полибромиды (клюпанодоновые кислоты), значительно уменьшилась фракция кислот, дающая кристаллические, нерастворимые в серном эфире полибромиды: с 36,83 до 17,47% содержания бромидов и с 12,20 до 5,64% соответствующей кислоты (табл. 3), тогда как выход растворимых в серном эфире полибромидов, так называемых „жидких“ (точнее мазеподобных), остался без изменения: 51,48—46,97% для бромидов и 15,65—15,17% для соответствующих кислот.

4. Содержание кислот, дающих растворимые в петролейном эфире бромиды, убыло незначительно (с 46,64 до 44,78%) (табл. 3). Кислоты эти не могут быть ближе охарактеризованы, так как недостаточное знакомство с кислотами жиров рыб низшей степени непредельности и возможное присутствие здесь полибромидов не дают возможности судить о среднем содержании брома в этих кислотах.

5. Содержание предельных кислот не изменилось (21,54—21,75%) (табл. 3).

6. Возрастание числа Рейхерта-Мейсля (4,87—7,45) и числа Поленске (4,55—6,47), что видно из табл. 1, должно быть истолковано, как новообразование низкомолекулярных кислот в результате глубокого окисления высоконепредельных кислот.

7. Глубокое окисление высоконепредельных кислот повело, наряду с падением иодного числа (с 156,4 до 139,79), к образованию двухосновных сравнительно низкомолекулярных кислот, легко растворимых в воде, а потому ускользающих от учета при обычной жировой методике (при подкислении мыл и экстракции остающихся в водном растворе вместе с полиоксикислотами типа линузиновой и выше).

8. Наблюдаемый при исследовании окислившихся жиров дефицит поддающихся учету продуктов омыления, особенно значительный в случае сильно окисленных жиров (табл. 1, столбец 17), должен быть объяснен наличием среди продуктов омыления такого жира воднорастворимых кислот: летучих одноосновных, а также двухосновных и полиоксикислот.

9. Необходимо дальнейшее изучение условий образования двух групп полибромидов—кристаллических и жидких,—с целью установить, соответствует ли это наличию в жире двух групп высоконепредельных кислот, дающих соответственно твердый и жидкий полибромиды, как это можно заключить из работ Foyama и Tsuchiya,<sup>1</sup> или же обра-

<sup>1</sup> Journal of Soc. Chem. Ing. Japan, 1925, 28, 1079, Chem. Umsch. 36, 49, 49.

зование изомерных бромидов, обладающих различной растворимостью, происходит лишь в процессе самого бромирования<sup>1)</sup>. Последнее невозможно без углубленного изучения клопанодоновых кислот жира осетра.

10. Содержание брома в полибромидах (как в нерастворимых, так и растворимых в серном эфире, но не растворимых в петролейном эфире) понижено по сравнению с содержанием брома в декабромиде клопанодоновой кислоты (70,76 %). Остается нерешенным вопрос, в какой мере это нужно отнести за счет процессов частичной полимеризации и окисления высоконасыщенных кислот и в какой мере за счет несколько пониженного содержания брома вообще в полибромидах из жиров пресноводных рыб, как это констатировано Тсуззимото (1917).

Сравнительно высокое иодное число и сравнительно большой выход полибромидов против указываемых в литературе для некоторых образцов жира осетра („Вестник дальневосточного филиала Академии наук СССР“ 1936, № 16, 49, 55) объясняется, повидимому, тем, что нами был исследован преимущественно подкожный жир, от которого по сравнению с жиром внутренностей нужно ожидать большей неопределенности.

## ОПЫТНАЯ ЧАСТЬ

### Выделение жира из осетра в начальной стадии хранения

Три продольных половины мороженого осетра были подвергнуты оттаиванию при комнатной температуре. Ножом снимали с них кожу вместе с подкожным слоем жира, измельчали ее в мясорубке (2 раза) брали среднюю пробу, смешивали в ступке с тройным по весу количеством прокаленного фосфорнокислого натра и извлекали жир серным эфиром путем настаивания при комнатной температуре. Эфир отгоняли с отсасыванием (без подогревания) в токе  $\text{CO}_2$ . Извлечение жира в непрерывно действующем по принципу противотока приборе сильно упрощает эту операцию.

Мы учли также опыт по исследованию ржавчины сельди, когда сильно окисленный жир («ржавчина») чрезвычайно трудно растворялся в серном эфире. Поэтому чтобы извлечь окисленный жир осетра, мы подвергали оставшуюся после окончательного извлечения эфиром массу еще экстракции смесью спирта и хлороформа (1:1) на холоде. Однако эта смесь жира не извлекла. Таким образом одним серным эфиром жир был извлечен полностью.

### Выделение жира из осетра в конечной стадии хранения

Спустя 4,5 мес. хранения (при температуре от  $-4$  до  $-10^\circ$ ) на поверхности половинок осетра (особенно со стороны внутренней) была заметна плесень; кожа и срез приобрели заметно ржавый оттенок, на поперечном разрезе было видно, что ржавая окраска от кожи проникает вглубь ткани. Отпрепарированную вместе с подкожным слоем жира кожу, имевшую прогорклый запах, также пропускали дважды через мясорубку, смешивали с фосфатом и извлекали из нее жир, как в первом случае. В этом случае, в отличие от предыдущего, экстракция спиртом и хлороформом (после исчерпывающей экстракции серным эфиром) дала буровато-

<sup>1)</sup> Brown a. Beal, Journal Am. Ch. Soc. 1923, 45, 1289.

желтый остаток, схожий по свойствам до некоторой степени с ржавчиной, полученной нами ранее из соленой сельди.

После сушки прокаленным фосфатом растворителя испарялись в вакууме в токе  $\text{CO}_2$  (последний раствор — при подогревании тепловатой водой) и сушились в вакуум-эксикаторе в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Эфирно-растворимый экстракт составлял по весу 93,46, спирто-хлороформ-экстракт — 6,54%.

Оба образца в дальнейшем были исследованы отдельно, благодаря чему многие стороны процесса удалось характеризовать отчетливее. В табл. 1 даны цифры, касающиеся каждого отдельного образца, а также и их смеси (в отношении 93,46 : 6,54).

Чрезвычайно легкая окисляемость имеет следствием то, что помимо неполной растворимости такого жира в серном эфире на холоде настаиванием (но достаточно полной по Сокслету) жир уже в процессе исследования мог изменяться, что могло несколько повлиять на результаты.

Относительно отдельных определений нужно сказать следующее.

Предельные кислоты определялись по Бертраму. Недостаточная изученность строения кислот рыбьих жиров не дает уверенности в том, что найденная по Бертраму величина кислот представляет истинное содержание их и не включает предельных кислот, вновь образовавшихся в процессе окисления непредельных кислот. Так, например, цетолениновая кислота —  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ , имея двойную связь между 11 и 12 С-атомом, дала ундециловую кислоту, магниевая соль которой уже в воде нерастворима.

Определение оксикислот производилось по Фариону: обычное горячее омыление, повторное омыление и выделение второй фракции оксикислот из водного раствора от первой фракции. Этот способ дает несколько преувеличенные количества нерастворимых в петролейном эфире оксикислот по сравнению с омылением на холоде.

Бромирование жирных кислот осуществлялось по оригинальному и видоизмененному способу Эйбнера. Вследствие того, что в процессе сушки выделенные жирные кислоты, растворимые в петролейном эфире, несмотря на возможные меры предосторожности, окисляются, утрачивая полную растворимость в петролейном эфире, операция предварительного выделения кислот для их взвешивания и последующего взятия навески для бромирования была исключена. Высушенный над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и профильтрованный раствор кислот в петролейном эфире доводился тем же растворителем до определенного объема. Из такого раствора брались аликвотные части: а) для определения содержания кислот, растворимых в петролейном эфире путем испарения и взвешивания, б) часть (отвечающая 0,7—1,0 г кислот) непосредственно бромировалась при  $-10^\circ$ , в) третья порция после отгонки в колбочке Вюрца и вакууме в токе  $\text{CO}_2$  петролейного эфира и растворения остатка в серном эфире бромировалась по Эйбнеру при  $-10^\circ$ .

Содержание брома в бромидах определялось по Степанову. Глицерин определяли по изопропилиодидному методу (аппарат Цейделя-Фанто).

Объекты анализа	Константы						Содержание в % к жиру						Учено компонентов (продуктов омыления)				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	В негидрированном эфире		В серином эфире		15	16	17
											Выход	Соед.ж.ан.	Выход	Соед.ж.ан.			
Кислотность	Число омыления	Иодное число	Число Рейхерт-Мейселя	Число Поленке	Неомыляемые вещества	Типсерин	Окси-кислоты	Кислот. веществ. в глицеринном эфире	Пределных кислот по Бертраму)	Выход	Соед.ж.ан.	Выход	Соед.ж.ан.	Сумма граф.	Вычисленная по эфирному числу?	Разность меж-ду графами 16 и 15 <sup>3)</sup>	
<b>Жир мороженого осетра</b> (Начальная стадия хранения) . . . . .	7,14	190,37	156,94	1,85	4,55	0,51	9,62	1,62	96,03	21,54	91,96	68,48	38,35	66,90	107,78	105,86	-1,92
<b>Жир того же осетра</b> (Конецная стадия хранения) . . . . .	28,40	191,98	139,8	7,45	6,47	0,59	9,65	2,65	87,34	21,75	73,78	67,72	20,00	67,70	100,23	105,23	-5,00
Средние значения:	26,30	193,0	145,1	3,6	6,00	0,52	9,65	1,88	91,45	23,09	73,82	68,24	19,48	67,27	103,53	105,33	-1,83
1) Эфирный экстракт (93,46%) . . . . .	58,00	176,1	63,12	63,15	12,64	1,76	9,60	13,74	28,66	2,474)	73,29	60,10	27,37	72,24	53,76	103,78	-50,02
2) Спиртовохлороформенный экстракт (6,54%) . . . . .																	

1) Пределные кислоты (выделенные по Бертраму) имели для первоначального жира температуру плавления 49—50°, иодное число 0,59; кислоты конечной стадии спиртовохлороформенного экстракта 48—49°, иодное число 1,04.

2) Выход продуктов омыления в % выражается при известном эфирном числе (з.ч.) формулой:  

$$x = 100 + \frac{z \cdot \text{з.ч.}}{1,8}$$
или  $= 100 + \frac{56,11}{1,8}$

3) Разность между величинами столбца 15 и 16 указывает количество компонентов, ускользнувших от количественного учета (полиоксикислоты, двухосновные кислоты, — оставшиеся в кислотном водном растворе по подкислении мыла.

4) Нахождение в этой фракции жира пределных кислот и глицерина должно быть истолковано как наличие в ней смешанных глицеридов пределных и оксиглицеридов, незалегаемых эфиром.



Выход бромидов и содержание кислот в пересчете на 100 г жира

Объекты анализа	Жир начальной стадии хранения			Жир конечной стадии хранения										
	Выход бромидов (в %)	Содержание брома в бромидях (в %)	Содержание соответствующих кислот (в %)	Эфирный экстракт			Экстр-кт спиртохлороформный			Средние значения				
				Выход бромидов (в %)	Содержание брома в бромидях (в %)	Содержание соответствующих кислот (в %)	Выход бромидов (в %)	Содержание брома в бромидях (в %)	Содержание соответствующих кислот (в %)	Выход бромидов (в %)	Содержание брома в бромидях (в %)	Содержание соответствующих кислот (в %)		
Бромиды, не растворимые в петролейном эфире:														
Кристаллические (не растворимые в серном эфире) . . . . .	36,83	66,90	12,20	17,81	67,27	5,83	7,84	72,24	2,26	17,47	67,70	5,64		
Жидкие (растворимые в серном эфире) . . . . .	51,48	69,61	15,65	49,70	68,59	15,61	13,16	52,84	6,21	46,97	67,72	15,17		
Растворимые в петролейном эфире бромиды . . . . .	85,00	(45,08)	46,64	90,20	(49,16)	46,92	44,77	(60,42)	17,72	90,66	(49,66)	44,78		
Предельные кислоты . . . . .	—	—	$\frac{21,54}{96,03}$	—	—	$\frac{23,00}{91,45}$	—	—	$\frac{2,47}{28,66}$	—	—	$\frac{21,75}{87,34}$		

## SUMMARY

The intensity and tendency of the changes of the fat while storing frozen Acipenser Cüldenstädti Br. in the refrigerator has been investigated. It has been determined that a low temperature (from  $-4$  to  $-10^{\circ}\text{C}$ ) retards but does not stop the processes of the changing of the fat in the tendency of saponification as well as in oxidation and polymerization.

From highly unsaturated acids the fraction giving crystalline polybromides insoluble in aethyl-ether has decreased considerably the number of Reichardt-Meissel and the number of Polenske have increased as a result of a new formation of monobasic acids of low molecular weight on account of a deep oxidation of the highly unsaturated acids. This same deep oxidation of highly unsaturated acids leads to the formation of comparative low molecular water soluble bibasic acids not extracted by ether after acidifying the soaps. Consequently there is a great deficit of the products of saponification while using the usual methods of analysis, especially in case of strongly oxidated fats.

---