

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОПРОСА НЕПОЛНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ТРЕСКОВОГО ЖИРА

*Мл. научный сотрудник В. И. ТРЕЩЕВА*

Одно из наиболее характерных свойств рыбьего жира — специфический малоприятный запах, усиливающийся при хранении, — не позволяет использовать его в натуральном виде для пищевых целей и затрудняет применение в качестве лечебного средства, особенно для детей.

Этот запах многие исследователи объясняют присутствием в рыбьем жире высоконепредельных жирных кислот, в частности клупанононовой кислоты, отличающейся от непредельных жирных кислот, входящих в состав растительных масел (линолевой и линоленовой), высоким молекулярным весом и наличием пяти двойных связей.

Изыскание способа обработки, позволяющего удалить или в значительной степени уменьшить специфический запах рыбьего жира при сохранении всех других его свойств представляет большой практический интерес. Достичь этого можно различными способами: гидрогенизацией, полимеризацией, ароматизацией и т. д. Мы остановимся на методе гидрогенизации, наиболее простом, позволяющем получить жир с наименьшим изменением первоначальных свойств.

Работ, освещающих вопросы гидрогенизации рыбьих жиров, очень мало, и почти совершенно отсутствуют работы, касающиеся неполной гидрогенизации этих жиров с целью улучшения их вкуса и запаха.

Наши первые опыты показали, что гидрогенизация рыбьего жира имеет особенности, заключающиеся в том, что при гидрогенизации ненасыщенных триглицеридов, количество которых в рыбьих жирах особенно велико, образуются промежуточные вещества, оказывающие большее влияние на состав и свойства конечных продуктов неполной гидрогенизации жира.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ЖИРОВ НЕКОТОРЫХ РЫБ

Жиры рыб отличаются от растительных масел качеством и количеством жирных кислот и сопутствующих им веществ. Поэтому при равной степени непредельности гидрогенизированный рыбий жир плавится всегда при более низкой температуре, чем гидрогенизированные растительные масла [2]. Рыбьи жиры легко окисляются ввиду наличия в их составе высоконепредельных жирных кислот с 4—5 двойными связями и трудно гидрогенизируются.

Запах натурального растительного масла легко удаляется во время гидрогенизации [16], уничтожение рыбьего запаха связано с большими трудностями.

Некоторые исследователи [5, 16] считают, что, кроме высоконенасыщенных кислот (например, клупанононовой), запах рыбьему жиру придает триметиламин, попадающий в жир в небольшом количестве в результате распада белковых веществ жировой ткани. Триметиламин и

аналогичные ему вещества, как правило, удаляются из жира при обычной рафинации. Уничтожить же запах рыбьего жира, связанный с присутствием высоконенасыщенных кислот, можно только путем их насыщения.

Жидкая консистенция рыбьих жиров связана также с преобладанием в их составе непредельных жирных кислот.

Содержание предельных кислот в различных рыбьих жирах колеблется от 10 до 27%. В наибольшем количестве присутствует пальмитиновая кислота, отмечены стеариновая, миристиновая, каприновая, каприловая, лауриновая кислоты [5].

Состав рыбьего жира, а следовательно, и свойства его зависят от вида рыбы, пола, возраста, размера, сезона вылова, от того, из какой части тела или органа рыбы извлечен жир и т. д. Даже в жирах рыб, относящихся к одному и тому же семейству, но обитающих в разных условиях, кислотный состав жира неодинаков (табл. 1).

Таблица 1

Вид рыбы	Объект исследования	Содержание кислот в % по весу							
		насыщенных			ненасыщенных				
		C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>22</sub>
Сельдь [23] . . . . .	Мясо	8,3	12,1	0,3	0,5	6,4	21,0	28,3	23,1
Треска атлантическая [24] . . . . .	Печень	6,0	8,5	0,5	Следы	20,0	29,0	26,0	10,0
Треска шотландская [24] . . . . .	"	3,5	10	—	0,5	15,5	25,0	31,5	14,0
Треска норвежская [24] . . . . .	"	5,0	6,5	Следы	0,5	16,0	31,0	30,5	10,5
Палтус [22] . . . . .	"	3,9	15,1	0,5	—	18,7	34,4	13,8	13,6
Минтай [22] . . . . .	"	2,1	13,0	1,4	—	10,9	34,2	25,4	13,0
Сардина [24] . . . . .	Мясо	5,1	14,4	3,2	0,1	11,8	17,7	17,9	13,8
Тунец [21] . . . . .	"	4,2	18,6	3,5	—	6,2	26,0	23,5	18,0
Тунец . . . . .	Печень	—	17,9	8,9	—	3,4	23,5	28,2	18,1

Физические и химические показатели некоторых рыбьих жиров приведены в табл. 2 [12, 28].

Исследованию кислотного состава жира посвящено сравнительно мало работ.

Тресслер [27] указывает на содержание в рыбьих жирах 6—9% глицеридов клупанононовой кислоты и на наличие эруковой кислоты.

По данным Hilditch [25], в состав трескового жира, йодное число которого равно 177,7, входят следующие кислоты (в %):

Насыщенные кислоты

C <sub>14</sub> . . . . .	1,8
C <sub>16</sub> . . . . .	14,0
C <sub>18</sub> . . . . .	1,5

Ненасыщенные кислоты

C <sub>14</sub> . . . . .	2,1
C <sub>16</sub> . . . . .	9,3
C <sub>18</sub> . . . . .	26,4
C <sub>20</sub> . . . . .	25,8
C <sub>22</sub> . . . . .	19,1

Fahgion [20] предположил, что в жире трески может присутствовать иекориновая кислота, а также кислота состава C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Heyerdahl [20]

Таблица 2

Вид рыбы	Удельный вес <sup>1</sup>	Показатель преломления <sup>1</sup>	Число омыления	Йодное число	Кислотное число жира	Неомыляемые вещества в %
Жир из печени						
Палтус . . . . .	0,921	1,4865	162,7	135,8	0,88	11,66
Окунь . . . . .	0,921	1,4777	185,7	139,0	9,34	5,64
Белый морской окунь . .	0,906	1,4749	174,5	140,1	7,76	4,71
Щука . . . . .	0,956	1,4750	161,6	112,7	17,68	4,29
Налим . . . . .	0,919	1,4820	182,6	167,1	3,84	1,34
Тощая треска . . . . .	0,922	1,4822	177,5	146,9	0,77	5,71
Акула . . . . .	0,919	1,4803	182,2	126,7	0,30	4,99
Треска баренцевоморская <sup>2</sup>	0,9253	1,4775	186,4	152,4	0,79	1,41
Полярная акула <sup>2</sup> . . . . .	0,9130	1,4779	161,1	124,8	0,48	—
Жир из внутренностей						
Морской окунь <sup>2</sup> . . . . .	0,9210	—	181,1	127,5	2,39	—
Сельдь мурманская <sup>2</sup> . . .	—	1,4753	183,5	132,4	3,7	—
Жир из мяса						
Угорь . . . . .	0,919	1,4760	191,8	109,1	0,31	1,21
Сардина . . . . .	0,920	1,4850	190,1	181,0	0,23	0,60
Сельдь . . . . .	0,916	1,4779	182,0	135,1	4,24	1,92
Менхеден . . . . .	0,924	1,4811	191,0	154,0	2,13	1,05
Полярный залом <sup>2</sup> . . . . .	0,928	—	187,7	131,1	26,63	1,31

<sup>1</sup> Удельный вес, по данным Н. И. Соболева и М. Г. Булашевич, приведен при температуре 15°, а показатель преломления—при 20°.

<sup>2</sup> Данные Н. И. Соболева и М. Г. Булашевич, остальные показатели приведены по данным Holmes A. D. и Tripp.

отмечает в тресковом жире наличие пальмитиновой, иекориновой и терапиковой кислот. Bull [20] нашел в составе трескового жира миристиновую, олеиновую, пальмитиновую, стеариновую и эруковую кислоты вместе с кислотами состава  $C_{16}H_{30}O_2$  и  $C_{20}H_{38}O_2$ .

Приведенные ниже данные [7] свидетельствуют, что в состав трескового жира входят главным образом глицериды непредельных кислот, что обуславливает высокое йодное число жира и жидкую консистенцию его при температуре 4—5°.

Предельные кислоты                      Содержание в %

Миристиновая $C_{14}H_{28}O_2$ . . . . .	5—6
Пальмитиновая $C_{16}H_{32}O_2$ . . . . .	6,5—8,5
Стеариновая $C_{18}H_{36}O_2$ . . . . .	Следы—0,5
Непредельные кислоты	
Тетрадециленовая $C_{14}H_{26}O_2$ . . . . .	Следы—0,5
Зоомариновая $C_{16}H_{30}O_2$ . . . . .	16—20
Олеиновая $C_{18}H_{34}O_2$ . . . . .	29—31
Линолевая $C_{18}H_{32}O_2$ . . . . .	
Линоленовая $C_{18}H_{30}O_2$ . . . . .	26—30,5
Арахидоновая $C_{20}H_{32}O_2$ . . . . .	
Крупанодоновая $C_{22}H_{34}O_2$ . . . . .	10—10,5

Hilditch [25] указывает, что в тресковом жире содержится 45% ненасыщенных кислот ряда C<sub>20</sub> и C<sub>22</sub>. Содержание предельных кислот составляет около 11—12%, причем часть из них имеет высокую температуру плавления [12].

В жире тресковой печени содержатся витамины А и D, количество которых зависит от времени и района вылова рыбы (табл. 3) [12, 3].

Таблица 3

Печень трески	Вес рыбы в г	Жирность печени в %	Содержание витамина А в и. е. на 1 г	
			печени	жира
Балтийской побережье Латвийской ССР . . . . .	410—7100	16—59	70—1600	1220
побережье Эстонской ССР . . . . .	270—3500	10,4—54,0	250—4500	1500
Дальневосточной . . . . .	110—15000	3,7—55,5	80—15860	—
Баренцевоморской . . . . .	—	—	—	129—1120

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Целью предварительных опытов была проверка возможности применения существующего метода гидрогенизации для неполной гидрогенизации рыбьего жира, а также установление параметров, влияющих на процесс гидрогенизации трескового жира, и ориентировочное определение пределов, в которых эти параметры могут оказывать существенное влияние.

При проведении основных опытов необходимо было:

установить режимы гидрогенизации, при которых возможно получение жира жидкой консистенции (неполная гидрогенизация), лишенного специфического запаха;

изучить степень влияния различных факторов (температуры, скорости прохождения водорода, количества катализатора и продолжительности процесса) на процесс гидрогенизации;

определить оптимальные значения параметров, влияющих на режим гидрогенизации;

исследовать изменения свойств гидрогенизированного жира в процессе хранения;

исследовать влияние процесса гидрогенизации на сохранность витамина А.

Работу проводили с одним и тем же образцом трескового фильтрованного натурального (невитаминизированного) жира, который по качеству соответствовал требованиям, предъявляемым к жирам, идущим на гидрогенизацию. Физические и химические показатели этого жира приведены ниже.

Кислотность . . . . .	0,25
Йодное число (по Гюбле) . . . . .	152,2
Неомыляемые вещества в % . . . . .	0,68
Влага . . . . .	Следы
Жирные кислоты в % . . . . .	94,6
Предельные кислоты в % . . . . .	9,54
Непредельные кислоты (по Твитчеллю) в % . . . . .	82,68
Цвет . . . . .	соломенно-желтый
Запах . . . . .	специфический, свойственный рыбьему жиру



Удельный вес . . . . .	0,9274
Число омыления . . . . .	186,1
Содержание витамина А в и. е. на 1 г жира . . . . .	290

Жир гидрогенизировали электролитическим водородом из баллона. В качестве катализатора применяли углемедноникелевую соль промышленного производства, которую предварительно восстанавливали в аппарате для гидрогенизации при температуре 240°.

Чтобы устранить влияние условий приготовления катализатора на ход гидрогенизации, в опытах использовали один и тот же образец соли.

Особенностью углемедноникелевой соли, обусловленной присутствием в ней меди [8], является возможность остановки реакции на промежуточной стадии — на стадии неполного насыщения непредельных соединений.

В промышленном образце углемедноникелевой соли были определены следующие показатели [15]:

Содержание в %	
никеля . . . . .	13,8
меди . . . . .	5,5
носителя . . . . .	28,6
влаги . . . . .	9,03
Активность катализатора С° . . . . .	50

Опыты при различном сочетании влияющих факторов проводили в лабораторной гидрогенизационной установке (рис. 1). В одном опыте исследовали 100 г жира.

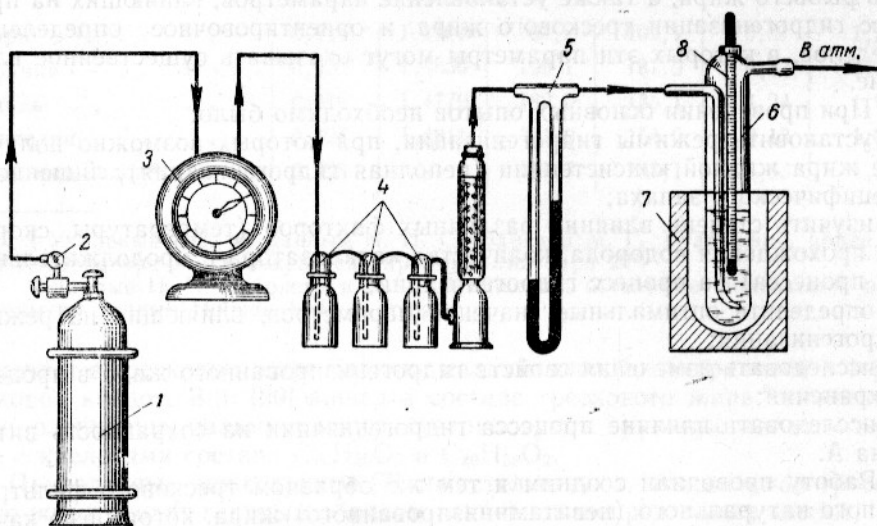


Рис. 1. Схема лабораторной установки для гидрогенизации жира при атмосферном давлении:

1—баллон с электролитическим водородом; 2—редукционный вентиль с манометром; 3—газовые часы; 4—поглотительные склянки для очистки водорода от посторонних примесей; 5—реометр для замера скорости прохождения водорода; 6—стеклянный аппарат для гидрогенизации жира; 7—вертикальный муфель для подогрева жира в аппарате; 8—термометр для замера температуры в жире.

Аппарат представляет собой сосуд из тугоплавкого молибденового стекла. Высота сосуда 50 см, внутренний диаметр 3,5 см. Внутри его проходит стеклянная трубка с изогнутым концом, а в верхней части имеется отверстие для выхода отработанного водорода. Жир в сосуде нагревали при помощи электрического обогрева и перемешивали током водорода. Температуру в аппарате регулировали путем погружения его в вертикальный муфель.

Водород, поступающий из водородного баллона, для очистки от посторонних примесей проходил через промывалки: со щелочным раствором пирогаллола — для улавливания следов кислорода, и с концентрированной серной кислотой — для улавливания следов влаги, через пустую склянку, служившую предохранителем и через колонку, наполненную хлористым кальцием. Количество водорода, поступающего на гидрогенизацию жира, и скорость его прохождения определяли с помощью газовых часов и реометра.

При проведении опытов по гидрогенизации трескового жира помещали в сосуд, добавляли к нему катализатор, предварительно восстановленный и равномерно размешанный в небольшом количестве этого же жира.

Скорость прохождения водорода при достижении определенной температуры доводили до заданной, и этот момент отмечали как начало процесса гидрогенизации. Химический анализ жира проводили до гидрирования, а затем через 30, 60, 90, 120, 180 и 240 мин. после начала опыта. Пробы жира путем добавления отбелной земли — гумбина — освобождали от катализатора. Отбелную землю отделяли от жира фильтрацией через бумажный фильтр на воронке Бюхнера. Гидрогенизировали жир во всех опытах при атмосферном давлении.

В соответствии с задачами исследования опыты разделили на пять серий.

Опыты первой серии проводили при различной температуре и продолжительности гидрогенизации и постоянном количестве катализатора ( $q=0,15\%$ ) и постоянной скорости прохождения водорода ( $v=2$  л/мин).

В результате опытов устанавливали оптимальную температуру и продолжительность гидрогенизации при данных условиях.

Во второй серии изменяли продолжительность гидрогенизации и количество катализатора. Скорость прохождения водорода ( $v=2$  л/мин) и оптимальная температура ( $T$ ) оставались постоянными. В результате опытов установили оптимальное при данной температуре количество катализатора. После этого найденное количество катализатора применяли при других значениях температуры (меньшей и большей) и определяли наилучшее сочетание  $T$  и  $q$  при постоянной скорости прохождения водорода и разной продолжительности гидрогенизации.

В опытах третьей серии определяли скорость прохождения водорода и продолжительность гидрогенизации при найденном ранее сочетании  $T$  и  $q$ .

В опытах четвертой серии устанавливали, является ли найденный режим гидрогенизации оптимальным, для чего исследовали режимы процесса, не вошедшие в предыдущие серии.

Опыты пятой серии были посвящены изучению степени влияния количества катализатора, скорости прохождения водорода, температуры и продолжительности гидрогенизации на свойства получаемого жира. Для этого сравнивали между собой режимы, в которых исследуемый параметр изменялся, а все другие оставались постоянными, равными оптимальным значениям, выбранным ранее.

Качество получаемого жира определяли по органолептическим показателям и по величине йодного числа. В жирах, оставшихся после гидрогенизации жидкими, но потерявших специфический запах, определяли кислотное число и степень насыщения непредельных жирных кислот.

Для изучения изменения в процессе гидрогенизации ненасыщенной части жира применяли метод бромирования, выбранный на основе литературных данных [1, 4, 6, 7, 9, 18, 19] и уточненный нами в связи с задачами исследования. Учитывая сложный кислотный состав рыбьих жиров и сложность определения отдельных кислот, мы определяли процентное содержание групп кислот одной степени непредельности [14].

Бромировали жирные кислоты, выделенные из жира, в этиловом эфире. Бромиды, нерастворимые в эфире (полибромиды), являются произ-

водными специфических для рыбьих жиров высоконенасыщенных кислот, имеющих в молекуле более трех двойных связей. Бромиды рыбьих жиров представляют собой смесь бромидов кислот разной ненасыщенности. В зависимости от количества брома в молекуле растворимость бромидов сильно меняется. Этим свойством пользуются при разделении кислот различной степени неопределенности.

В табл. 4 приведены данные по растворимости бромидов некоторых жирных кислот [4].

Пользуясь методом бромирования, можно выделить нерастворимые в этиловом эфире бромиды (окто- и декабромиды) и по ним определить содержание в жире высоконенасыщенных кислот, имеющих большое значение для характеристики жиров рыб и морских млекопитающих и являющихся показателем степени изменения жира при гидрогенизации.

Сопоставление процентного содержания брома в выделенных фракциях бромидов с расчетным количеством брома дает возможность ориентировочно судить о составе фракций [7]. Поэтому за основу была принята методика сравнения количества различных бромидов и рассчитанного по ним количества жирных кислот в исходном жире и в пробах гидрогенизированных жиров, утративших специфический рыбий запах, но сохранивших еще жидкую консистенцию.

Для изучения влияния процесса гидрогенизации на сохранность витамина А тресковый жир предварительно витаминизировали до содержания 550 и. е. витамина на 1 г жира. Содержание витамина А определяли в соответствии с ГОСТом. Для проверки сохранности витамина А брали жир, гидрогенизированный при разных условиях, витаминизировали его до содержания 550 и. е. витамина на 1 г жира и помещали этот жир на длительное хранение.

### МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение физических и химических показателей жира производилось общепринятыми при исследовании жиров методами [4, 5, 7].

**Методика бромирования жирных кислот.** На рис. 2 приведена схема выделения из жира жирных кислот и бромирования их.

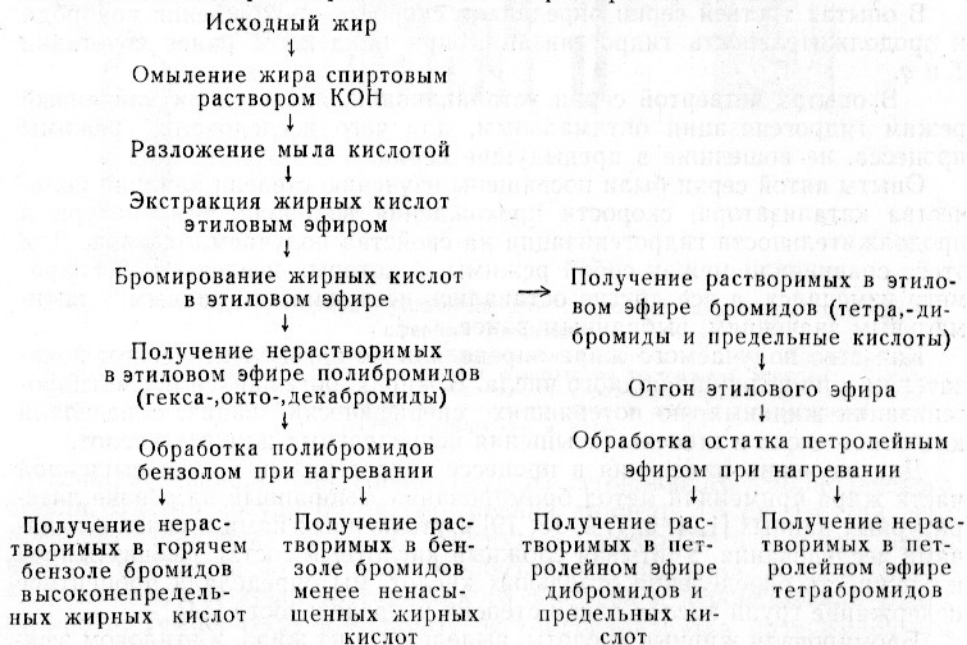


Рис. 2. Схема выделения жирных кислот из жира и бромирования их.

Таблица 4

Кислота	Бромида	Точка плавления в °	Содержание брома в %	Растворимость бромидов в следующих растворителях							
				спирт	эфир	хлороформ	петролейный эфир	бензол	ледяная уксусная кислота	четырёххлористый углерод	
Олеиновая	Дибромид	Жидкий	36,18	—	Очень легко растворим					—	
Эруковая	Дибромид	46—47	32,26	—	—	Очень легко растворим					—
Линолевая	Тетрабромид	114	53,33	Легко растворим			Плохо растворим	Легко растворим			
		57—58	53,33	—	Растворим			—	—	—	
Линоленовая	Гексабромид	179	63,32	Очень плохо растворим	Растворим	Очень плохо растворим	Растворим	Очень плохо растворим	Растворим		
		195—196	63,32	—	Растворим			—	—	—	
Клуванононовая	Октабромид	Выше 200 чернеет	69,85	Плохо растворим при нагревании							
	Декабромид	Не плавится	70,76	Растворим			Плохо растворим	—	—	—	



Жирные кислоты выделяли по следующей методике.

Навеску исследуемого жира в течение 2 час. омыляли спиртовым раствором калиевой щелочи на водяной бане с обратным холодильником. Полученное мыло освобождали от спирта отгонкой под вакуумом, переносили с помощью дистиллированной воды в делительную воронку и прибавляли к нему разбавленный (10%-ный) водный раствор серной кислоты до полного разложения мыла. Всплывшие кверху жирные кислоты экстрагировали этиловым эфиром.

Кислый водный раствор спускали в другую делительную воронку, куда добавляли небольшое количество эфира для полного извлечения жирных кислот, которые могли остаться после первой экстракции. Эфирные вытяжки соединяли вместе и промывали 10%-ным раствором поваренной соли до нейтральной реакции (по индикатору). После этого эфирный раствор жирных кислот обезвоживали над сернокислым натрием.

Для уменьшения степени изменения жирных кислот при дальнейшей обработке вместо удаления растворителя измеряли общий объем эфирной вытяжки жирных кислот и затем определяли их концентрацию. Для этого во взвешенную колбочку помещали 20 мл раствора жирных кислот и отгоняли эфир под вакуумом в токе инертного газа. Зная концентрацию жирных кислот в эфире и общий объем эфирного раствора, рассчитывали общее содержание жирных кислот.

Для бромирования раствор жирных кислот в эфире охлаждали до минус 10—15° и добавляли к нему 10%-ный эфирный раствор брома до появления отчетливого красного окрашивания, свидетельствующего об избытке брома. Раствор брома вводили по каплям при постоянном тщательном перемешивании. После введения первых капель брома появлялся осадок. По окончании прибавления брома смесь оставляли в темном месте при температуре —10° в течение 12 час., после чего выделившийся осадок отфильтровывали и промывали охлажденным (—10°) эфиром до полного удаления брома. Отмытые от брома бромиды высушивали до постоянного веса в вакуум-эксикаторе. Бромиды, нерастворимые в этиловом эфире, имели белый цвет.

Для выделения бромидов высоконасыщенных жирных кислот сухие бромиды обрабатывали бензолом при кипении в течение 30 мин. (25 мл бензола на 1 г бромидов) в колбе с обратным холодильником. После охлаждения раствор декантировали через фильтр. Такую обработку повторяли дважды. Бромиды, растворенные в бензоле, освобождали от растворителя отгонкой. Осадок высушивали до постоянного веса при 95—100° и определяли количество бромидов. Количество осадка, нерастворимого и растворимого в бензоле, выражали в процентах к сумме жирных кислот.

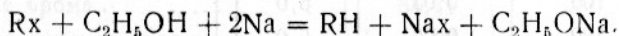
Фильтрат, полученный после отделения осадка, выпавшего при бромировании смеси кислот в этиловом эфире, в основном содержал тетрабромиды, дибромиды и предельные кислоты. Его обрабатывали 30%-ным раствором серноватистокислового натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) до полного связывания брома, промывали несколько раз водой, высушивали над безводным сернокислым натрием, после чего эфир отгоняли под вакуумом. Выход этого осадка выражали в процентах к весу суммы жирных кислот. Растворимые бромиды представляли собой мазеобразную массу светло-коричневого цвета.

Для выделения тетрабромидов к остатку прибавляли петролейный эфир и кипятили 15 мин. в колбе с обратным холодильником. Экстракцию повторяли дважды. Полученный раствор после охлаждения отфильтровывали от тетрабромидов. В петролейноэфирном фильтрате находились дибромиды и предельные кислоты, которые освобождали от петролейного эфира отгонкой, а затем высушивали при 105° до постоянного веса. Выход нерастворимого и растворимого в петролейном эфире осадка выражали в процентах к смеси жирных кислот.

Во всех фракциях бромидов определяли содержание брома в процентах по методу Степанова [14]. Содержание кислот в каждой фракции бромидов рассчитывали по формуле

$$\frac{(100 - \% \text{ брома}) \cdot \% \text{ выхода фракции}}{100} \%$$

**Методика определения брома в бромидах (по способу Степанова).** Методика определения брома в бромидах основана на восстановлении галоидсодержащих органических соединений металлическим натрием в спиртовом растворе. При этом образуется натриевая соль соответствующей галоидоводородной кислоты:



Количество спирта и металлического натрия, необходимое для полного разложения навески галоидсодержащих соединений, рассчитывают следующим образом [14]:

навеска галоидсодержащих веществ . . . . .	0,2 г (ω)
вес спирта . . . . .	68 ω
вес металлического натрия . . . . .	8,5 ω

Содержание брома в % рассчитывали по следующей формуле [17]:

$$\text{Количество брома в } \% = \frac{[(A - B) - (a - b)] \cdot T_{бр} \cdot 100 \cdot 200}{C \cdot 25},$$

где: *A* — количество 0,1 *N* азотнокислого серебра (AgNO<sub>3</sub>) в мл, взятого для титрования бромида;

*a* — то же, взятого для титрования контрольной пробы;

*B* — количество 0,1*N* роданистого аммония (NH<sub>4</sub>SCN) в мл;

*b* — то же, для титрования контрольной пробы;

*T<sub>бр</sub>* — титр брома, равный 0,004;

*C* — навеска бромида в г;

200 — общий объем раствора;

25 — количество раствора в мл, взятого для определения брома.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ОПЫТОВ

Основными факторами, оказывающими влияние на режим гидрирования являются: продолжительность процесса *t*, температура *T*, количество катализатора *q*, скорость прохождения водорода *v*.

Значения этих величин, установленные опытным путем и проверенные в промышленных масштабах при полной гидрогенизации растительных и некоторых животных жиров, находятся в следующих пределах:

<i>t</i> в мин. . . . .	30—240
<i>T</i> в ° . . . . .	100—200
<i>q</i> в % при расчете на никель металлический . . . . .	0,03—0,4
<i>v</i> в л/мин . . . . .	0,5—6,0

Если при принятых предельных значениях того или другого параметра органолептические показатели жира оказывались неудовлетворительными, параметр изменяли до тех пор, пока жир получался жидкой консистенции.

В табл. 5 приведены данные опытов по гидрогенизации трескового жира при различных сочетаниях предельных значений указанных переменных факторов.

Таблица 5

Продолжительность гидрогенизации в мин. ( <i>t</i> )	Температура гидрогенизации в ° ( <i>T</i> )	Количество катализатора в % (при расчете на никель металлический) ( <i>q</i> )	Скорость прохождения водорода в л/мин ( <i>v</i> )	Органолептическая оценка жира
30	100	0,03	0,5	Жир сохранил жидкую консистенцию и специфический запах
240	100	0,03	0,5	
30	100	0,4	0,5	
240	100	0,4	0,5	
30	100	0,03	6,0	
240	100	0,03	6,0	
30	100	0,4	6,0	
240	100	0,4	6,0	
30	200	0,03	0,5	
240	200	0,03	0,5	
30	200	0,4	0,5	
240	200	0,4	0,5	
30	200	0,03	6,0	
240	200	0,03	6,0	
30	200	0,4	6,0	Жир твердой консистенции, специфического запаха нет
240	200	0,4	6,0	

Проведенные опыты показали, что гидрогенизация при температуре 100° при различных сочетаниях других переменных дает возможность получить жир жидкий, но не лишенный специфического запаха. При температуре 200° и при различных сочетаниях других переменных получается жир твердый. Таким образом, гидрогенизировать жир при 200° и при высоких значениях остальных факторов нецелесообразно.

Исходя из этого для основных опытов гидрогенизации приняли следующие значения переменных факторов:

продолжительность процесса *t* в мин. 30; 60; 90; 120; 180; 240  
 температура *T* в° . . . . . 150; 180; 200  
 количество катализатора *q* в % (считая на металлический никель) . . . 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25  
 скорость прохождения водорода  
*v* в л/мин . . . . . 1; 2; 3; 5

На основании основных опытов было установлено, что лучшие результаты (сохранение жидкой консистенции, потеря специфического запаха) получаются при гидрогенизации трескового жира по следующему режиму: температура 180°, количество катализатора около 0,1% (считая на никель металлический), скорость прохождения водорода около 3 л/мин, продолжительность гидрогенизации 60 мин.

Полученные нами данные бромирования образцов жира по этому режиму приведены в табл. 6.

Результаты бромирования исходного жира и жира, гидрогенизированного по другому режиму, приведенные в той же таблице, подтверждают правильность методики сравнения количества различных бромидов и рассчитанного по ним количества ненасыщенных жирных кислот в исходном жире и в пробах гидрогенизированных жиров, утративших специфический рыбий запах, но сохранивших еще жидкую консистенцию.



Таблица 6

Показатели	Количество в % при анализе		
	исходного жира	жира, гидрированного по режимам	
		№ 1	№ 2
I. Количество дека-, окта-, гексабромидов, нерастворимых в этиловом эфире (к общему количеству жирных кислот в исходном жире) . . . . .	16,32	Следы	0
содержание брома . . . . .	68,75	—	—
содержание жирных кислот . . . . .	5,09	—	—
Количество тетра-, дибромидов, растворимых в этиловом эфире . . . . .	178,71	170,96	183,82
содержание брома . . . . .	46,98	42,35	45,73
содержание жирных кислот . . . . .	94,78	99,45	99,76
II. Из бромидов, растворимых в этиловом эфире			
Количество тетрабромидов, нерастворимых в петролейном эфире . . . . .	56,63	19,78	23,70
содержание брома . . . . .	48,10	45,31	46,93
содержание жирных кислот . . . . .	29,37	10,79	12,58
Количество дибромидов, растворимых в петролейном эфире . . . . .	122,0	149,87	159,88
содержание брома . . . . .	46,54	42,33	46,25
содержание жирных кислот . . . . .	65,21	88,43	86,91

Примечания. 1. Йодное число исходного жира 152,2.

2. Йодное число жира при режиме № 1 равнялось 109,0 ( $T=180^{\circ}$ ;  $q=0,15\%$ ;  $v=2$  л/мин;  $t=90$  мин.).

3. Йодное число жира при режиме № 2 равнялось 111,0 ( $T=180^{\circ}$ ;  $q=0,1\%$ ;  $v=3$  л/мин;  $t=60$  мин.).

Из приведенных в табл. 6 данных видно, что при гидрогенизации высоконепредельные жирные кислоты (бромиды которых нерастворимы в этиловом эфире) переходят в кислоты, менее непредельные. В исходном жире содержалось 16% этих бромидов; в гидрогенизированном жире эти бромиды почти не образуются. Количество бромидов (растворимых в петролейном эфире) менее ненасыщенных кислот в гидрогенизированном жире увеличивается на 27,87% (режим № 1) и 37,88% (режим № 2).

Изменение количества кислот с одной и двумя двойными связями устанавливается путем учета количества тетра- и дибромидов.

При режиме № 2 (большая скорость прохождения водорода и меньшее количество катализатора) образуется большее количество ненасыщенных кислот с двумя двойными связями и меньшее количество ненасыщенных кислот с одной двойной связью.

По органолептическим показателям жир, гидрированный по этому режиму, оказался лучше (отсутствовал специфический рыбий запах, сохранялась жидкая консистенция).

#### ВЗАИМОСВЯЗЬ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПРОЦЕСС ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Если изменения, происходящие в жире, характеризовать йодным числом  $I$ , то зависимость его от ряда факторов можно выразить следующим образом:

$$I = f(T, v, q, t).$$



Для графического изображения этой зависимости на оси ординат (рис. 3) отложим отношение количества присоединенного водорода  $Q_1$  к израсходованному  $Q$ , а по оси абсцисс — произведение расхода тепла

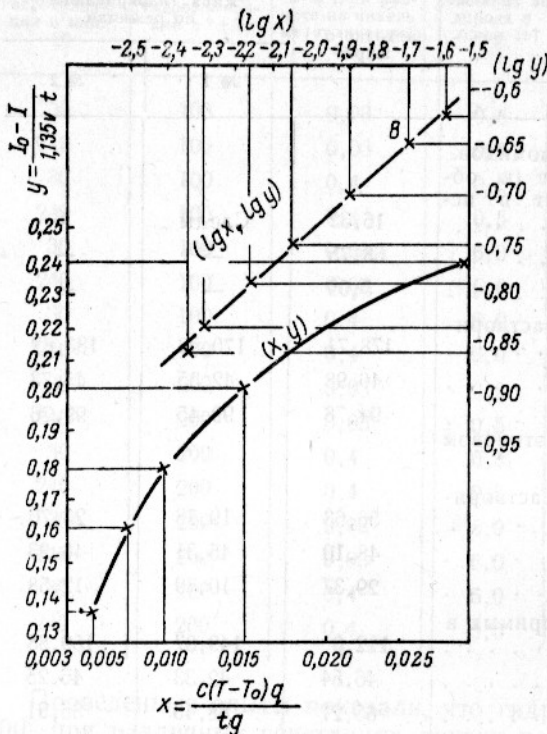


Рис. 3. График зависимости между величинами  $x$  и  $y$  ( $y$  — отношение присоединенного водорода к израсходованному;  $x$  — произведение расхода тепла на единицу гидрогенизируемого жира в единицу времени на расход катализатора).

$Q_2$  на единицу гидрогенизируемого жира в единицу времени на расход катализатора в %  $q$ . Температура гидрогенизации  $T$  и количество катализатора  $q$  в каталитической реакции находятся в обратной пропорциональной зависимости, поэтому произведение  $Q_2$  на  $q$  является величиной для разных процессов более или менее постоянной и характеризует интенсивность катализации.

Количество присоединенного водорода определяют по формуле

$$Q_1 = \frac{I_0 - I}{1,135}$$

где:  $I_0$  — йодное число исходного жира;

$I$  — йодное число гидрогенизированного жира;

1,135 — коэффициент.

Количество израсходованного водорода пропорционально скорости его прохождения и продолжительности гидрирования

$$Q = vt.$$

Отсюда

$$\frac{Q_1}{Q} = \frac{I_0 - I}{1,135 vt}$$

Следовательно, в принятой нами системе координат ординаты будут определяться уравнением

$$y = \frac{I_0 - I}{1,135 vt}$$

Расход тепла на нагревание жира выражается формулой

$$Q_0 = mc(T - T_0)$$

или

$$Q_0 = \frac{G}{g} c(T - T_0),$$

где:  $m$  — масса жира;

$c$  — теплоемкость жира;

$T$  — температура гидрогенизации в  $^{\circ}$ ;

$T_0$  — начальная температура жира в  $^{\circ}$ ;

$G$  — вес жира;

$g$  — ускорение силы тяжести.

Расход тепла в единицу времени на единицу веса жира составляет

$$Q_2 = \frac{Q_0}{Gt} = \frac{Gc(T - T_0)}{gGt} = \frac{c(T - T_0)}{gt}$$

Отсюда

$$Q_2 q = \frac{c(T - T_0)}{gt} q,$$

т. е. откладываемая по оси абсцисс величина будет выражаться формулой

$$x = \frac{c(T - T_0)}{gt} q.$$

Значения  $x$  и  $y$ , вычисленные по экспериментальным данным, соответствующим оптимальному режиму гидрогенизации трескового жира, приведены в табл. 7.

Таблица 7\*

$I$	$I_0 - I$	$t$	1,135 $vt$	$\frac{I_0 - I}{1,135 vt}$	$\frac{c(T - T_0)q}{gt}$
127,7	24,5	30	102,15	0,240	0,0271
111,0	41,2	60	204,30	0,202	0,0136
97,4	54,8	90	306,45	0,179	0,0090
85,6	66,6	120	408,60	0,163	0,0068
67,0	85,2	180	612,90	0,139	0,0045

\* Йодное число исходного жира 152,2;  $c=0,5$ ;  $T_0=20^\circ$ ;  $v=3$  л/мин;  $T=180^\circ$ ;  $q=0,1\%$ ;  $c(T-T_0)=80$ .

Форма кривой на рис. 3 позволяет предполагать наличие между  $x$  и  $y$  степенной зависимости типа [12]

$$y = ax^b.$$

Критерием соответствия экспериментальных данных указанной формуле служит линейная зависимость между  $\lg x$  и  $\lg y$ .

Пользуясь табл. 7, произведем соответствующие вычисления и построения.

Значения  $\lg x$  и  $\lg y$ , соответствующие величинам  $x$  и  $y$ , указанным в табл. 7, достаточно точно расположились на одной прямой, из чего следует, что принятая зависимость близка к действительной.

Для определения постоянных коэффициентов воспользуемся методом избранных точек. Изберем на прямой, характеризующей зависимость между  $\lg x$  и  $\lg y$  точки  $A$  и  $B$  со следующими координатами (см. рис. 3):  $A$  ( $\lg x = -2,3$ ;  $\lg y = -0,83$ ) и  $B$  ( $\lg x = -1,7$ ;  $\lg y = -0,65$ ).

Прологарифмировав соотношение  $y = ax^b$  и подставив координаты точек  $A$  и  $B$ , получим следующие уравнения:

$$-0,83 = \lg a - 2,3 b;$$

$$-0,65 = \lg a - 1,7 b.$$

Отсюда  $b=0,3$ ;  $a=0,725$ , или  $y=0,725 x^{0,3}$ .

Поставив вместо  $x$  и  $y$  их значения, получим:

$$\frac{I_0 - I}{1,135vt} = 0,725 \left[ \frac{c(T - T_0)q}{gt} \right]^{0,3};$$

$$I_0 - I = 0,83 vt \left[ \frac{c(T - T_0)q}{gt} \right]^{0,3};$$

$$I = I_0 - 0,83 vt \left[ \frac{c(T - T_0)q}{gt} \right]^{0,3}.$$

Значения йодного числа гидрированного жира, полученные экспериментальным путем и вычисленные по формуле, а также отклонения и средние отклонения вычисленных величин от экспериментальных, приведенные в табл. 8, свидетельствуют, что совпадение вычисленных и экспериментальных значений совершенно достаточное.

Таблица 8

$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{выч}}$	$\Delta = I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$	$\frac{I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}}{I_{\text{эксп}}} \cdot 100$
127,7	131,2	-3,5	-2,7
111,0	111,1	-0,1	-0,09
97,4	102,2	-4,8	-4,9
85,6	85,5	0,1	0,1
67,0	63,7	3,3	4,9

Формула для вычисления йодного числа получена применительно к экспериментальным данным оптимального режима гидрогенизации трескового жира.

Сопоставление экспериментальных и вычисленных по этой формуле значений йодного числа для предельных значений параметров исследованных режимов гидрогенизации приведено в табл. 9.

Таблица 9

Режим гидрогенизации				$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{расч}}$	$I_{\text{эксп}} - I_{\text{расч}}$	$\frac{I_{\text{эксп}} - I_{\text{расч}}}{I_{\text{эксп}}} \cdot 100$
$t$ в мин.	$v$ в л/мин	$q$ в %	$T$ в °				
30	3	0,2	200	126,7	119,9	6,8	5,3
30	3	0,05	200	132,4	130,9	1,5	1,1
240	3	0,05	200	65,7	60,9	4,8	7,3
30	5	0,05	150	138,9	122,7	16,2	11,6
30	1	0,2	200	143,4	141,4	2,0	0,1
240	1	0,2	200	112,9	106,4	6,5	5,6
30	1	0,05	200	143,3	145,1	-1,8	-1,2
240	1	0,05	200	118,2	121,8	-3,6	-3,0
30	1	0,05	150	150,5	145,7	4,8	3,1
240	1	0,05	150	135,4	124,6	10,8	7,9
240	1	0,25	150	138,1	107,5	30,6	22,1
30	1	0,25	150	148,7	141,6	7,1	4,8

В восьми случаях погрешность в величине йодного числа, определенного опытным путем и вычисленного по формуле, не превышает 5,6%, а в остальных случаях она несколько выше (до 22,1%).

Это свидетельствует о том, что зависимость между величиной йодного числа и параметрами режима, указанная ранее, сохраняется при всех исследованных режимах гидрогенизации трескового жира.

Степень точности определения йодного числа для каждого конкретного режима может быть повышена путем подбора постоянных коэффициентов на основе экспериментальных данных, подобно тому как это сделано нами для оптимального режима неполной гидрогенизации.

По формуле для определения йодного числа можно вычислить также показатели режима гидрогенизации, и эти зависимости будут справедливы для всех режимов неполной гидрогенизации трескового жира в присутствии медноникелевого катализатора.

$$T = T_0 + \frac{gt}{cq} \sqrt[0.3]{\frac{I_0 - I}{0,83vt}};$$

$$q = \frac{gt}{c(T - T_0)} \sqrt[0.3]{\frac{I_0 - I}{0,83vt}};$$

$$v = \frac{I_0 - I}{0,83t \left[ \frac{c(T - T_0)q}{gt} \right]^{0.3}};$$

$$t = \sqrt[0.7]{\frac{I_0 - I}{0,83v \left[ \frac{c(T - T_0)q}{g} \right]^{0.3}}}$$

#### ВЫВОДЫ

1. Основными параметрами, определяющими процесс гидрирования при любом катализаторе, являются: продолжительность гидрирования  $t$ , температура  $T$ , количество катализатора  $q$ , скорость прохождения водорода  $v$ .

2. При гидрировании трескового жира в присутствии медноникелевого катализатора характерный запах при сохранении жиром жидкой консистенции исчезает, когда йодное число находится в пределах 90—111.

3. Оптимальный режим гидрирования следующий:  $T=180^\circ$ ;  $q=0,1\%$ ;  $v=3$  л/мин;  $t=60$  мин.

4. Между йодным числом и основными параметрами, определяющими процесс гидрирования, установлена следующая зависимость:

$$I = I_0 - 0,83 vt \left[ \frac{c(T - T_0)q}{gt} \right]^{0.3}.$$

Она справедлива для всех режимов неполной гидрогенизации трескового жира в присутствии медноникелевого катализатора и атмосферном давлении при изменении основных параметров в следующих пределах:  $t=30-240$  мин.;  $T=150-200^\circ$ ;  $v=1-5$  л/мин;  $q=0,05-0,25\%$ .

5. Количество витамина А, введенного в жир после его гидрогенизации, в процессе хранения снижается в меньшей степени, чем в исходном негидрогенизированном жире. По истечении 6 месяцев хранения опытных образцов в негидрогенизированном жире оставались следы витамина А, а в гидрогенизированном его оставалось от 40 до 53% введенного количества.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Белопольский М. П. и Максимов О. Б., О химическом составе жиров японской сардины (иваси), сельди, трески и ластоногих, Известия ТИНРО, т. 7, Примориздат, 1934.
2. Белопольский М. П. и Максимов О. Б., Гидрирование твердой фракции («стеарина») жира иваси, Вестник Дальневосточного филиала АН СССР, 9, 1934.
3. Витаминные ресурсы и их использование, АН СССР, 1951.
4. Грюн А., Анализ жиров и восков, Гостехиздат, 1932.



5. Денисов И. А., Печеночный жир тресковых, Сб. работ по технологии рыбных продуктов, вып. 1, Пищепромиздат, 1931.
6. Денисов И. А., О бромиды высококонцепредельных кислот печеночного жира тресковых, «Маслободно-жировое дело», 1929, № 6.
7. Зиновьев А. А., Химия жиров, Пищепромиздат, 1952.
8. Мэкстед Э., Катализ и его промышленное применение, Москва, 1936.
9. Максимов О. Б., О бромиды высоконасыщенных кислот, Известия ТИНРО, т. 7, Примориздат, 1934.
10. Равич М. В., Технология жиров, Пищепромиздат, 1943.
11. Семендяев К. А., Эмпирические формулы, Гостехиздат, 1933.
12. Соболев Н. И., Булашевич М. Г., Медицинский тресковый жир, Мурманск, 1952.
13. Сокольский Д. В., Голодов Ф. Г., Соломин А. В., Гидрогенизация хлопкового масла на медноникелевом катализаторе на носителе, «Маслободно-жировое дело», 1952, № 4.
14. Торп Дж. и Уайтли М., Практическое руководство по органическому анализу, М., 1937.
15. Технологические инструкции по маслободно-жировой промышленности, выпуск 11, Пищепромиздат, 1944.
16. Тютюнников Б. Н., Юхновский Г. Л., Маркман Л. П., Технология жиров, Пищепромиздат, 1950.
17. Фролова Г. В., Бромирование жирных кислот, выкристаллизованных из рыбьего жира при низких температурах, «Рыбное хозяйство», 1956, № 1.
18. Чеченкин М. Н., Химия жиров пресноводных рыб, Журнал общей химии, т. 16, вып. 10, 1946.
19. Этинбург Е. Я., Артамонов П. А., Применение медноникелевого катализатора, Вопросы гидрогенизации жиров, Пищепромиздат, 1941.
20. Elsdon G. D., Edible oils and fats, London, 1926.
21. Lovern J. A., Hydrogenation in the fat depots of the tunny, Biochem. Journ., vol. 30, 1936.
22. Lovern J. A., Specific peculiarities in depot fat composition, Biochem. Journ., vol. 31, 1937.
23. Lovern J. A., Seasonal changes in the composition of Herring fat, Biochem. Journ., vol. 32, 1938.
24. Lovern J. A., The composition of the depot fats of aquatic animals, London, 1942.
25. Hilditch T. P., The chemical constitution of natural fats, London, 1956.
26. Takano M. a. Kumeno J., Studies on the partial hydrogenation of fish oil, Journal Society, Chem. Ind. Japan, vol. 38, No. 6, 7, 1935.
27. Tressler D. K. a. Lemon J. M., Marine products of commerce, New York, 1951.
28. Holmes A. D. a. Tripp, Fish Liver and Body Oils, Ind. Eng. Chem., vol. 33, No. 7, 1941.