

УДК 665.215.001.5

ХАРАКТЕРИСТИКА ПИЩЕВЫХ КИТОВЫХ ЖИРОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ

Ф. М. РЖАВСКАЯ, К. А. МРОЧКОВ

В настоящее время китобойные флотилии доставляют жироперерабатывающим предприятиям неоднородную и нестабильную смесь жиров из разнообразного сырья промысловых усатых китов. Различие состава и качества отдельных партий жиров затрудняет его гидрогенизацию на заводах.

Организовать рациональное дифференцированное производство пищевых китовых жиров можно, если известны свойства и, главным образом, состав жирных кислот этих жиров, который определяет степень их непредельности и способность к гидрогенизации. Однако китовые жиры изучены мало.

Некоторые свойства китового жира определяются следующими факторами: видом кита [12, 24, 25], частью тела, из которой выделен жир [2, 20, 21, 22, 25], полом [4, 20], районом обитания китов [6, 16, 17, 20], а также их возрастом и степенью упитанности [3], т. е. сезоном промысла. Состав кислот исследован у жиров из покровного сала [7, 13, 14]; но большинство сведений получены недостаточно точными методами еще в 1924—1944 гг. Жиры других частей тела охарактеризованы только основными физическими и химическими показателями, но и они относятся к одному или двум видам китов.

Исследования же изменения состава жиров в зависимости от вида сырья и района промысла совершенно отсутствуют.

Нами были исследованы различные жиры антарктических китов семейства полосатиков (*Balaenopteridae*) подотряда усатых: синего кита (*Balaenoptera musculus*), финвала (*Balaenoptera physalus*), сейвала (*Balaenoptera borealis*) и горбатого кита, или горбача (*Megaptera nodosa*).

Жиры были выделены из покровного сала; брюшины, языка и нижней челюсти; костей головы; костей позвоночника; мяса и некоторых внутренностей.

В отличие от жиров из покровного сала и костного сырья, из брюшины, языка и нижней челюсти, а также из мяса и внутренностей (сердце, легкие, пищевод, желудок и эндокринные органы) получали смесь жиров.

Сырье было сгруппировано в соответствии с возможностями механизации разделки китов на китобазах и поточности процесса их переработки.

Жиры были выработаны в промысловые сезоны 1960/61 г. на китобазе «Слава» и 1961/62 г. на китобазе «Советская Украина» под руководством сотрудников научной группы Г. Ф. Лепикаш и Б. С. Василевского в соответствии с нашими методическими указаниями.

Заготовленные образцы жиров до их перегрузки в танкер хранили на китобазах в герметически закрытой, максимально заполненной таре при температуре $+6 - 0^{\circ}\text{C}$ в местах, защищенных от прямого света. Перевозили жиры в этой же таре при температуре около 0°C .

При исследовании жиров определяли их качество, некоторые физические свойства и состав.

Качество жиров оценивали по степени их окисления, содержанию воды и значению кислотных чисел. Степень окисления определяли при помощи перекисного [5], тиобарбитурового [15, 23], карбонильного [18] чисел и количества оксиранового кислорода [1, 19].

Полученные данные показывают, что окислительные процессы в исследованных жирах находились в начальной стадии (табл. 1). В жирах из покровного сала по сравнению с другими жирами зафиксировано меньше вторичных продуктов окисления — альдегидов и кетокислот, на что указывают значения тиобарбитуровых и карбонильных чисел. Это, очевидно, является результатом условий выделения жиров: жиры из покровного сала получены в вакууме при $55-90^{\circ}\text{C}$, остальные жиры — в котлах под давлением при $140-150^{\circ}\text{C}$.

Жиры, выработанные на китобазе «Слава», отличались от жиров с китобазы «Советская Украина» повышенным содержанием оксиранового кислорода, а иногда и более высокими тиобарбитуровыми числами, т. е. в них находилось больше эпокиссоединений, а в некоторых случаях и альдегидов типа малонового, с которыми реагирует тиобарбитуровая кислота.

Это относится и к жирам из покровного сала, что объясняется, по-видимому, более глубоким вакуумом и пониженной температурой в котлах вакуумной линии китобазы «Советская Украина».

Таблица 1

Качество жиров из различного сырья

Сырье	Показатели жира					
	Перекисное число, % йода	Содержание оксиранового O_2 , мг%	Тиобарбитуровое число, мг малонового альдегида в 1000 г жира	Карбонильное число, мг КОН/г	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание воды, %
Покровное сало . . .	0,02—0,09	1,6—3,6	0,7—1,8	0,9—1,3	0,2—0,6	Следы—0,1
Брюшина, язык и нижняя челюсть . . .	0,03—0,04	5,2—6,7	0,4—2,1		0,3—0,7	следы—0,1
	0,02	0,0—1,4	1,5—3,7	1,1—3,1	0,1—0,2	0,1
Кости головы . . .	0,02—0,07	1,9—14,0	1,3—3,8		0,4—0,9	следы—0,2
	0,02—0,03	0,0—3,6	2,1—3,0	2,3—2,6	0,4—0,5	Следы—0,1
Кости позвоночника	0,03	1,6—2,0	1,9—2,4	2,3—3,1	0,4—1,3	Следы—0,1
	0,02—0,06	3,6—7,2	0,8—5,0		0,5—1,2	0,1
Мясо и некоторые внутренности . . .	0,04—0,06	0,0—1,9	2,7—3,9	3,1—3,2	0,5—1,3	0,1—0,2
	0,02—0,05	4,4—6,7	3,4—5,0			

Примечание. В числителе — показатели жиров, выработанных на китобазе «Советская Украина», в знаменателе — на китобазе «Слава».

Физические свойства жиров характеризовались удельным весом, показателем преломления и интенсивностью окраски (цветом).

Исследования жиров, выработанных на двух китобойных флотилиях в течение двух промысловых сезонов, показали, что по своим физическим свойствам они различны.

Удельный вес и показатель преломления жиров колеблется в следующих пределах.

Жиры	Удельный вес	Показатель преломления
Финвала	0,9152—0,9228	1,4708—1,4740
Синего кита	0,9180—0,9259	1,4708—1,4722
Сейвала	0,9159—0,9251	1,4720—1,4745
Горбатого кита	0,9197—0,9238	1,4710—1,4739

Таким образом, наиболее низкий удельный вес был у жиров финвала и сейвала, наиболее высокий — у жиров синего и горбатого китов. Высокие показатели преломления характерны для жиров сейвала. В относительно узких пределах находится показатель преломления жиров синего кита. Диапазон колебаний показателя преломления жиров финвала и горбатого кита одинаков.

Жиры из различного сырья часто имеют равные или довольно близкие показатели преломления (табл. 2); таковы, например, жиры из покровного сала сейвала и жиры из мяса и внутренностей финвала и горбатого кита.

Почти одинаковы показатели преломления жиров из покровного сала финвала с китобазы «Советская Украина» и из покровного сала горбатого кита, смеси жиров из брюшины, языка и нижней челюсти финвала с китобазы «Слава» и жира из позвоночника сейвала.

Вместе с тем жир одной и той же природы имеет разные показатели преломления в зависимости от сезона промысла, т. е. места обитания китов: например, жиры из покровного сала финвала и синего кита, смесь жиров из брюшины, языка и нижней челюсти финвала и горбатого кита, а также жир из костей позвоночника синего кита.

Отмеченные явления справедливы и для удельного веса различных жиров, но жиры с равными показателями преломления имеют неодинаковый удельный вес.

Следовательно, удельный вес и показатель преломления не могут служить признаками, отличающими жиры определенных видов кита или жиродержащего сырья.

Интенсивность окраски (цвет) жиров измеряли при помощи тинтомера Ловибонда в кювете длиной 5 см и в соответствии с требованиями международного рынка выражали в числе красных единиц при 35 желтых.

Самыми светлыми оказались жиры из покровного сала, смесь жиров из брюшины, языка и нижней челюсти финвала, жиры из костей головы синего кита и костей позвоночника финвала (табл. 2). Очень темными были жиры из костей позвоночника горбача и из мяса и внутренностей финвала: для измерения их цвета шкалы тинтометра Ловибонда было недостаточно.

Жир из покровного сала, полученный на китобазе «Слава», как правило, имел более темную окраску по сравнению с жиром с «Советской Украины», что, по-видимому, также является следствием разницы режимов жиротопления в котлах вакуумных линий этих баз.

Состав жиров был определен по составу жирных кислот и содержанию сопутствующих жирам веществ.

Физические свойства жиров из различного жиродержащего сырья китов

Сырье	Удельный вес		Показатель преломления		Цвет			
	„Слава“	„Совет- ская Украина“	„Слава“	„Совет- ская Украина“	„Слава“		„Советская Украина“	
					число желтых единиц	число красных единиц	число желтых единиц	число красных единиц
Покровное сало								
финвал	0,9152	0,9224	1,4710	1,4730	35	4,0	35	4,5
сейвал	0,9198	0,9221	1,4738	1,4740	35	7,4	30	3,0
горбатый кит . . .	0,9201	0,9214	1,4730	1,4728	35	6,0	20	2,0
синий кит	0,9189	0,9259	1,4720	1,4709	35	6,0	10	1,5
Брюшина, язык и ниж- няя челюсть								
финвал	0,9202	0,9200	1,4731	1,4715	35	5,0	35	4,0
сейвал	0,9164	0,9251	1,4720	1,4720	35	3,5	35	11,0
горбатый кит . . .	0,9206	0,9238	1,4724	1,4710	35	4,4	35	7,0
синий кит	0,9180	—	1,4722	—	35	11,0	—	—
Кости головы								
финвал	—	0,9219	—	1,4709	—	—	35	15,0
сейвал	—	0,9248	—	1,4720	—	—	35	18,0
горбатый кит . . .	0,9202	—	1,4721	—	35	11,9	—	—
синий кит	—	0,9234	—	1,4719	—	—	13	3,0
Кости позвоночника								
финвал	—	0,9196	—	1,4708	—	—	35	4,0
сейвал	0,9159	—	1,4731	—	35	7,0	—	—
горбатый кит . . .	0,9215	—	1,4732	—	35	Более 40,0	—	—
синий кит	0,9194	0,9217	1,4708	1,4718	35	1,0	35	7,0
Мясо и некоторые внут- ренности								
финвал	—	0,9228	—	1,4740	—	—	35	Более 40,0
сейвал	—	0,9231	—	1,4745	—	—	35	8,0
горбатый кит . . .	0,9197	—	1,4739	—	35	13,4	—	—
синий кит	0,9189	—	1,4722	—	35	12,0	—	—

О составе жирных кислот судили по следующим данным:

- 1) среднему молекулярному весу кислот, рассчитанному по значению числа омыления и содержанию неомыляемых веществ;
- 2) значению йодного числа;
- 3) содержанию отдельных групп высоконасыщенных кислот (с двумя, тремя, четырьмя, пятью и шестью двойными связями), а также насыщенных кислот и кислот олеинового ряда¹.

Из сопутствующих жирам веществ определяли содержание токоферолов и количество неомыляемых веществ.

¹ Жиры, как известно, состоят не из кислот, а из их сложных эфиров-глицеридов. Однако поскольку аналитически определяют кислоты, мы в дальнейшем будем обсуждать не состав кислотных радикалов, а состав кислот, имея в виду, что количественные соотношения кислот отражают соотношения кислотных радикалов.

Методы исследований. Йодное число определяли методом Гюбля, число омыления — стандартным методом, содержание токоферолов — методом, рекомендованным для концентрата витамина Е (ВТУ-Ф-2571-58) с незначительными изменениями для жиров рыб и морских млекопитающих. Для определения отдельных групп высоконенасыщенных кислот использовали спектрофотометрический метод с применением спектрофотометра СФ-4 [8, 10], для насыщенных кислот — метод Бертрама¹.

Количество кислот олеинового ряда получали по разности суммы насыщенных и высоконенасыщенных кислот и общего количества кислот, входящих в состав триглицеридов исследуемых жиров. Неомыляемые вещества выделяли экстракцией омыленного жира серным эфиром с некоторыми отклонениями от стандартного метода, относящимися к условиям омыления, удаления спирта и к операциям освобождения эфирного экстракта от избытка щелочи.

Спектрофотометрический метод определения высоконенасыщенных кислот основан на том, что соединения с двойными связями имеют характерные максимумы поглощения в ультрафиолетовой части спектра. Сопряженные двойные связи по сравнению с изолированными характеризуются значительно более высокой поглощающей способностью и спектрами с ясно выраженными максимумами поглощения. Величина этих максимумов зависит от количественного соотношения жирных кислот с разным числом двойных связей в молекуле.

Кислоты с двумя двойными связями (диеновые) имеют один максимум поглощения при длине волны λ , равной 233 м μ , кислоты с большим числом двойных связей — несколько максимумов. Для кислот с тремя двойными связями (триеновых) характерен максимум при $\lambda = 268$ м μ , с четырьмя (тетраеновых) — при $\lambda = 315$ м μ , с пятью (пентаеновых) — при $\lambda = 346$ м μ , с шестью (гексаеновых) — при $\lambda = 374$ м μ . При этом триеновые кислоты имеют два максимума (при $\lambda = 233$ м μ и 268 м μ), тетраеновые — три максимума ($\lambda = 233$ м μ , 268 м μ , 315 м μ), пентаеновые — четыре максимума (при $\lambda = 233$ м μ , 268 м μ , 315 м μ и 346 м μ), гексаеновые — пять максимумов (кроме перечисленных выше — и при 374 м μ).

Зная коэффициенты поглощения индивидуальных кислот и коэффициенты поглощения смеси кислот или их глицеридов, по соответствующим уравнениям можно рассчитать содержание отдельных кислот (или их групп) в исследуемом продукте.

В состав натуральных жиров входят кислоты с изолированными двойными связями; поэтому перед определением коэффициентов поглощения нужно обработать жиры для изомеризации двойных связей жирных кислот. Степень изомеризации зависит от условий ее проведения. Наиболее воспроизводимые результаты при определении коэффициентов поглощения различных высоконенасыщенных кислот были получены в результате их изомеризации в условиях, предложенных Хербом и Риemenштейдером [10, 11]. Эта методика, использованная в нашей работе, состоит в следующем.

Процесс изомеризации осуществляют путем обработки жира 21%-ным раствором КОН в этиленгликоле при 180°C в течение 15 мин. Приготовление щелочного раствора этиленгликоля и изомеризацию проводят в токе азота. Для удаления кислорода и воды азот предваритель-

¹) Содержание насыщенных кислот определено научным сотрудником М. А. Алексеевой.

но проходит через систему поглотителей, состоящую из щелочного раствора пирогаллола, твердого КОН на стеклянной вате, натронной извести, прокаленного хлористого кальция и силикагеля, смоченного концентрированной серной кислотой.

Щелочной раствор этиленгликоля готовят следующим образом. 79 г этиленгликоля помещают в специальную колбу и через него в течение 5—10 мин пропускают азот. Затем в этиленгликоль помещают 21,5 г химически чистого КОН и колбу погружают в глицериновую баню с температурой около 100°C. Продолжая пропускать азот, температуру поднимают до 190°C, при которой образовавшийся раствор выдерживают в течение 10 мин. После этого раствор при помощи водяной бани охлаждают в токе азота до обычной температуры и определяют его концентрацию титрованием 0,1 н. HCl в присутствии фенолфталеина: концентрация раствора должна составлять $21 \pm 0,5\%$; допускается легкий желтоватый оттенок, но не желтая окраска раствора.

Изомеризацию проводят в приспособленной для прохождения азота пробирке с притертой пробкой. Предварительно в пробирку, содержащую 11 г щелочного раствора этиленгликоля, в течение 10 мин пропускают азот, затем ее также в токе азота 10 мин выдерживают в глицериновой бане с температурой 180°C. После этого в пробирку с раствором помещают стаканчик с 0,06—0,07 г жира и продолжают обработку в токе азота при 180°C на протяжении 15 мин с момента погружения навески при периодическом встряхивании пробирки до получения прозрачного однородного раствора. Затем содержимое пробирки также в токе азота при помощи водяной бани охлаждают до обычной температуры.

При изомеризации ставят «холостой опыт»: проводят все операции с пустым стаканчиком и с раствором этиленгликоля.

Содержимое пробирки после изомеризации количественно переносят при помощи оптически чистого этилового спирта (с пропусканием не менее 50% при длине волны 228—230 мμ) в мерную колбу емкостью 100 мл и оставляют при температуре 0—5°C. На другой день выпавший осадок отделяют фильтрованием, 1 мл раствора помещают в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят спиртом до метки. Затем измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре СФ-4 в интервале волн длиной 228—380 мμ через каждые 2 мμ. При этом контрольным образцом служит щелочной раствор этиленгликоля, обработанный в аналогичных условиях, но без исследуемого жира.

Результаты измерений можно (не обязательно) выразить графически, отложив по оси абсцисс длину волны, по оси ординат — коэффициент поглощения.

Коэффициент поглощения рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{D}{Cd},$$

где K — коэффициент поглощения света данной длины волны;

D — оптическая плотность раствора при определенной длине волны, измеренная на спектрофотометре;

C — концентрация исследуемого раствора, г/л;

d — толщина слоя анализируемого раствора, см.

На основании количества максимумов поглощения, характерных

для кислот с тем или иным числом двойных связей, с учетом максимального значения коэффициентов поглощения, экспериментально установленных [9, 11] для отдельных кислот, выделенных из натуральных жиров, составляют систему уравнений:

$$K_{374} = C_5 \cdot 29,3;$$

$$K_{346} = C_5 \cdot 27,7 + C_4 \cdot 69;$$

$$K_{315} = C_5 \cdot 29,6 + C_4 \cdot 69,6 + C_3 \cdot 60,6;$$

$$K_{268} = C_5 \cdot 52,2 + C_4 \cdot 43,6 + C_3 \cdot 48,2 + C_2 \cdot 90,5;$$

$$K_{233} = C_5 \cdot 41,7 + C_4 \cdot 41,4 + C_3 \cdot 39,7 + C_2 \cdot 47,5 + C_1 \cdot 91,6,$$

где K — коэффициенты поглощения света определенной длины волны, соответствующие максимумам оптической плотности;

C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 — содержание кислот с двумя, тремя, четырьмя, пятью и шестью двойными связями (соответственно), % к весу жира.

При составлении этих уравнений был сделан следующий допуск: поскольку коэффициенты поглощения установлены только для линолевой, линоленовой, арахидоновой, эйкоза-, докозапентаеновых и докозагексаеновой кислот, при исследовании жиров рыб и морских млекопитающих условно считали, что диеновые кислоты имеют коэффициент поглощения, равный коэффициенту поглощения линолевой кислоты, триеновые — линоленовой, тетраеновые — арахидиновой, пентаеновые — смеси кислот с 20 и 22 атомами углерода в соотношении 1:1, гексаеновые — кислоте с 22 атомами углерода [9].

Решая эту систему уравнений, получают следующие формулы для расчета содержания отдельных групп высоконенасыщенных кислот:

$$\% \text{ диеновых кислот} = C_1 = 1,092 \cdot K_{233} - 0,573 \cdot K_{268} - 0,259 \cdot K_{315} - 0,033 \cdot K_{346} - 0,243 \cdot K_{374};$$

$$\% \text{ триеновых кислот} = C_2 = 1,105 \cdot K_{268} - 0,879 \cdot K_{315} + 0,190 \cdot K_{346} - 1,259 \cdot K_{374};$$

$$\% \text{ тетраеновых кислот} = C_3 = 1,650 \cdot K_{315} - 1,667 \cdot K_{346} - 0,090 \cdot K_{374};$$

$$\% \text{ пентаеновых кислот} = C_4 = 1,449 \cdot K_{346} - 1,372 \cdot K_{374};$$

$$\% \text{ гексаеновых кислот} = C_5 = 3,413 \cdot K_{374}.$$

Результаты исследований состава жиров из отдельных частей тела разных видов усатых китов приведены в табл. 3—6.

Как видно из табл. 3, жиры китов разных видов по своему составу неодинаковы. Жиры сейвала отличаются относительно широким диапазоном значений среднего молекулярного веса кислот и повышенной общей степенью неопределенности, выраженной йодными числами. Жиры синего кита, судя по йодным числам, являются самыми насыщенными. Йодное число жиров финвала колеблется в широких пределах. Сумма высоконенасыщенных кислот некоторых жиров финвала равна сумме таких же кислот жиров сейвала; то же относится к жирам синего кита и горбача. Кислот с пятью двойными связями (пентаеновых) меньше всего в некоторых жирах сейвала, с шестью двойными связями (гексаеновых) — в жирах синего кита и горбача. По сумме кислот с пятью и шестью двойными связями первое место занимают жиры финвала. Пентаеновые и гексаеновые кислоты составляют 60—76% от количества высоконенасыщенных кислот.

Характеристика состава жиров китов разных видов

Показатели жира	Финвал	Синий кит	Горбач	Сейвал
Число омыления	193,1—203,6	195,5—202,7	191,8—201,9	188,8—205,3
Средний молекулярный вес кислот	270,4—286,5	272,1—283,1	273,4—288,3	270,3—292,4
Йодное число	108,1—135,5	108,8—120,8	120,0—130,5	115,5—138,5
Сумма высоконенасыщенных кислот, %	19,3—27,6	19,0—23,2	19,0—23,3	19,0—27,3
в том числе:				
диеновые	3,7—4,6	2,8—4,2	2,7—4,5	3,0—4,5
триеновые	0,0—0,2	0,0—0,2	0,0—0,2	0,0—0,7
тетраеновые	2,5—3,1	2,3—3,4	2,1—2,8	2,7—6,4
пентаеновые	7,3—10,5	7,5—9,3	8,6—10,0	7,0—8,7
гексаеновые	5,0—10,6	4,8—7,6	4,5—7,0	5,1—9,6
Сумма пентаеновых и гексаеновых кислот	13,4—21,1	12,3—16,3	13,2—16,8	12,8—17,8
Пентаеновые и гексаеновые кислоты, % к количеству высоконенасыщенных кислот	63,7—76,5	62,0—72,5	68,4—74,6	60,3—67,3
Насыщенные кислоты, %	17,1—24,0	20,1—24,8	16,4—22,8	18,4—25,3
Кислоты оленового ряда, %	49,6—54,9	48,1—55,9	50,4—59,9	44,3—54,9
Количество токоферолов, мг%	19,5—31,8	3,5—23,7	16,1—27,5	7,7—21,5
Содержание неомыляемых веществ, %	1,4—1,9	1,4—1,8	1,4—1,6	1,4—1,8

В жирах различных видов китов найдено 2,7—4,6% кислот с двумя двойными связями (диеновых), кислоты с тремя двойными связями (триеновые) практически отсутствуют. Тетраеновых кислот больше всего в жирах сейвала. Токоферолы более богаты жиры финвала и горбача. Неомыляемых веществ во всех исследованных жирах зафиксировано менее 2% (1,4—1,9).

Жиры из различных частей тела китов по своему составу также различны (табл. 4). Жиры из мяса и внутренностей отличаются от жиров из других частей тела высокими йодными числами, повышенным содержанием пентаеновых, гексаеновых, а также суммы высоконенасыщенных кислот и минимальным количеством насыщенных кислот. Наиболее высокие йодные числа имеют жиры из мяса сейвала, наиболее низкие — жиры из мяса синего кита.

Йодное число жиров из покровного сала колеблется в наиболее широких пределах. В относительно больших пределах находятся также йодные числа жиров из костей позвоночника и из мяса и внутренностей. Наиболее низкие йодные числа имеют жиры из покровного сала финвала, костей позвоночника синего кита и внутренностей сейвала, самые большие — жиры из покровного сала сейвала, костей позвоночника горбача и мяса и внутренностей синего кита.

Высоконенасыщенных кислот меньше всего в смеси жиров из брюшины, языка и нижней челюсти. По содержанию тетра-, пента- и гексаеновых кислот жиры костей головы и смесь жиров из брюшины, языка и нижней челюсти равны. Жиры из костей позвоночника и из покровного сала близки по количеству пентаеновых и гексаеновых кислот. Жиры из мяса и внутренностей, костей головы и позвоночника очень близки по количеству токоферолов; меньше всего токоферолов обнаружено в некоторых жирах из покровного сала. В жирах из брюшины, языка и нижней челюсти иногда содержится очень мало, а иногда очень много токоферолов.

Данные о составе жиров китов одного вида в зависимости от части тела приведены в табл. 5—6.

Таблица 5

Характеристика состава жиров из различных частей тела финвала и сейвала

Показатели жира	Финвал					Сейвал				
	покровное сало	брюшина, язык и нижняя челюсть	кости головы	кости позвоночника	мясо и внутренности	покровное сало	брюшина, язык и нижняя челюсть	кости головы	мясо и внутренности	
Число омыления	201,0	201,0	198,6	203,6	195,8	195,9	198,6	191,8	204,5	
Средний молекулярный вес кислот	275,3	274,9	277,5	270,4	281,7	282,4	277,5	288,3	270,3	
Йодное число	126,4	120,7	116,2	114,7	135,5	137,8	124,6	121,8	138,5	
Сумма высоконенасыщенных кислот, %	24,0	23,0	22,4	23,4	27,6	25,6	22,9	25,4	27,3	
в том числе:										
диеновые	4,3	4,4	4,4	4,6	3,7	3,0	3,4	4,5	3,8	
триеновые	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,4	0,7	0,0	0,0	
тетраеновые	3,1	3,0	2,8	3,0	2,8	6,4	5,0	5,3	5,7	
пентаеновые	9,2	7,9	7,7	7,6	10,5	7,9	8,7	8,1	8,2	
гексаеновые	7,4	7,5	7,5	8,2	10,6	7,9	5,1	7,5	9,6	
Сумма пентаеновых и гексаеновых кислот	16,6	15,4	15,2	15,8	21,1	15,8	13,8	15,6	17,8	
Насыщенные кислоты, %	18,7	17,1	21,9	21,2	17,8	21,9	21,6	25,3	18,5	
Кислоты олеинового ряда, %	52,3	54,9	50,7	49,7	49,6	47,5	50,5	44,3	49,2	
Количество токоферолов, мг %	19,6	31,8	20,2	19,5	24,0	15,2	7,7	21,5	17,8	
Содержание неомыляемых веществ, %	1,4	1,5	1,8	1,9	1,7	1,4	1,8	1,4	1,5	

Среди жиров финвала жир из мяса и внутренностей, кроме повышенного йодного числа, большего количества высоконенасыщенных, пентаеновых и гексаеновых кислот, отличается и относительно высоким средним молекулярным весом кислот. Жиры из костей позвоночника и костей головы имеют наименьшее йодное число. Это обусловлено большим содержанием насыщенных кислот, поскольку по сумме высоконенасыщенных кислот эти жиры и смесь жиров из брюшины, языка и нижней челюсти с большим йодным числом очень близки. По сравнению с этой смесью жиров в жире из покровного сала больше кислот с пятью двойными связями, что, по-видимому, является причиной более высокого значения йодного числа. Токоферолов больше всего в смеси жиров из брюшины, языка и нижней челюсти.

Жир из мяса и внутренностей сейвала (табл. 5), в отличие от жира из мяса и внутренностей финвала, состоит из кислот, средний молекулярный вес которых меньше молекулярного веса других жиров сейвала. Общая степень непредельности (значение йодного числа) этого жира почти такая же, как у жира из покровного сала. Эти жиры близки и по количеству пентаеновых кислот. Однако гексаеновых кислот в жире из мяса и внутренностей несколько больше. Разница в содержании насыщенных кислот в этих двух жирах в определенной мере компенсируется количеством высоконенасыщенных кислот и кислот олеинового ряда. Жир из костей головы — наиболее насыщенный; он имеет относительно небольшое йодное число и содержит больше насыщенных кислот, чем другие жиры сейвала. У смеси жиров из брюшины, языка и нижней челюсти более высокое йодное число, чем у жира из костей

головы, несмотря на меньшее количество высоконасыщенных и гексаеновых кислот. Разница в значении йодных чисел этих двух видов жиров обусловлена различным содержанием насыщенных кислот. Токоферолами наиболее богат жир из костей головы; очень мало токоферолов в смеси жиров из брюшины, языка и нижней челюсти.

Таблица 6

Характеристика состава жиров из различных частей тела горбатого и синего китов

Показатели жира	Горбатый кит					Синий кит				
	покровное сало	брюшина, язык и нижняя челюсть	кости головы	кости позвоноч-ника	мясо и внутрен-ности	покровное сало	брюшина, язык и нижняя челюсть	кости позвоноч-ника	мясо и внутрен-ности	
Число омыления	192,8	197,2	191,8	195,4	199,5	198,2	196,2	195,5	196,1	
Средний молекулярный вес кислот	286,7	279,9	288,3	283,3	277,1	278,3	282,1	283,1	280,9	
Йодное число	125,5	121,6	120,0	127,1	130,5	115,6	118,3	108,8	120,2	
Сумма высоконасы-щенных кислот, %	23,1	21,5	19,0	23,3	22,7	21,3	19,0	21,1	23,1	
в том числе:										
диеновые	4,5	4,4	3,7	4,5	4,0	4,4	4,2	4,0	3,8	
триеновые	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	
тетраеновые	2,8	2,5	2,1	2,5	2,2	2,3	2,5	2,7	3,0	
пентаеновые	9,2	8,6	8,7	9,5	9,5	8,5	7,5	8,5	9,3	
гексаеновые	6,6	6,0	4,5	6,8	7,0	5,9	4,8	5,9	7,0	
Сумма пентаеновых и гексаеновых кислот	15,8	14,6	13,2	16,0	16,5	14,4	12,3	14,4	16,3	
Насыщенные кислоты, %	21,5	18,6	22,8	20,4	17,8	21,8	20,1	23,0	20,4	
Кислоты олеинового ря-да, %	50,4	54,9	53,2	51,3	54,5	51,9	55,9	50,9	51,5	
Количество токоферо-лов, мг%	23,7	16,1	21,5	16,3	27,5	16,6	8,2	22,8	22,9	
Содержание неомыляе-мых веществ, %	1,5	1,6	1,4	1,4	1,5	1,7	1,4	1,4	1,8	

Из жиров горбатого кита (табл. 6) жир из костей головы, как и у сейвала, наиболее насыщенный, что определяется минимальным количеством высоконасыщенных кислот и кислот с шестью двойными связями и максимумом насыщенных кислот. Смесь жиров из брюшины, языка и нижней челюсти по общей степени непредельности близка к жиру из костей головы. Вместе с тем эти жиры различаются количеством высоконасыщенных, гексаеновых и насыщенных кислот. Это компенсируется содержанием кислот олеинового ряда и почти не отражается на значении йодных чисел. Жир из покровного сала по общей степени непредельности и содержанию высоконасыщенных, пента- и гексаеновых кислот приближается к жиру из костей позвоночника. В жире из мяса и внутренностей меньше насыщенных кислот по сравнению с другими жирами этого кита, что и обуславливает повышенное йодное число.

Жир из мяса и внутренностей синего кита также характеризуется относительно высоким содержанием высоконасыщенных, пентаеновых и гексаеновых кислот, что вызывает повышенную степень его непредельности (см. табл. 6). Однако у синего кита эти особенности выражены слабее, чем у сейвала и финвала.

Жир из костей позвоночника самый насыщенный; это обусловлено большим количеством насыщенных кислот. Смесь жиров из брюшины,

языка и нижней челюсти, несмотря на повышенную степень неопределенности, содержит относительно немного высоконенасыщенных кислот. Вместе с тем в этой смеси жиров находится больше кислот олеинового ряда, чем в других жирах синего кита.

Из приведенных данных следует, что различные жиры в ряде случаев имеют равную или близкую степень неопределенности. Это — смесь жиров из брюшины, языка и нижней челюсти финвала и горбача, жир из костей головы сейвала и горбача, жир из мяса и внутренностей синего кита (с йодным числом около 120); жиры из покровного сала финвала и горбача, смесь жиров из брюшины, языка и нижней челюсти сейвала (с йодным числом около 125); жиры из покровного сала сейвала и жиры из его мяса и внутренностей, а также из аналогичного сырья финвала (с йодным числом около 135—137).

Близкое количество пентаеновых кислот (около 8%) характерно для большинства жиров финвала и сейвала; около 9% таких кислот находится в жирах из покровного сала финвала, большинстве жиров горбатого кита и жире из мяса и внутренностей синего кита. Жиры финвала в большинстве случаев равны и по количеству гексаеновых кислот (около 7,5%). К ним приближаются жиры из покровного сала и костей головы сейвала. Около 6% гексаеновых кислот находится в жирах из покровного сала и костей позвоночника синего кита и большинстве жиров горбатого кита. Самое высокое количество пентаеновых и гексаеновых кислот (более 10% каждой группы) присутствует в жире из мяса и внутренностей финвала. Смесь жиров из брюшины, языка и нижней челюсти синего кита и сейвала, а также жир из костей головы горбатого кита, наоборот, отличаются низким содержанием гексаеновых кислот (около 5%).

Степень изменения состава жиров из одной и той же части тела кита в зависимости от района его обитания и вида кита показана на примере смеси жиров из брюшины, языка и нижней челюсти, а также жиров из покровного сала (табл. 7).

Жир сейвала 1961 г. из брюшины, языка и нижней челюсти от аналогичных жиров других китов отличается высоким молекулярным весом кислот и относительно низким йодным числом. К нему по значению йодного числа и содержанию высоконенасыщенных и насыщенных кислот приближается жир синего кита. Однако средний молекулярный вес его кислот ниже. Средний молекулярный вес кислот жира финвала, полученного в 1961 г., выше, чем у такого же жира, выделенного в 1962 г. Жиры финвала, горбача и сейвала 1962 г. состоят из кислот относительно пониженного среднего молекулярного веса по сравнению с жирами, полученными в 1961 г.

Жиры из брюшины, языка и нижней челюсти горбача двух сезонов промысла мало различаются по составу кислот и общей степени неопределенности. Жиры сейвала, наоборот, резко различаются. Жир сейвала, полученный в 1962 г., имел значительно более высокое йодное число и соответственно содержал больше высоконенасыщенных, тетраеновых и пентаеновых кислот. Йодное число жира финвала 1962 г. было немного меньше, чем у жира 1961 г., но в состав жира 1962 г. входило больше высоконенасыщенных и гексаеновых кислот; он был и более богат токоферолами, причем не только по сравнению с жиром финвала 1961 г., но и по сравнению с жирами из брюшины, языка и нижней челюсти других китов.

Жиры из покровного сала 1962 г. (табл. 7) имеют повышенную степень неопределенности; особенно значительна разница в неопределенности жиров разных промысловых сезонов, у жиров финвала и сейвала. Со-

Характеристика состава жиров из брюшины, языка и нижней челюсти и из покровного сала

Показатели	Жиры из брюшины, языка и нижней челюсти								Жиры из покровного сала							
	финвала		синего кита	горбача		сейвала		финвала		синего кита		горбача		сейвала		
	1961 г.	1962 г.	1961 г.	1961 г.	1962 г.	1961 г.	1962 г.	1961 г.	1962 г.	1961 г.	1962 г.	1961 г.	1962 г.	1961 г.	1962 г.	
Число омыления	193,1	201,0	196,2	197,2	199,7	188,9	198,6	193,4	201,0	198,2	198,7	192,8	201,9	192,5	195,9	
Средний молекулярный вес кислот	286,5	274,9	282,1	279,9	276,5	292,4	277,5	284,7	275,3	278,3	278,5	286,7	273,4	286,6	282,4	
Йодное число	124,9	120,7	118,3	121,6	120,0	115,5	124,6	108,1	126,4	115,6	120,8	125,5	130,3	127,3	137,8	
Сумма высоконенасыщенных кислот, %	20,0	23,0	19,0	21,5	19,6	19,0	22,9	19,3	24,0	21,3	21,1	23,1	22,5	21,7	25,6	
в том числе:																
дienesовые	4,0	4,4	4,2	4,4	3,8	3,5	3,4	4,5	4,3	4,4	3,1	4,5	2,7	4,2	3,0	
триenesовые	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,7	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,4	
тетраenesовые	2,6	3,0	2,5	2,5	2,5	2,7	5,0	2,5	3,1	2,3	2,7	2,8	2,8	2,8	6,4	
пентаenesовые	7,7	7,9	7,5	8,6	8,4	7,5	8,7	7,3	9,2	8,5	8,8	9,2	10,0	7,7	7,9	
гексаenesовые	5,7	7,5	4,8	6,0	4,8	5,3	5,1	5,0	7,4	5,9	6,5	6,6	6,8	7,0	7,9	
Сумма пентаenesовых и гексаenesовых кислот	13,4	15,4	12,3	14,6	13,2	12,8	13,8	12,3	16,6	14,4	15,3	15,8	16,8	14,7	15,8	
Насыщенные кислоты, %	Не определяли	17,1	20,1	18,6	16,4	21,7	21,6	24,0	18,7	21,8	20,2	21,5	17,0	18,4	21,9	
Кислоты oleинового ряда, %	То же	54,9	55,9	54,9	59,9	54,3	50,5	51,7	52,3	51,9	53,7	50,4	55,5	54,9	47,5	
Количество токоферолов, мг%	20,2	31,8	8,2	16,1	24,6	21,5	7,7	24,4	19,6	16,6	3,5	23,7	23,6	15,3	15,2	
Содержание неомыляемых веществ, %	1,4	1,5	1,4	1,6	1,6	1,6	1,8	1,9	1,4	1,7	1,4	1,5	1,6	1,7	1,4	

ответственно ощутимы различия в содержании пентаеновых, гексаеновых и суммы высоконенасыщенных кислот у жиров финвала и в содержании высоконенасыщенных и тетраеновых кислот у жиров сейвала.

У жиров синего кита и горбача разница в общей степени непредельности значительно меньше, а йодное число повышается вследствие уменьшения количества насыщенных кислот и некоторого увеличения содержания кислот олеинового ряда и не сопровождается соответствующим ростом высоконенасыщенных кислот.

Росту йодных чисел жиров горбача и финвала сопутствует снижение среднего молекулярного веса кислот; у жиров синего кита средний молекулярный вес кислот не изменился, а у жира сейвала в 1962 г. он снизился незначительно.

Изменением непредельности жиров от района обитания китов (промыслового сезона) объясняется тот факт, что среди жиров брюшины, языка и нижней челюсти в 1961 г. наибольшей степенью непредельности обладал жир финвала, наименьшей — жир сейвала, а в 1962 г. жир сейвала, наоборот, был наиболее непредельным, а жир финвала, как и жир горбача, был более насыщенным. По абсолютным значениям йодных чисел жиры финвала и горбача в 1962 г. не отличались. Однако в составе кислот имеются различия, относящиеся к сумме высоконенасыщенных кислот, количеству гексаеновых кислот, а также кислот олеинового ряда.

Из жиров покровного сала в 1961 г. самым насыщенным был жир финвала, самым ненасыщенным — жир сейвала, что находит соответствующее отражение в сумме высоконенасыщенных и количестве гексаеновых, насыщенных кислот и кислот олеинового ряда. В 1962 г. наиболее насыщенным был жир синего кита, жир сейвала сохранил наибольшую степень непредельности. В 1961 г. йодные числа жиров горбача и сейвала были почти одинаковы, в 1962 г. четко выявилась более высокая непредельность жира сейвала, подтверждаемая и ростом количества высоконенасыщенных кислот. Жиры финвала и горбача 1961 г. по значениям йодных чисел и составу кислот резко различались, в 1962 г. йодное число жира финвала было равно йодному числу жира горбача 1961 г., а по содержанию насыщенных и суммы пента- и гексаеновых кислот жир финвала 1962 г. был ближе жиру горбача 1962 г., чем к последнему жир горбача 1961 г.

В жирах сейвала и горбача двух промысловых сезонов количество токоферолов осталось одинаковым; в жире синего кита в 1962 г. их обнаружено значительно меньше.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования китовых жиров, выработанных в течение двух промысловых сезонов на китобазах «Слава» (1960—1961 гг.) и «Советская Украина» (1961—1962 гг.) из разных частей тела усатых китов Антарктики (финвала, сейвала, синего и горбатого китов), были определены их качество, некоторые физические свойства и состав.

2. Показано, что процессы окисления в исследованных жирах находились в начальной стадии. Отмечено относительно более высокое качество жиров из покровного сала.

3. Удельный вес и показатель преломления жиров из различных частей тела китов разных видов иногда имеют близкие или одинаковые значения. Цвет жиров обусловлен не только видом сырья, но и условиями технологического процесса их производства. Поэтому эти пока-

затели физических свойств не могут быть использованы в качестве критерия для разделения китовых жиров по их природе.

4. Получены наиболее полные данные о составе жиров усатых китов Антарктики и о его изменении от района обитания китов и природы жиродержащего сырья. В исследованных жирах находилось (в %):

Кислот	
насыщенных	16,4—25,3
оленового ряда	44,3—59,9
высоконенасыщенных	19,0—27,6
в том числе	
дienesовых	2,7— 4,6
триенных	0 — 0,7
тетраенных	2,1—6,4
пентаенных	7,0—10,5
гексаенных	4,8—10,6
Кислот, составляющих витамин F	
сумма ди-, три- и тетраенных	4,8—11,6
токоферолов (витамина E)	3,5—31,8*
Кислот с пятью и шестью двойными	
связями в % к количеству высоконенасы-	
щенных кислот	60,3—76,5
Неомыляемых веществ	1,4— 1,9

5. Установлено, что колебания в составе жиров из различных частей тела иногда превышают его колебания у жиров китов различных видов. Состав жиров в зависимости от района обитания (промысла) китов изменяется таким образом, что жиры, характеризующиеся высокой непредельностью в одном промысловом сезоне, имеют относительно низкую непредельность в другом. Поэтому дифференциация жиров в процессе производства по природе жиродержащего сырья не целесообразна.

6. Более высокое качество жиров, полученных при пониженных температурах жиरोотопления, вызывает необходимость исследовать зависимость качества китовых жиров от способа производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Венгерова Н. В., Ржехин В. П., Стерлин Б. Я. и др. Технохимический контроль и учет производства в маслосдобывающей и жироперерабатывающей промышленности. Т. 1, Пищепромиздат, 1958.
2. Калетина Е. И. Исследование состава отдельных частей тела синего кита. Известия ТИНРО. Т. 17, 1939.
3. Кизеветтер И. В. Жиры морских млекопитающих. Примкрайполиграфиздат, Владивосток, 1953.
4. Никонова Н. А. Исследование покровного сала дальневосточных китов. Известия ТИНРО. Т. 44, 1957.
5. Лазаревский А. А. Технохимический контроль в рыбообработывающей промышленности. Пищепромиздат, 1955.
6. Харьков И. И. Сборник работ по технологии рыбного и китобойного промысла. Пищепромиздат, 1940.
7. Bjarmson O. B. and M. L. Meera. Mixed unsaturated glycerides of liquid fats. V. Low-temperature crystallisation of Icelandic Herring oil. J. Soc. Chem. Ind., 63, 1944.
8. Brice B. A., Swain M. L., Herb S. F., Nicols P. L. a Riemenschneider R. W. Stardatisation of spectrophotometric methods for determination of polyunsaturated fatty acids using pure natural acids. J. Am. Oil Chem. Soc., 29, 7, 1952.
9. Gruger E. Significance of ultraviolet absorption data of fish-oil fatty acids. Comm. Fish. Rev., 20, 11, 1958.
10. Herb S. F. and Riemenschneider R. W. Influence of alkali concentration and other factors of the conjugation of natural polyunsaturated acids as determined by ultraviolet absorption measurement. J. Am. Oil Chem. Soc., 29, 11, 1952.

*) В большинстве жиров присутствовало 15—27 мг% токоферолов.

11. Herb S. F. and Riemenschneider R. W. Spectrophotometric micromethod for determining polyunsaturated fatty acids. *Anal. Chem.*, 25, 6, 1953.
 12. Hetcher I. D. Marine oils production, general chemistry, and utilization, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 31, 11, 1954.
 13. Hilditch T. P. and Maddison L. The mixed unsaturated glycerides of liquid fats. IV. Low-temperature crystallisation of whale oil. *J. Soc. Chem. Ind.*, 61, 1942.
 14. Hilditch T. P. The chemical constitution of natural fats. London, 1954.
 15. In T. C. and Simhuber O. R. 2-Thiobarbituric acid method for the measurement of rancidity in fishery products, *Food Technology*, 11, 2, 1957.
 16. Lund J. Charting of whale stocks in the Antarctic in the season 1949/50 on the basis of iodine values *Norsk Hvalfangst-Tidende*, 7, 1950.
 17. Lund J. Iodine value charting of the whale stocks in the Antarctic in season 1951/52, *Norsk Hvalfangst-Tidende*, 9, 1952.
 18. Kaufmann H. P. *Analyse der Fette und Fettprodukte*, Bd. 1, S. 564, Berlin, 1958.
 19. Reports of the F. A. C. Subcommittee on oxirane oxygen. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 34, 9, 1957.
 20. Saiki M. a. Mori T. Studies on the whale oil. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 19, 5, 1953.
 21. Saiki M. and Mori T. Studies on the whale oil. *Bull. Jap. Soc. Fish.*, 19, 5, 1953.
 22. Saiki M. a. Mori T. *Ibid.*, 19, 5, 1953.
 23. Schmidt H. Die Thiobarbitursäurezahl als Mass für den Oxydationsgrad von Nahrungsfetten. *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 61, 2, 1959.
 24. Toyama J. a. Uozaki K. Antarctic whale oils. *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 40, 12, 1937.
 25. Toyama J. a. Uozaki K. Blubber oils of sei-whale, fin whale and humpback whale. *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 40, 11, 1937.
-