

УДК 665.211.031.2

ПРИМЕНЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ КАЧЕСТВА ТРЕСКОВОГО ЖИРА

Р. Р. ПЕРЕПЛЕТЧИК, Т. А. КОРДУБАН

Жир печени трески при хранении приобретает неприятный вкус и запах, так как по сравнению с другими рыбными жирами содержит много высоконепредельных жирных кислот [12, 27], способных быстро окисляться.

Продукты окисления, сообщая жиру неприятный вкус и запах, в то же время токсичны [6, 7, 11, 23]. Поэтому необходимо найти способы хранения трескового жира, предотвращающие или хотя бы замедляющие его окисление на протяжении относительно длительного периода. Это особенно важно, если учесть, что этот жир используется в медицине.

Торможению окисления различных жиров и масел путем внесения в них антиокислителей посвящено очень много работ. Однако лишь немногие из них относятся к защите от окисления рыбных жиров, в частности трескового [5, 19, 20]. Многие исследователи высоко оценивают следующие антиокислители жиров: ВНА (бутилгидроксианизол), ВНТ (бутилгидрокситолуол), пропил-, этил-, додецилгаллаты, тиоксан* [1, 3, 9, 15—17, 22, 24—27].

Эти вещества разрешены для использования в пищевой промышленности в разных странах. В СССР пока разрешается использовать лишь ВНТ и ВНА.

Чтобы выбрать наиболее активные антиокислители для жира печени трески (медицинского), необходимо было проверить антиоксигенную активность некоторых веществ.

Нами было установлено, что жир начинает окисляться уже во время вытапливания. Поэтому было решено провести опыты с введением антиокислителя в самом начале вытапливания жира из печени. Необходимо было выяснить, какое количество антиокислителей следует вносить в печень, чтобы в жире их оставалось не более, чем допущено нормами Минздрава СССР.

Следовало также установить возможные сроки хранения трескового жира в присутствии антиокислителей.

Определение антиоксигенной активности бутилгидроксианизола (ВНА), бутилгидрокситолуола (ВНТ) и тиоксана. Активность отдельных антиокислителей определяли путем установления периода индук-

* Антиокислитель, запатентованный Францией в 1958 г.; активной основой его является аскорбиновая кислота.

ции образцов жира с названными антиокислителями при температуре 40°С. Для этого образец высококачественного жира, полученного из печени трески вытапливанием в производственных условиях, был помещен в одинаковые по диаметру и высоте бюксы, куда вносили также и определенное количество антиокислителя. Для каждой дозы антиокислителя ставили два опыта. Контролем служил жир в двух бюксах без антиокислителя.

Образцы жира выдерживали в термостате до накопления перекисных соединений в количестве, соответствующем перекисному числу 0,1% йода.

На основании полученных данных были определены периоды индукции жира с исследованными антиокислителями. Обычно за период индукции принимают время (часы), в течение которого перекисное число жира достигает значения, равного 0,1.

Для сравнения определяли период индукции жира для значений перекисных чисел жира, соответствующих 0,05; 0,07% йода (табл. 1).

Таблица 1

Антиокислительная активность некоторых антиокислителей

Антиокислитель и его концентрация в жире, %	Период индукции (в ч) до значения перекисного числа			Относи- тельная эффектив- ность, E
	0,05	0,07	0,10	
Контроль	11,8	14,5	19	—
ВНА 0,05 + лимонная кислота 0,1	12,5	16,8	23	1,14
ВНТ 0,05 + лимонная кислота 0,1	23,0	27,0	29	1,78
Тиоксан 0,05	12,0	17,0	23	1,13

Относительная эффективность антиокислителей определяется как отношение скорости окисления жира с антиокислителем к скорости окисления без антиокислителя.

Полученные данные по активности ВНА расходятся с нашими прежними данными [12], согласно которым активность ВНА при обычной температуре хранения жира выше антиокислительной активности ВНТ. В то же время они согласуются с данными японских исследователей [24], которые проверяли активность ВНА при окислении некоторых жирных кислот при температуре 97,8°С.

Такие расхождения в оценке активности ВНТ и ВНА, очевидно, объясняются нестойкостью ВНА при повышенных температурах, что указывает на нецелесообразность применения ВНА при вытапливании жира из печени [21].

Для определения количества антиокислителя, разрушающегося во время вытапливания жира и остающегося в нем, использовали стерилизованную печень атлантической трески.

Жир из печени вытапливали в стеклянной колбе, которую нагревали на кипящей водяной бане. В колбу через стеклянную трубку подавали острый пар из парообразователя, имитируя технологический процесс получения жира на рыболовных траулерах.

Для опыта брали 300 г печени трески, в которую вносили определенное количество антиокислителя.

После тепловой обработки печени не совсем остывшую массу как можно полнее разделяли на воронке Бюхнера. Из жидкой части в делительной воронке отделяли жир и измеряли его количество.

Выход жира обычно составлял 120—130 г, т. е. 40—45% к весу печени. Перед анализом жир обезвоживали сернохлоридом натрием и фильтровали. Количество ВНА, содержащееся в этом жире, определяли методом, основанным на цветной реакции извлеченного из жира 72%-ным этиловым спиртом ВНА с 2,6-дихлорхинонхлоримидом [10].

ВНТ выделяли из жира отгонкой перегретым паром и определяли его содержание в дистилляте по цветной реакции с хлорным железом и α , α_1 -дипиридином.

Полученные при этом результаты показали, что 50—70% от введенного в массу печени антиокислителя переходит в жир (табл. 2).

Таблица 2

Изменение качества жира в процессе термической обработки печени (лабораторные опыты)

№ опыта	Антиокислитель			Перекисное число жира, % йода		Содержание оксиранового кислорода, мг %		Карбонильное число, мг КОН на 1 г		Кислотное число, мг КОН на 1 г		Витамин А, и. е. на 1 г			
	антиокислитель	внесено в массу, % от веса массы	оказалось в жире после термической обработки, % от веса жира									печени		жира	
				I	II	I	II	I	II	I	II				
1	ВНТ	0,02	0,029	0,0038	0,0048	—	4,9	0	1,2	0,8	0,8	120	120	350	350
2	ВНТ	0,02	0,026	0,0014	0,002	1,5	4,7	0	1,8	—	—	120	115	300	320
3	ВНА	0,03	0,028	0,0014	0,007	—	—	—	—	0,7	0,7	140	150	370	330
4	ВНТ	0,03	0,033	0,0013	0,007	1,5	2,8	0	0,6	0,7	0,7	150	140	370	370
5	ВНА	0,02	0,030	0,0013	0,008	1,4	2,5	0	0,7	0,4	0,4	200	160	350	350
6	ВНТ	0,03	0,012	0,004	0,01	1,4	4,9	0	0,7	0,4	0,5	—	—	—	—
7	ВНТ	0,02	0,026	0,00	0,007	1,5	4,1	0	2,2	0,4	0,7	120	115	280	270
8	—	—	—	0,0038	0,013	1,4	5,9	0	2,2	0,5	0,7	140	140	350	350
9	—	—	—	0,0014	0,026	1,4	6,1	0	3,1	0,5	0,7	160	170	320	340

Примечание. I — до пропаривания; II — после пропаривания.

Проведенные опыты подтвердили наши предположения о том, что при введении антиокислителя в массу печени, жир при вытапливании изменяется в меньшей степени, чем при вытапливании жира без антиокислителя.

Получение и хранение жира из печени балтийской трески. Для исследования был использован жир, специально вытопленный на рыбокомбинате в Лиепае. Сырьем служила печень трески, которую извлекали из рыбы, доставленной с места промысла в охлажденном виде. Как правило, рыбу разделявали не сразу, поэтому качество печени в результате ферментативного гидролиза было невысоким и не всегда хорошим был жир, полученный из этой печени. Две партии жира имели высокие кислотные числа (2, 8 и 3, 6), хотя другие показатели, характеризующие степень окисления жира (перекисное, карбонильное числа, содержание оксиранового кислорода), были невысокими.

Характеристика печени балтийской трески, из которой получали жир опытного хранения, приведена в табл. 3.

Жир из печени вытапливали по технологии, принятой в жировом цехе липайского рыбокомбината. Сначала печень в котле прогревают

глухим паром, затем вытапливают жир посредством подачи острого пара в котел.

Таблица 3

Химический состав печени балтийской трески и качество выделенного из нее жира

№ опыта	Химический состав печени, %			Показатели жира печени					Содержание витаминов в печени	
	влага	жир	белок (по разности)	перекисное число, % йода	содержание оксиганового кислорода, мг %	карбонильное число	тиобарбитуровое число	кислотное число	А, и. е. на 1 г	Е, мг %
11, 12	40,8	44,8	14,4	0	1,7	0	1,1	0,4	290	45
13, 14	43,6	45,5	10,9	0	1,7	0	1,3	0,6	370	45
15	41,0	47,7	11,3	0,0016	1,5	0	1,4	0,9	300	60
16	34,4	57,1	8,5	0,0011	1,4	0	1,3	0,9	500	60
17	42,0	47,8	10,2	0,0024	1,5	0	1,1	1,8	460	45

Вытапливание ведут в течение 2,5 ч при температуре массы печени 105—110° С. После этого доступ пара в котел прекращают и масса отстаивается в течение 40—60 мин. Затем жир из котла сливают в емкость, в которой он вновь отстаивается в течение 1—1,5 ч. Отстоявшийся жир сливают в приемник. В наших опытах жир сливали в молочные бидоны и хранили при температуре около 15° С.

Было проведено семь опытов. При этом в двух опытах в массу печени перед вытопкой жира вводили 0,03% ВНТ и в одном — 0,002% пропилгаллата. В двух опытах антиокислители вводили в вытопленный жир: в одном — 0,2% ВНТ, в другом — 0,001% пропилгаллата. В двух опытах жир вытапливали без антиокислителей. В качестве синергиста применяли лимонную кислоту в количестве 0,2% к весу печени или жира.

Исследование состава высоконенасыщенных кислот жира из печени трески показало, что жир из печени балтийской трески содержит больше высоконенасыщенных жирных кислот, чем жир из печени атлантической [12]. Сумма этих кислот в жире балтийской трески достигает 39%, причем кислоты с пятью двойными связями составляют 15—21% (табл. 4).

Таблица 4

Состав высоконенасыщенных кислот жира из печени балтийской трески, %

№ образца жира	Антиокислитель, его концентрация	С двумя двойными связями (типа линолевой)	С тремя двойными связями (типа линоленовой)	С четырьмя двойными связями (типа арахидоновой)	С пятью двойными связями (типа клупанолоновой)	Сумма высоконенасыщенных кислот
11	Контроль	6,4	5,5	4,1	20,4	36,5
12	ВНТ, 0,02% к весу жира	6,14	5,2	4,0	18,8	34,2
13	Контроль	6,3	4,0	3,5	15,4	29,1
14	Пропилгаллат, 0,001% к весу жира	7,4	5,6	3,7	17,2	34,0
15	ВНТ, 0,03% к весу печени	7,9	6,6	3,6	20,8	39,0
16	ВНТ, 0,03% к весу печени	7,3	5,6	3,3	16,7	33,0
17	Пропилгаллат 0,02% к весу печени	8,6	5,5	3,5	18,1	36,8

Во время хранения жира периодически отбирали средние пробы, в которых определяли степень окисления и их органолептические свойства. Из полученных данных, приведенных в табл. 5 и 6, видно, что жир, выделенный вытапливанием с применением антиокислителей, лучше жира, вытопленного без них, в котором было больше перекисных соединений. Однако при хранении жиры, вытопленные с внесением антиокислителей, и жиры, в которые антиокислители вносили после вытапливания, изменяются практически одинаково. Исключение составляют два образца жиров (№ 15 и 16), кислотные числа которых были высокими в самом начале хранения. Эти жиры по органолептическим данным были сняты с хранения после 80 дней.

Образцы жиров, хранившихся без антиокислителей, изменяются в большей степени и в более короткий срок. На это указывают значения их перекисных чисел и количество окисранового кислорода, а также их органолептическая оценка. Лучшим из семи образцов жира балтийской трески оказался образец № 12, который в присутствии 0,02% ВНТ хранился 80 дней без признаков окисления.

Кроме того, из этих данных следует, что жир из печени балтийской трески окисляется в такой же степени, что и жир из печени атлантической трески, который содержит значительно меньше токоферолов (12—15 мг%) [12]. Очевидно, высоконенасыщенные жирные кислоты этого жира образуют быстроразрушающиеся перекиси, которые не успевают вступать в реакцию с токоферолами, вследствие чего жир интенсивно окисляется, несмотря на высокое содержание токоферолов (витамина Е). Количество витамина А в жире при его хранении изменяется незначительно или вовсе не изменяется.

Получение и хранение жира из печени атлантической трески. Было проведено две серии опытов. Первую серию из пяти опытов проводили на РТ, стоявшем в Мурманском порту. В качестве сырья использовали печень, доставленную в порт в охлажденном виде. Качество печени было хорошим, что видно из данных табл. 7.

Жир получали по технологии, применяемой на рыболовных траулерах [14].

В двух опытах во время вытапливания жира вводили 0,01% ВНТ и 0,001% пропилгаллата к весу печени, в двух — 0,015% ВНТ и 0,001% пропилгаллата к весу жира, полученного вытапливанием.

Один опыт был контрольным.

Полученный в этих опытах жир содержал больше высоконенасыщенных кислот (табл. 8) по сравнению с таким же жиром, исследованным нами ранее [12]. По-видимому, это связано с различным биологическим состоянием трески, выловленной в разное время года и в разных районах.

Вторую серию опытов (№ 6—10) проводил на РТ научный сотрудник ПИНРО Л. С. Лосев (см. табл. 7). Он провел также два опыта с внесением антиокислителя в массу печени перед вытопкой из нее жира (0,01% ВНТ и 0,001% пропилгаллата) и два опыта — с введением антиокислителей в вытопленный жир (0,015% ВНТ и 0,001% пропилгаллата); один опыт был контрольным.

Жир, полученный в этих опытах, был налит в молочные бидоны и хранился в течение месяца на корабле, а затем в том же помещении, что и жиры, полученные в опытах № 1—5, при температуре около 15°С.

Лучше других сохранялся жир опыта № 4, в который было внесено 0,015% бутилгидрокситолуола, а также жир опыта № 9, где тот же антиокислитель был добавлен в массу печени перед вытопкой из нее жира (табл. 9 и 10). Первый образец жира сохранил хороший запах после

Таблица 5

Изменение показателей жира балтийской трески при хранении

Показатели жира	М опыта, антиокислитель и его концентрация						
	11; контроль	12; ВНТ, 0,02 % от веса жира	13; контроль	14; пропил- галлат, 0,001 % от веса жира	15 и 16; ВНТ, 0,03 % от веса печени	17; пропил- галлат, 0,002 % от веса печени	
Начало хранения							
Перекисное число, % йода . . .	0,053	0,041	0,041	0,061	0,009	0,0011	0,022
Содержание оксиранового кислорода, мг %	2,9	3,1	2,5	2,8	2,2	2,5	3,8
Карбонильное число	0	0	0,7	0,7	0,6	0,6	0
Кислотное число	0,6	0,8	1,2	1,6	3,6	2,8	1,7
Тиобарбитуро- вое число . .	1,1	2,4	1,8	1,4	1,6	1,6	2
20 дней хранения							
Содержание витамина А, и. е. на 1 г .	720	1000	1100	1190	840	950	860
Содержание витамина Е, мг %	116	116	130	120	145	141	110
Перекисное число	0,11	0,11	0,12	0,12	—	—	—
Содержание оксираново- го кислоро- да, мг % . .	8,2	7,8	7,1	7,5	—	—	—
Карбонильное число	1,2	1,3	1,4	1,3	—	—	—
Кислотное число	0,8	1,1	1,5	1,4	—	—	—
Тиобарбитуро- вое число . .	3,5	2,6	3,4	3,5	—	—	—
50 дней хранения							
Перекисное число	0,19	0,17	0,2	0,15	0,14	0,11	0,17
Содержание оксираново- го кислоро- да, мг % . .	5,9	4,6	5,3	4,5	4,1	3,9	4,1
Карбонильное число	2,6	2,6	5,2	3,3	2,6	1,6	1,7
Кислотное число	0,9	0,8	1,6	1,6	—	—	—
Тиобарбитуро- рое число . .	2,4	1,7	1,7	2,4	3,5	3,1	4,4
80 дней хранения							
Содержание витамина А, и. е. на 1 г .	820	920	1100	1000	830	800	800
Содержание витамина Е, мг %	115	120	115	131	—	—	110

Показатели жира	№ опыта, антиокислитель и его концентрация						
	11; контроль	12; ВНТ, 0,02 % от веса жира	13; контроль	14; пропил- галлат, 0,001 % от веса жира	15 и 16; ВНТ, 0,03 % от веса печени		17; пропил- галлат, 0,002 % от веса печени
Перекисное число . . .	0,28	0,19	0,20	0,15	0,16	0,15	0,26
Содержание оксираново- го кислоро- да, мг % . .	9,1	7,2	14,5	10,7	5,4	4,7	4,6
Карбонильное число . . .	3,4	2,7	3,6	2,8	2,6	2,9	3,4
Кислотное число . . .	1,1	0,8	1,8	1,3	3,0	2,7	1,9
Тиобарбиту- ровое число	3,1	2,4	2,1	1,5	1,9	2,5	2,1

100 дней хранения.

Содержание витамина А, и.е. на 1 г .	720	950	1100	1150	850	900	850
Перекисное число . . .	0,3	0,24	0,39	0,24	—	—	0,29
Содержание оксираново- го кислоро- да, мг % . .	3,3	3	4,3	3,65	—	—	4
Карбонильное число . . .	2,4	2	3,2	2,6	—	—	2,4
Кислотное число . . .	1,1	0,95	1,7	1,5	—	—	1,5
Тиобарбиту- ровое число .	3	2,9	3	2,7	—	—	3,8

140 дней хранения

Содержание витамина А, и.е. на 1 г .	800	950	1150	1000	—	—	800
Перекисное число . . .	0,7	0,58	0,79	0,58	—	—	0,65
Содержание оксираново- го кислоро- да, мг % . .	3,7	3,5	4,1	3,7	—	—	4,5
Карбонильное число . . .	8,7	9	8,6	8,7	—	—	6,6
Кислотное число . . .	1,4	1,1	1,7	1,5	—	—	1,8
Тиобарбиту- ровое число	5,1	3	4	4,2	—	—	4,2

120 дней, а второй — после 105 дней хранения; другие образцы жира приобретали запах окисленного жира в гораздо более короткие сроки.

Пропилгаллат в испытанной концентрации предохраняет жир от окисления в течение более короткого периода, чем ВНТ. Кроме того, пропилгаллат, внесенный в массу печени перед вытопкой, сообщает жиру посторонний запах, близкий к запаху топленого масла. Возможно, что это является следствием частичного разложения пропилгаллата при

Изменение органолептических свойств жира балтийской трески при хранении

№ опыта	Антиокислитель, его концентрация	50 дней	80 дней	100 дней	140 дней
11	Без антиокислителя (контроль)	Запах слегка окисленного жира	Запах окисленного жира	Запах окисленного жира	Запах окисленного жира
12	ВНТ, 0,02% от веса жира	Запах нормальный, свойственный тресковому жиру	Запах окисленного жира нет	Запах слегка окисленного жира	То же
13	Без антиокислителя (контроль)	Запах слегка окисленного жира	Запах окисленного жира	Запах окисленного жира	„
14	Пропилгаллат, 0,001% от веса жира	То же	Слабый запах окисленного жира, посторонний запах	То же	„
15	ВНТ, 0,03% от веса печени	Слабый запах окисленного жира	Запах окисленного жира, посторонний запах	Снят с хранения	—
16	ВНТ, 0,03% от веса печени	Запах слегка окисленного жира	То же	То же	—
17	Пропилгаллат, 0,002% от веса печени	То же	Запах окисленного жира	Запах окисленного жира	Запах окисленного жира

высокой температуре. Впоследствии выяснилось, что примененный нами импортный пропилгаллат приготовлен «на подкладке» и его активность в 1,5 раза ниже очищенного. Поэтому количество пропилгаллата, показанное в табл. 9, завышено в 1,5 раза по сравнению с действительным.

Таблица 7

Химический состав печени атлантической трески и качество выделенного из нее жира

№ опыта	Химический состав печени, %			Показатели жира печени					Содержание витамина А, и. е. на 1 г
	влаги	жира	белка (по разности)	перекисное число, % йода	содержание оксиранового кислорода, мг %	карбонильное число	тиобарбитуровое число	кислотное число	
1	40,8	44,8	7,1	0	2,0	0	1,09	0,16	670
2	42,7	47,1	10,2	0	1,9	0	1,15	0,15	450
3, 4, 5	40,5	46,6	12,9	0	1,5	0	1,15	0,15	470
6, 7	29,3	60,7	10,0	0	1,5	0	1,1	0,1	180
8, 9	29,2	59,5	11,3	0	2,1	0	1,1	0,2	180
10	28,9	59,8	11,3	0	1,9	0	1,1	0,2	190

При длительном хранении трескового жира перекисное число и количество оксиранового кислорода не всегда возрастают; иногда их значения снижаются, после чего вновь увеличиваются. Это происходит в результате превращения перекисных и эпоксидных соединений в продукты более глубокого окисления. Поэтому каждый из этих показателей не всегда достаточно характеризует степень окисления жира на определенных этапах его хранения. Карбонильное число трескового жира почти не изменялось.

Таким образом, вопрос о выборе наиболее характерного объективного показателя степени окисления трескового жира пока остается нерешенным.

Несмотря на это, интересны полученные нами данные о значении перекисных чисел образцов трескового жира, в которых обнаружены явные признаки окисления.

Антиокислитель и его концентрация, %	Срок хранения, дни	Перекисное число жира, % йода
Без антиокислителя	60	0,11
	75	0,1
	120	0,1
ВНТ, 0,01 к весу печени	135	0,13
	150	0,18
Пропилгаллат, 0,001 к весу печени	150	0,16
	150	0,17
ВНТ, 0,15 к весу жира	135	0,11
	150	0,09
Пропилгаллат, 0,001 к весу жира	150	0,10

Хранение граксы. Гракса, остающаяся после вытопки жира из печени, содержит (в %) в зависимости от полноты отделения жира: влаги 47—59, жира до 38, белка до 15.

В зависимости от свежести печени, из которой вытапливают жир, и от санитарных условий производства она может быть использована для пищевых или кормовых целей.

Таблица 8

Состав высоконенасыщенных жирных кислот жира печени атлантической трески (в %)

№ образца жира	С двумя двойными связями (типа линолевой)	С тремя двойными связями (типа линоленовой)	С четырьмя двойными связями (типа арахидиновой)	С пятью двойными связями (типа клупанононовой)	Сумма высоконенасыщенных кислот
1	5,9	4,7	5,0	17,3	32,9
2	3,7	4,4	5,3	19,7	33,1
3	4,5	4,2	6,0	18,3	33,0
4	4,3	4,2	6,1	19,3	33,9
5	4,2	4,3	6,0	18,4	32,9

Обычно гракса применяется как корм для животных. Иногда граксу вообще не используют, так как на траулерах нет условий для ее хранения.

В жире граксы во время ее хранения под воздействием ферментов и кислорода воздуха образуются перекиси, альдегиды, окислительные кислоты, а также свободные жирные кислоты; гракса приобретает запах окисленного жира.

Поскольку некоторые продукты окисления жира токсичны, нужно было не только найти средства, предохраняющие граксу от гнилостной порчи, но и средства, предотвращающие от окисления жира.

Для этого были проведены опыты по хранению граксы в лабораторных условиях.

При этом наблюдали за изменением граксы, полученной в опытах по выделению жира из печени в присутствии антиокислителей — ВНА и ВНТ; в некоторых опытах антиокислитель вносили непосредственно в граксу.

Для консервирования применяли поваренную соль (3—10% к весу граксы); хранили ее в стеклянных банках емкостью 100—150 г при 20—25° С.

Результаты этих опытов приведены в табл. 11. В граксе, посоленной 8 и 10% поваренной соли, плесень появилась на 35—40 сутки, гнилостный запах отсутствовал.

Запаха окисленного жира в граксе с антиокислителями не было после хранения ее в течение 20—30 дней.

Значения показателей окислительной порчи жира граксы с антиокислителями указывают, что процесс окисления жира заторможен и граксу без выраженных признаков окисления можно хранить до 20—30 дней.

Дольше сохранялась гракса без появления плесени и без признаков окисления жира при консервировании поваренной солью (8%) и при внесении в нее 0,01% ВНТ или ВНА.

Изменения жира, полученного из печени атлантической трески, при хранении

Показатели жира	№ опыта, антиокислитель и его концентрация									
	1; ВНТ, 0,01 % к весу печени*	2; пропилгал- лат, 0,01 % к весу печени**	3; контроль	4; ВНТ, к 0,015 % к весу жира	5; пропилгал- лат, 0,001 % к весу жира	6; контроль	7; ВНТ, к 0,015 % к весу жира	8 и 9; ВНТ, 0,01 % к весу печени	10; пропил- галлат, 0,001 % к весу печени	
Начало хранения										
Перекисное число, % йода	0,062	0,053	0,053	0,04	0,044	0,025	0,014	0,021	0,02	0,032
Содержание оксиранового кислорода, мг %	3,2	2,5	3,2	3,1	2,4	2,3	2	2,5	2,2	1,8
Карбонильное число	1,4	1,3	1,2	1,3	1,3	0	0	0	0	0
Тиобарбитуровое число	1,6	1,7	2,16	2,1	1,9	1,65	1,33	1,05	1,3	1,8
Кислотное число	0,3	0,3	0,7	0,4	0,5	0,7	0,54	0,94	0,43	0,8
Содержание ви- тамина А, и. е. на 1 г .	600	650	730	700	750	650	650	650	650	650
30 дней					45 дней					
Перекисное чис- ло, % йода .	0,065	0,069	0,21	0,115	0,074	0,19	0,16	0,12	0,11	0,097
Содержание ок- сиранового кислорода, мг %	3,4	2,6	3,8	2,5	2,4	3,3	2,7	3	2	2,3
Карбонильное число	1,5	1,4	1,4	1,5	1,7	2,5	1,8	2,1	2	2
Тиобарбитуровое число	2,5	2,9	4,6	2,4	4,9	6	6,2	5,1	4,2	4,1
Кислотное число	0,6	1,5	1,8	0,9	1,4	0,9	0,6	1,2	0,6	0,8

Показатели жира	№ опыта, антиокислитель и его концентрация									
	1; ВНТ, 0,01 % к весу печени*	2; пропила-лат, 0,01 % к весу печени**	3; контроль	4; ВНТ, 0,015 % к весу жира	5; пропила-лат, 0,001 % к весу жира	6; контроль	7; ВНТ, 0,015 % к весу жира	8 и 9; ВНТ, 0,01 % к весу печени		10; пропила-лат, 0,001 % к весу печени
Содержание витамина А, и. е. на 1 г	600	650	750	700	750	610	630	650	640	640
	60 дней					75 дней				
Перекисное число, % йода	0,089	0,099	0,11	0,087	0,087	0,1	0,1	0,12	0,062	0,071
Содержание оксиранового кислорода, мг %	1,85	2	2,6	1,2	2,2	1,9	1,8	1,35	1,65	2
Карбонильное число	1,7	1,6	2,4	1,6	1,5	2,5	2,5	1,3	1,3	13
Тиобарбитуровое число	3,8	2,9	2,8	2,5	3,4	2,4	2	3,4	4	3,7
Кислотное число	0,5	1,7	1,5	1,1	1,5	1	0,3	1	0,5	0,9
Содержание витамина А, и. е. на 1 г	600	650	750	700	770	680	580	580	590	580
	90 дней					105 дней				
Перекисное число, % йода	0,07	0,11	0,065	0,06	0,08	0,081	0,12	0,10	0,14	0,066
Содержание оксиранового кислорода, мг %	2,1	3,1	1,9	1,8	1,5	2,7	2,5	1,8	2	2
Карбонильное число	1,3	1,2	2,1	1,2	1,1	3,7	3,2	3	3,1	2,4
Тиобарбитуровое число	2	1	1,7	1,3	1,2	1,5	3,5	2	2,8	2,2
Кислотное число	0,7	2	2,2	1,1	1,5	1,3	0,7	1,4	0,6	1,26

Показатели жира	№ опыта, антиокислитель и его концентрация									
	1; ВНТ, 0,01% к весу печени*	2; пропил-галлат, 0,01% к весу печени**	3; контроль	4; ВНТ, 0,015% к весу жира	5; пропил-галлат, 0,001% к весу жира	6; контроль	7; ВНТ, 0,015% к весу жира	8 и 9; ВНТ, 0,01% к весу печени		10; пропил-галлат, 0,001% к весу печени
Содержание витамина А, и. е. на 1 г .	—	—	—	—	—	680	660	650	650	650
Перекисное число, % йода .	120 дней					135 дней				
Содержание оксиранового кислорода, мг %	0,11	0,14	0,1	0,087	0,089	0,135	0,115	0,1	0,13	0,165
Карбонильное число	2,85	3,10	3,57	2,40	2,64	2,8	2,6	4	5	2,4
Тиобарбитуровое число	1,3	2,7	3,9	1,3	1,3	—	—	—	—	—
Кислотное число	3,2	1,5	4	2,7	3,4	1,3	0,7	1,4	0,5	1,5
Содержание витамина А, и. е. на 1 г	0,7	2,2	2	1,2	1,5	1,7	1,9	2,3	1,4	1,4
Содержание витамина А, и. е. на 1 г	630	650	780	720	730	630	620	580	620	790
Перекисное число, % йода .	150 дней									
Содержание оксиранового кислорода, мг %	0,08	0,18	0,17	0,1	0,17					
Тиобарбитуровое число	3,8	5,5	3,3	2,8	5,5					
Кислотное число	0,7	4,7	1,7	2,7	5,3					
Содержание витамина А, и. е. на 1 г	0,9	2,3	2,8	1,2	1,5					
Содержание витамина А, и. е. на 1 г	410	590	830	560	550					

* В выделенном жире содержалось 0,015% ВНТ.

** В выделенном жире находилось 0,001% пропилгаллата.

Органолептические свойства жира атлантической трески во время хранения

№ опыта	Антиокислитель и его концентрация	30 дней	60 дней	90 дней	120 дней	150 дней
1	ВНТ*, 0,01% к весу печени	Запах трескового жира	Запах трескового жира	Запах трескового жира	Слабый запах окисленного жира	Слабый запах окисленного жира
2	Пропилгаллат**, 0,001% к весу печени	Запаха окисленного жира нет. Запах «топленого масла»	Запах трескового жира Запах «топленого масла»	Слабый запах «топленого масла»	Слабый запах «топленого масла»	Запах «топленого масла»
3	Без антиокислителя—контроль	Запаха окисленного жира нет	Слабый запах окисленного жира	Запах окисленного жира с запахом несвежей рыбы	Запах окисленного жира с сильным запахом несвежей рыбы	Запах окисленного жира с сильным запахом несвежей рыбы
4	ВНТ, 0,015% к весу жира	То же	Запах трескового жира	Запах трескового жира	Запах трескового жира	Слабый запах окисленного жира
5	Пропилгаллат***, 0,001% к весу жира	»	То же	Слабый запах окисленного жира	Слабый запах окисленного жира	То же
6	Без антиокислителя—контроль	45 дней Запах несвежей рыбы	75 дней Запах слегка окисленного жира и несвежей рыбы	105 дней Запах окисленного жира с запахом несвежей рыбы	—	135 дней Запах окисленного жира и несвежей рыбы

№ опыта	Антиокислитель и его концентрация	30 дней	60 дней	90 дней	120 дней	150 дней
7	ВНТ, 0,015% к весу жира	Запах трескового жира	Запах слегка окисленного жира	Слабый запах окисленного жира	—	Слабый запах окисленного жира
8	Пропилгаллат, 0,001% к весу жира	То же	То же	То же	—	То же
9	ВНТ, 0,01% * к весу печени	Запах трескового жира	Запаха окисленного жира нет	Запах трескового жира		Запах трескового жира
10	Пропилгаллат**, 0,001% к весу печени	Запах несвежей рыбы	Запах несвежей рыбы Запах топленого масла	Запах несвежей рыбы, запаха окисленного жира нет		Запах несвежей рыбы со слабым запахом окисленного жира

* В выделенном жире содержалось 0,015% ВНТ.

** В выделенном жире находилось 0,001% пропилгаллата.

*** Учитывая «подкладку» пропилгаллата, его количество следует считать 0,0007.

Изменение жира граксы при ее хранении в лабораторных условиях

№ опыта	NaCl, %	Анти-окислитель, %	Состав граксы, %		Жир граксы														
					до хранения				10 дней хранения					20 дней хранения				40 дней хранения	
			жира	влаги	перекисное число, % йода	кислотное число	карбонильное число	перекисное число, % йода	кислотное число	карбонильное число	органолептическая оценка	перекисное число, % йода	кислотное число	карбонильное число	органолептическая оценка	перекисное число, % йода	кислотное число	карбонильное число	органолептическая оценка
4a	10	ВНТ, 0,01	31,5	53,6	0,06	0,8	—	0,06	0,8	—	Запах и вкус хороше	0,12	1,5	—	Сверху запах окисленного жира, в середине хороший	0,11	2,0	—	Плесень, запах окисленного жира
5a	10	ВНТ, 0,01	32,2	58,8	0,14	1,4	—	0,1	1,7	—	То же	0,09	1,7	—	То же	0,12	2,2	—	То же
1	5	—	3,35	52,8	0,09	1,1	—	0,18	1,6	5,5	Сверху плесень, запах окисленного жира	—	—	—	—	—	—	—	—
2	.5	ВНТ, 0,01	32,6	54,4	0,05	1,1	—	0,03	0,9	2,4	Плесень, слабый запах окисленного жира	—	—	—	—	—	—	—	—
3	8	ВНТ, 0,01	36,7	50,1	0,07	1,3	—	0,04	0,5	2,7	Запах и вкус без признаков окисления	0,09	0,8	3,4	Плесени нет, запах нормальный	0,06	0,9	5,97	Плесень на поверхности, слабый запах окисленного жира

№ опыта	NaCl, %	Анти-окислитель, %	Состав граксы, %		Жир граксы																		
			жира	влаги	до хранения				10 дней хранения					20 дней хранения					40 дней хранения				
					перекисное число, % йода	кислотное число	карбонильное число	перекисное число, % йода	кислотное число	карбонильное число	органолептическая оценка	перекисное число, % йода	кислотное число	карбонильное число	органолептическая оценка	перекисное число, % йода	кислотное число	карбонильное число	органолептическая оценка				
4	8	ВНТ, 0,01	32,4	58,9	0,1	0,9		0,08	0,7	3,7	То же	0,11	1,3	4,1	То же	0,16	1,2	8,7	То же				
5	3	ВНТ, 0,01	32,6	57,3	0,09	1,8						Плесень появилась на третий день хранения.											
8	8	—	38,1	47,6	0,07	1,8		0,06	1,7	7,8	Плесени нет, запах нормальный	0,1	1,9	6,9	Плесень, запах окисленного жира	—	—	—	—				
9	8	ВНА, 0,01	32,5	55,1	0,06	0,9		0,06	1,2	5,5	То же	0,08	1,4	5,8	Плесень, запаха окисленного жира нет	—	—	—	—				
10	8	ВНТ, 0,01	—	—	0,023	1,9		0,026	1,1	4,5		0,06	1,2	4,9	—	—	—	—	—				

ВЫВОДЫ

1. Подтверждена легкая окисляемость трескового жира, что обуславливает необходимость изыскания средств для предотвращения или торможения этого процесса.

2. Наиболее активным из проверенных антиокислителей (ВНТ, ВНА, тиоксан, пропилгаллат) применительно к тресковому жиру оказался ВНТ в концентрации 0,015—0,02%. В жире, вытопленном с применением ВНТ, находилось несколько меньше продуктов окисления, чем в жире, вытопленном без антиокислителя. Однако введение антиокислителя во время вытапливания жира не удлиняет срока его хранения по сравнению с внесением антиокислителя в вытопленный жир.

3. Прибавление к весу жира атлантической трески 0,002% ВНТ удлиняет срок его хранения без явных признаков окисления до 3—4 месяцев. То же количество ВНТ удлиняет срок хранения жира балтийской трески до 3 месяцев. Поскольку ГОСТом предусмотрено хранить жир на протяжении года, необходимо продолжить изыскание средств, предохраняющих медицинский жир от окислительной порчи.

4. Отдельные показатели окислительной порчи трескового жира без их сопоставления недостаточно четко характеризуют степень его окисления. Однако тресковый жир с перекисным числом, равным 0,2, как правило, всегда является окисленным.

5. По данным лабораторных опытов, гракса с содержанием 45—60% воды и консервированная 8% поваренной соли хорошо сохраняется в течение месяца при температуре около 20°С. Понижение температуры удлиняет срок хранения граксы. Введение в граксу 0,02% ВНТ от ее веса предохраняет жир от окисления. Аналогичные опыты целесообразно провести в производственных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аснина Ф. И. Новые антиокислители и эмульгаторы для типовых жиров. Труды Украинского научно-исследовательского института пищевой промышленности. Вып. 2. 1959.
2. Бухман Н. Д. Влияние антиокислителя-пропилгаллата на пищевую ценность жира. Труды 2-й конференции по вопросу «Проблема жира в питании». Л., 1962.
3. Герчук М. П., Иванова В. М. Применение химических препаратов для защиты пищевых жиров от прогоркания. Пищепромиздат, 1958.
4. Голланд Б. А., Петров Н. А. Повышение стойкости жиров и жиросодержащих продуктов. Пищепромиздат, 1958.
5. Давыдова Ю. С., Трещева В. И. Применение антиокислителей при хранении гидрожира и трескового жира. «Рыбное хозяйство», 1958, № 10.
6. Дагвадорж Д. Биологические опыты по изучению токсичности жира, хранившегося в разных условиях. Труды 2-й конференции «Проблема жира в питании». Л., 1962.
7. Кадыков Б. И. Некоторые актуальные вопросы в проблеме «Жир как фактор питания». Труды 2-й научной конференции «Проблема жира в питании». Л., 1962.
8. Карплюк И. А. Влияние фенольных антиокислителей пищевых жиров на животный организм и их гигиеническая оценка. Труды 2-й конференции «Проблема жира в питании». Л., 1962.
9. Лебедева В. К. Повышение стойкости рафинированных растительных масел при помощи антиоксидантов. «Маслободно-жировая промышленность», 1959, № 7.
10. Крылова Н. Н., Лясковская Ю. Н. Физико-химические методы исследования продуктов животного происхождения. Пищепромиздат, 1961.
11. Партешко В. Г. Об окислительной порче медицинского рыбьего жира. Труды 2-й конференции «Проблема жира в питании». Л., 1962.
12. Переплетчик Р. Р., Давыдова Ю. С., Новикова Е. И. Содержание высоконепредельных жирных кислот в тресковом жире. Труды ВНИРО. Т. XLV, 1962.

13. Переплетчик Р. Р., Кордубан Т. А., Максимов С. И. Усовершенствование технологии производства и условий хранения жира из печени трески. Аннотация научных работ ВНИРО по плану 1962 г., М., 1963.
 14. Соболев Н. К., Булашевич М. Т. Медицинский тресковый жир. Мурманск, 1952.
 15. Удлинение сроков хранения пищевых жиров. Сб. рефератов научных работ, выполненных ВНИИМП в 1957 г. Пищепромпродукт, 1958.
 16. Эмануэль Н., Кнорре Д., Лясковская Ю., Пиульская В. Применение бутилоксианизола для повышения стойкости пищевых жиров. «Мясная индустрия СССР», 1955, № 6.
 17. Эмануэль Н., Кнорре Д., Лясковская Ю., Пиульская В. Антиокислители для повышения стойкости животных жиров. «Мясная индустрия СССР», 1958, № 2.
 18. Эмануэль Н. М., Лясковская Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров. Пищепромиздат, 1961.
 19. Chapina M. H., El-Shobazi F. A., The stability of oils and fatty foods. I. A comparative evaluation of several antioxidants in shark liver methyl esters. *Grasas y aceites*, № 2, 14, 1963.
 20. Hiljemark A. Aas H. W., Marcus R. Verbesserung der Haltbarkeit frische, fetter Fische durch Behandlung mit Antioxydantien. *Fette- Seifen- Anstrichmittel*, № 6, 61, 1959.
 21. Sims Rex Y., Hilfman Lee. Stabilization of edible animal fats during rendering. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, № 9, 33, 1956.
 22. Stuckey B. W. Antioxidants in food products. *Canad. Food Ind.* № 10, 31, 1960.
 23. Takashi Kaneda, Hisal Sakai. Nutritive value or toxicity of highly unsaturated fatty acids II. *J. Biochem.* 42, 5, 1955.
 24. Tajama Kenzo. Reaction mechanism for antioxidants applied to marine products. I. Relation between the efficacy of antioxidant and the degree of unsaturation of substrate oil. *J. Tokyo Univ. Fish.*, № 1, 48, 1962. Экспресс Инфор. ВИНТИ, Рыбная промышленность, № 3, 1963.
 25. Troellich R., Öl und Fettantioxydation und Antioxydantien in Spiegel der Literatur, *Pharmazie*, N 1, 18, 1963.
 26. Tollenaar F. D., Vos H. J. Untersuchungen über die Verwendung von butylyltem Hydroxytoluol als Antioxydans in Lebensmittel. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* N 2, 58, 1956.
 27. Цуюки Хидэо. Жиры морских животных и рыб и противокислители жиров. «Суй Санкай» № 919, 1961. Цитировано по реф. журналу «Химия», 1962, 14Н377, 17Н284.
 28. Well R. Emploi des antioxygenes dans l'alimentation le cas du tiolan. *Oleagineux*, 1960, 15.
-