

УДК 665.211.001.5+665.215.001.5

**К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КИСЛОТ ЖИРОВ РЫБ  
И МОРСКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ**

Ф. М. Ржавская

Жиры рыб и морских млекопитающих характеризуются присутствием значительных количеств глицеридов высоконенасыщенных кислот. Эти кислоты имеют различную степень непредельности (ненасыщенности), определяемую числом двойных связей. Для жиров рыб и морских млекопитающих характерны глицериды кислот с пятью и шестью двойными связями. Такие глицериды бывают только у обитателей рек и морей.

Вторая отличительная особенность этих жиров — разнообразие жирных кислот по числу атомов углерода, т. е. по молекулярному весу. Особенно это относится к ненасыщенной части жира. В растительных и животных жирах из радикалов кислот с одной двойной связью присутствует только радикал олеиновой кислоты, являющейся, как известно, кислотой с 18 атомами углерода. В жирах рыб и морских млекопитающих обнаружены кислоты этого ряда с 10, 12, 14, 16, 20, 22, 24 и 26 атомами углерода ( $C_{10}H_{18}O_2$ ,  $C_{12}H_{22}O_2$ ,  $C_{14}H_{26}O_2$  и т. д.) [4, 7, 11, 15—17].

Среди радикалов кислот с двумя и тремя двойными связями (ди- и триеновых) имеются кислоты не только с 18 атомами углерода, что свойственно растительным маслам, но и с 16 и 20 атомами углерода [8, 10].

В отличие от растительных и животных жиров, в жирах рыб и морских млекопитающих, кроме радикала арахидоновой кислоты ( $C_{20}H_{32}O_2$ ), с четырьмя двойными связями (тетраеновые), обнаружены радикалы кислот с 16, 18, 22 и 24 атомами углерода ( $C_{16}H_{24}O_2$ ,  $C_{18}H_{28}O_2$  и т. д.) [3, 8, 9, 12—14, 18, 21].

С пятью двойными связями (пентаеновые) выделены кислоты с 20, 22, 24 и 26 атомами углерода ( $C_{20}H_{30}O_2$ ,  $C_{22}H_{34}O_2$  и т. д.) [5, 8, 10].

С шестью двойными связями (гексаеновые) найдены кислоты с 22, 24 и 26 атомами углерода ( $C_{22}H_{32}O_2$ ,  $C_{24}H_{36}O_2$  и  $C_{26}H_{40}O_2$ ) [8, 10].

При изучении состава жиров важно определить количество кислот различной степени ненасыщенности: насыщенных, кислот олеинового ряда (с одной двойной связью) и высоконенасыщенных. В настоящее время содержание высоконенасыщенных кислот с различным числом двойных связей (ди-, три-, тетра-, пента- и гексаеновых) чаще всего определяют спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра СФ-4 (в СССР). При исследовании животных и растительных жиров, если есть данные о содержании высоконенасыщенных кислот и

значении йодного числа жира, количество олеиновой кислоты рекомендуют определять по следующей формуле [1]:

$$W = \frac{\text{й.ч.} \cdot 100 - (X \cdot 181 + Y \cdot 273,7 + Z \cdot 333,7)}{89,9} \%,$$

где й. ч. — йодное число исследуемого образца;  
 89,9; 181; 273,7; 333,7 — йодные числа олеиновой ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), линолевой ( $C_{18}H_{32}O_2$ ), линоленовой ( $C_{18}H_{30}O_2$ ) и арахидоновой ( $C_{20}H_{32}O_2$ ) кислот соответственно;  
 X, Y, Z — содержание линолевой, линоленовой и арахидоновой кислот, определенное спектрофотометрическим методом, %.

В этом случае сумму насыщенных кислот *H* рассчитывают как разность между общим количеством кислот в молекуле жира и суммой моно- и высоконенасыщенных кислот по такому уравнению [1].

$$H = 95,6 - (X + Y + Z + W),$$

где 95,6 — процент жирных кислот в молекуле жира.

Йодное число кислоты зависит не только от числа двойных связей, но и от ее молекулярного веса, т. е. от количества атомов углерода в молекуле. Поэтому при большом разнообразии молекулярного веса высоконенасыщенных кислот (с различным числом двойных связей) и мононенасыщенных кислот (олеинового ряда), характерном для жиров рыб и морских млекопитающих, аналогичные уравнения для определения содержания кислот олеинового ряда и насыщенных кислот в этих жирах непригодны.

При исследовании состава различных китовых жиров мы аналитически определяли не только количество высоконенасыщенных кислот, но и содержание насыщенных кислот. Однако некоторые исследователи жиров рыб [2] количество насыщенных кислот рассчитывают, пользуясь способом, предложенным для растительных и животных жиров. Поэтому мы сопоставили данные, полученные для китовых жиров при аналитическом определении насыщенных кислот классическим методом Бертрама, с результатами, рассчитанными изложенным выше способом. Было составлено следующее уравнение, учитывающее присутствие кислот с пятью и шестью двойными связями:

$$W = \frac{\text{й.ч.} \cdot 100 - (X \cdot 181,0 + Y \cdot 273,7 + Z \cdot 333,7 + P \cdot 402,3 + Q \cdot 464,3)}{89,9},$$

где P и Q — количество пента- и гексаеновых кислот;  
 402,3 — йодное число пентаеновых кислот с 20 и 22 атомами углерода ( $C_{20}$  и  $C_{22}$ ) при их соотношении 1:1, что принимается в расчетах при определении содержания этих кислот спектрофотометрическим методом;  
 464,3 — йодное число гексаеновой кислоты с 22 атомами углерода.

Такое сопоставление показывает, что рассчитанное количество насыщенных кислот значительно превышает определенное аналитически. Это превышение для 14 образцов китовых жиров с разным йодным числом находится в пределах 4—19% при относительной разности 22—104% (табл. 1).

Таблица 1

Йодное число жира	Содержание насыщенных кислот, %		Разность	
	определенное эксперимен- тально А	рассчитан- ное В	абсолютная	относительная
			В-А	$\frac{(B-A) 100}{A}$ , %
120,7	17,1	32,4	15,3	89,5
121,6	18,6	25,9	7,3	39,2
124,6	21,6	26,3	4,7	21,8
108,1	24,0	32,3	8,3	34,6
130,3	17,0	23,9	6,9	40,6
127,3	18,4	24,2	5,8	31,5
114,7	21,2	40,8	19,6	92,4
126,4	18,7	24,4	5,7	30,5
135,5	17,8	36,3	18,5	103,9
138,5	18,5	28,8	10,3	55,7
130,5	17,8	22,0	4,2	23,6
108,8	23,0	39,5	16,5	71,7
115,6	21,8	31,6	9,8	44,9
120,2	20,4	34,8	14,4	70,6

Содержание кислот олеинового ряда, рассчитанное по йодным числам индивидуальных высоконенасыщенных кислот, оказалось намного ниже по сравнению с полученным как разность между общим количеством жирных кислот в молекуле жира и суммой высоконенасыщенных и насыщенных кислот, определенных аналитически (табл. 2).

Таблица 2

Йодное число жира	Содержание кислот олеи- нового ряда, %		Разность	
	при анали- тическом определении насыщенных кислот А	по йодным числам высо- коненасыщен- ных кислот В	абсолютная	относительная
			А-В	$\frac{(A-B) 100}{A}$ , %
120,7	54,9	39,6	15,3	27,9
121,6	54,9	47,6	7,3	13,3
124,6	50,5	45,8	4,7	9,3
108,1	51,7	43,4	8,3	16,0
130,3	55,5	48,6	6,9	12,4
127,3	54,9	49,1	5,8	10,6
114,7	50,4	30,8	19,6	38,9
126,4	52,3	46,6	5,7	10,9
135,5	49,6	31,1	18,5	37,3
138,5	49,2	38,9	10,3	20,9
130,5	54,5	50,3	4,2	7,7
108,8	50,9	34,4	16,5	32,4
115,6	51,9	42,1	9,8	18,9
120,2	51,5	37,1	14,4	27,9

При этом, как и следовало ожидать, разность в содержании кислот олеинового ряда, рассчитанном этими двумя способами, соответствует разности в количестве насыщенных кислот, определенном аналитически и рассчитанном (см. табл. 1 и 2). Поскольку в исследованных жирах кислот олеинового ряда находится больше, чем насыщенных, относительная разность в количестве кислот олеинового ряда ниже относительной разности в содержании насыщенных кислот. Однако относительная разность в количестве кислот олеинового ряда, рассчитанном по йодным числам высоконенасыщенных кислот и при аналитическом определении насыщенных кислот, достигает 39%.

Наши данные о содержании в китовых жирах кислот олеинового ряда насыщенных кислот при аналитическом определении последних совпадают с литературными [6, 19, 20].

## ВЫВОДЫ

1. Вследствие особенностей состава жиров рыб и морских млекопитающих количество насыщенных кислот в этих жирах следует определять аналитически.

2. Способ расчета содержания кислот олеинового ряда, предложенный для растительных и животных жиров, для жиров рыб и морских млекопитающих непригоден.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крылова Н. Н., Лясковская Ю. Н. Физико-химические методы исследования продуктов животного происхождения. Пищепромиздат, 1961.
2. Христоферсен Г. С. Содержание полиненасыщенных жирных кислот в жирах основных промысловых рыб Азово-Черноморского бассейна. «Вопросы питания», 1964, № 5, 17—19.
3. Brown J. B. a. Beal G. D. The Highly Unsaturated Fatty Acids of Fish Oils, J. Am. Chem. Soc., 45, 5, 1289, 1923.
4. Bull H. Mittellungan aus der analytischen Praxis zur Analyse von Thranen, Chemiker Zeitung, 22, 93, 996, 1899.
5. Gregor R. R. a. Beal G. D. The Highly Unsaturated Fatty Acids of Fish Oils. The Limit of Unsaturation in Menhaden Oil, J. Am. Chem. Soc., 48, 12, 3150, 1926.
6. Hetcher J. D. Marine Oils. Production, General Chemistry and Utilisaton, J. Am. Oil Chemists' Soc., 31, 11, 503—506, 1954.
7. Hilditch T. P. The Chemical Constitution of Natural Fats, London, 1956.
8. Kaneda T. Japanische studion über den Nährwert von Fishölen, Fette-Seifen-Anstrichmittel, 61, 6, 469—474, 1959.
9. Kimura W. On the chemistry of Highly unsaturated Fatty Acids of Marine-Animal Oils, Proceedings of the Fifth Pacific Science Congresses, 5, 3663—3671, 1934.
10. Lovern J. A. The Lipids of Fish and changes occurring in them during Processing and Storage, Fish in Nutrition, 86—109, London, 1962.
11. Smith F. H. and Brown J. B. The Fatty Acids from Menhaden Oil, Oil a. Soap, 22, 11, 277—283, 1945.
12. Suzuki B. a. Masuda Y. On the Separation of Glycerides Cod Liver Oil, Proceedings of the Imperial Academy, Japan, 4, 4, 165—168, 1928.
13. Suzuki B. On the Separation of Glycerides, *ibid.*, 5, 7, 265—268, 1929.
14. Suzuki B. On the Separation of Glycerides Sand eel ((*Ammodytes personatus*) Oil, *ibid.*, 5, 7, 269, 1929.
15. Toyama J. a. Tsuchiya T. Gadoleic Acid in Cod Liver Oil, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 37, 1, 15b—17b, 1934.
16. Toyama J. Identification of Gadoleic Acid in Japanese Sardine Oil, Herring Oil a. Liver Oil, *ibid.*, 37, 1, 17b—20b, 1934.
17. Toyama J. a. Tsuchiya T. Separation of Physeteric Acid from Sardine and Pilot-Whale Oils, *ibid.*, 38, 11, 680b—684b, 1935.
18. Toyama J. a. Tsuchiya T. The Highly Unsaturated Acids in Sardine Oil. The Separation of Highly Unsaturated C<sub>24</sub>- Acids, Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 7, 543—547, 1935.
19. Toyama J. a. Uozaki K. Blubber Oil of Sei-Whale, Fin Whale and Humpback Whale, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 40, 11, 398b, 1937.
20. Toyama J. a. Uozaki K. Antarctic Whale Oils, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 40, 12, 462b, 1937.
21. Ueno S. und Iwai M. Die Bestandteile des Menuke Oels. Bestimmung der Fettsäures, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 37, 2, 52 b—53 b, 1934.