

УДК 665.215

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОРЧА
ЖИРОВ ГРАКСОВЫХ ЛИНИЙ КИТОБАЗФ.М.Ржавская
(ВНИРО)

В результате обработки различных видов сырья китов в котлах под давлением вытапливается жир и образуется костнобелковая масса. После удаления вытопленного жира костнобелковую массу (граксу) обрабатывают на супердекантаторах и сепараторах граксовых линий китобаз для выделения дополнительного количества жира. Этот жир, который называют граксовым, на китобазах смешивают с жиром, выделенным при вытапливании, и такой смешанный жир на жироперерабатывающих предприятиях после предварительной гидрогенизации используют как пищевой — при составлении жировой основы маргарина и других пищевых жиров. Способность жиров к гидрогенизации обусловлена видом исходного сырья и этапом технологического процесса: лучше всего гидрируются жиры из покровного сала, хуже всего — жиры граксовой линии /4/. В результате окисления способность пищевых китовых жиров к гидрогенизации снижается /5/.

В связи с этим мы исследовали степень окисления граксовых жиров в условиях, имитирующих условия их перевозки и хранения, т.е. в негерметической таре без доступа воздуха. Температура хранения была 18–20⁰, продолжительность — 150 суток.

Граксовые жиры, характеризующиеся плохой гидрируемостью, были изучены дифференцированно: в зависимости от вида сырья, из которого они выделены. Для этого наблюдали за изменением

граксовых жиров, полученных на китобазе "Советская Украина" из разного сырья усатого кита сейвала. В соответствии с принятой группировкой сырья, обусловленной механизацией разделки китов и поточностью технологического процесса, жиры были выделены на граксовой линии из следующих видов сырья: смеси брюшины, языка и нижней челюсти; костей головы и позвоночника; мясного сырья; смеси костного и мясного сырья^{x/}.

Состав жиров был охарактеризован по содержанию отдельных групп высоконенасыщенных кислот /3, 8, 10, 11/, значению йодного числа и количеству токоферолов.

О степени окисления периодически отбираемых проб жиров судили по количеству продуктов разных стадий окисления, т.е. по значениям перекисных, тиобарбитуровых /13, 17/, карбонильных чисел /14/ и по содержанию окисранового кислорода, характеризующего количество эпокиссоединений /2, 16/. Кроме того, в начале и конце наблюдений определяли кислотное число, а также альдегидное число по реакции с бензидином, значение которого выражали в мг% коричневого альдегида /7, 12/.

Из полученных данных следует, что накопление продуктов окисления в разных жирах протекало по-разному. Количество перекисных соединений постоянно повышалось (рис.1). Скорость их образования была особенно значительной в последние 30 суток хранения. Больше всего перекисей на последнем этапе хранения зафиксировано в жире из брюшины, языка и нижней челюсти.

Кривые, отражающие изменение содержания оксиранового кислорода, для всех видов жиров имели экстремумы (рис.2).

Количество альдегидов, реагирующих с 2-тиобарбитуровой кислотой, возрастало (рис.3). Исключение составляли жир из смеси брюшины, языка и нижней челюсти и жир из мясного сырья, у которых зафиксирован экстремум; тиобарбитуровое число в

x/ Образцы жиров по нашим методическим указаниям были изготовлены сотрудниками научной группы китобазы "Советская Украина" под руководством Б.С.Василевского.

xx/ В работе участвовала лаборант М.В.Маркелова.

конце хранения было наиболее высоким у жира из смеси брешинны, языка и нижней челюсти.

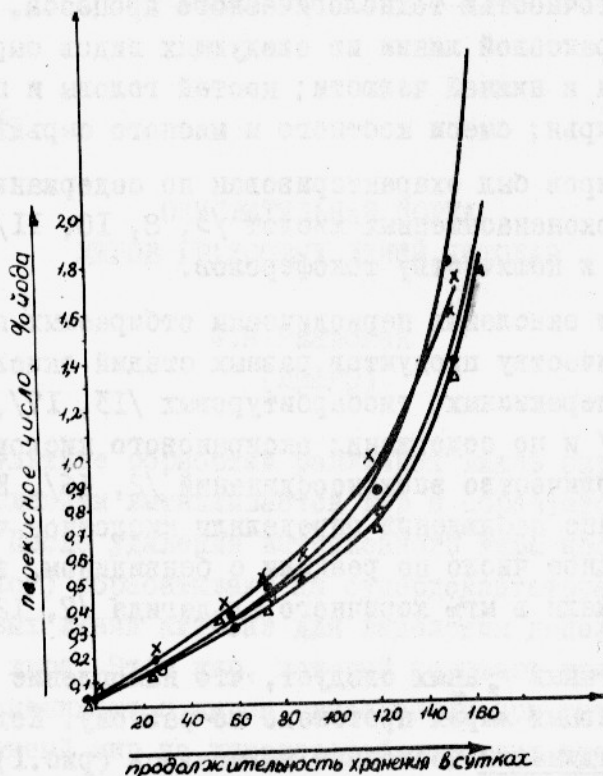


Рис. I. Изменения перекисных чисел граковых жиров во время их хранения:
 - жир из смеси брешинны, языка и нижней челюсти; OOOO - жир из костей головы и позвоночника; XXXX - жир из смеси мясного и костного сырья; ΔΔΔ - жир из мясного сырья

Количество карбонильных соединений, реагирующих с солянокислым гидроксиламином и выраженных в мг КОН/г (карбонильное число), также увеличивалось (рис. 4).

Интенсивность образования этих карбонильных соединений и альдегидов, реагирующих с 2-тиобарбитуровой кислотой, в первом периоде хранения была значительно ниже по сравнению с интенсивностью накопления перекисных соединений (см. рис. 3, 4 и рис. I), что хорошо коррелируется с представлениями о том, что источниками образования вторичных продуктов окисления являются перекиси.

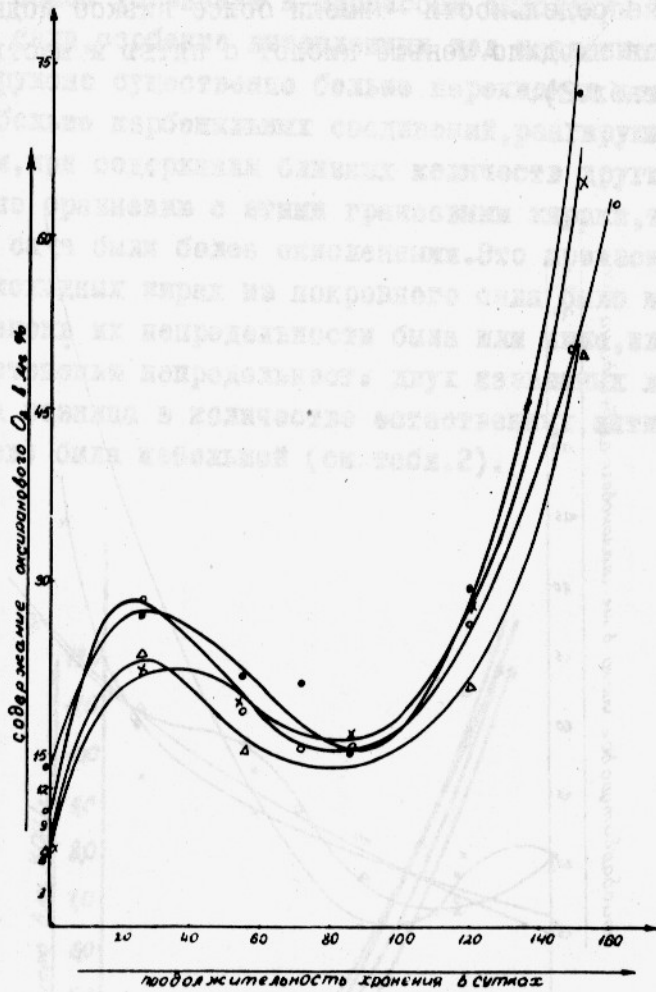


Рис.2. Изменение содержания окислительного кислорода в граковых жирах во время их хранения (условные обозначения те же, что на рис.1)

Кислотные числа жиров повысились незначительно (табл. I) (на 0,7-0,9 единиц).

В результате пятимесячного хранения во всех исследованных жирах значительно возросло количество перекисных, эпокси-соединений и альдегидов, реагирующих с бензидином (см. табл. I); больше всего альдегидов обнаружено в жире из смеси брешины, языка, нижней челюсти и в жире из костей головы и позвоночника. Эти два вида жиров оказались наиболее окисленными, несмотря на то, что по сравнению с жирами из мясного сырья и

из смеси мясного и костного сырья характеризовались меньшей степенью неопределенности - имели более низкое йодное число и в их состав входило меньше кислот с пятью и шестью двойными связями (табл.2).

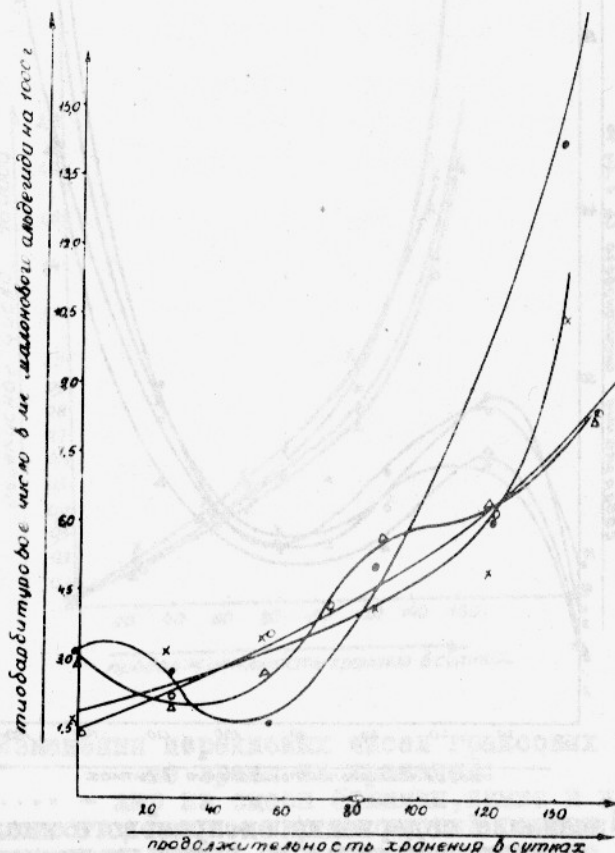


Рис. 3. Изменения тиобарбитуровых чисел граксовых жиров во время их хранения. Условные обозначения те же, что на рис. I.

Вместе с тем в жире из смеси брюшины, языка и нижней челюсти и жире из костей головы и позвоночника перед хранением было больше эпоксисоединений (оксиранового кислорода) и альдегидов (см. табл. I). Следовательно, меньшая устойчивость этих жиров к окислению обусловлена их более низким качеством перед хранением. Сопоставление степени окисления граксовых жиров и жиров, вытопленных из покровного сала, после их хранения в аналогичных условиях (см. табл. I) показывает, что грак-

Совые жиры из мясного сырья, а также из смеси мясного и костного сырья более устойчивы к процессам окисления. В жирах из покровного сала, особенно вытопленных под давлением, после хранения обнаружено существенно больше перекисных соединений и несколько больше карбонильных соединений, реагирующих с гидроксиламинном, при содержании близких количеств других продуктов окисления по сравнению с этими граковыми жирами, т.е. жиры из покровного сала были более окисленными. Это произошло при условии, что в исходных жирах из покровного сала было меньше альдегидов, степень их неопределенности была или ниже, или почти совпадала со степенью неопределенности двух названных видов гракового жира, а разница в количестве естественных антиоксидантов (токоферолов) была небольшой (см. табл. 2).

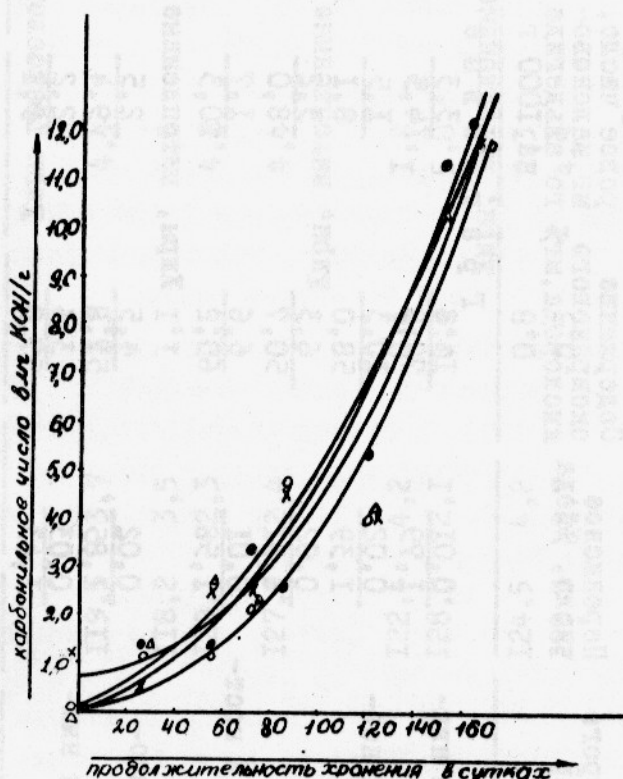


Рис. 4. Изменения карбонильных чисел граковых жиров во время их хранения (условные обозначения те же, что на рис. 1)

Таблица I

Изменения показателей степени окисления граковых жиров и жиров из покровного сала при их хранении в течение 150 суток

Сырье, из которого выделен жир	Перекисное число, %иода	Содержание окисленного кислорода, мг%	Тиобарбитуровое число, мг малонового альдегида на 1000 г	Карбонильное число, мг КОН/г	Альдегидное число, мг% коричневого альдегида	Кислотное число, мг КОН/г
Граковые жиры						
Брышина, язык и нижняя челюсть	$\frac{0,01}{1,79}$	$\frac{14,8}{72,8}$	$\frac{3,3}{14,5}$	$\frac{0}{11,4}$	$\frac{10,8}{57,9}$	$\frac{1,8}{2,7}$
Кости головы и позвоночника	$\frac{0,02}{1,39}$	$\frac{10,3}{58,0}$	$\frac{1,5}{8,1}$	$\frac{0}{9,9}$	$\frac{12,8}{61,3}$	$\frac{1,7}{2,8}$
Мясное сырье	$\frac{0,02}{1,31}$	$\frac{6,3}{50,7}$	$\frac{3,2}{8,0}$	$\frac{1,2}{9,7}$	$\frac{8,5}{45,4}$	$\frac{0,8}{1,5}$
Смесь мясного и костного сырья	$\frac{0,01}{1,58}$	$\frac{6,6}{65,2}$	$\frac{1,7}{10,3}$	$\frac{0}{10,4}$	$\frac{8,6}{47,1}$	$\frac{1,6}{1,6}$
Жиры, вытопленные в вакууме						
Покровное сало финвала	$\frac{0,02}{1,85}$	$\frac{4,5}{57,8}$	$\frac{2,5}{9,4}$	$\frac{0,6}{10,5}$	$\frac{2,0}{40,0}$	$\frac{0,7}{1,5}$
сейвала	$\frac{0,03}{1,43}$	$\frac{3,8}{57,0}$	$\frac{2,2}{9,1}$	$\frac{0}{11,7}$	$\frac{2,0}{35,9}$	$\frac{0,6}{0,9}$
Жиры, вытопленные под давлением						
финвала	$\frac{0,02}{2,00}$	$\frac{4,8}{68,7}$	$\frac{2,2}{11,8}$	$\frac{0,8}{12,3}$	$\frac{6,9}{44,9}$	$\frac{0,2}{1,2}$
сейвала	$\frac{0,02}{1,77}$	$\frac{12,2}{61,7}$	$\frac{2,0}{10,2}$	$\frac{0}{15,0}$	$\frac{5,4}{45,4}$	$\frac{0,6}{1,1}$

Примечание. В дробях: числитель - исходный жир; знаменатель - после хранения.

Таблица 2

Характеристика состава граковых жиров и жиров из покровного сала

Сырье, из которого выделен жир	Иодное число	Высоконенасыщенные кислоты. %					сумма	Токо- феролы, мг%
		дienesовые	триenesовые	тетраenesовые	пентаenesовые	гексаenesовые		
Жиры граковой линии								
Брылина, язык и ниж- няя челюсть	119,5	3,7	1,3	4,4	6,4	4,0	19,8	9,2
Кости головы и по- звоночника	118,2	3,5	1,1	4,5	5,3	4,3	18,7	10,5
Мясное сырье	129,1	2,3	0,6	4,8	7,6	8,1	23,4	10,0
Смесь костного и мясного сырья	127,9	2,4	0	4,4	8,1	7,2	22,1	8,2
Жиры, вытопленные под давлением								
Покровное сало								
финвала	122,4	4,2	0,4	1,8	7,8	3,0	17,2	7,2
сейвала	128,0	2,1	0,4	5,0	6,4	6,8	20,7	5,6
Жиры, вытопленные в вакууме								
финвала	124,5	4,2	0,8	2,3	7,8	3,5	18,6	8,9
сейвала	129,9	2,7	0,5	4,9	7,1	6,8	22,0	8,2

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о влиянии какого-то дополнительного фактора на устойчивость к окислению граксовых жиров из мясного сырья и его смеси с костным.

Граксовый жир в процессе производства находится в длительном контакте с белковой массой, следствием чего является присутствие в нем азотистых соединений. По нашим данным, в граксовом жире из смеси мясного и костного сырья находится в два раза больше азота, чем в жире из покровного сала (2 и 0,9% соответственно) /6/. Поскольку молекулы нерасцепленного белка и крупные их осколки в жире нерастворимы, мы полагаем, что азотистые соединения в жире представлены аминокислотами. Это тем более вероятно, что аминокислоты обнаружены в жире выеленой воблы /1/.

По литературным данным /9, 15/ некоторые аминокислоты в процессе окисления жиров действуют как ингибиторы. Следовательно, относительно меньшую подверженность окислению граксового жира из мясного сырья можно объяснить ингибирующим действием азотистых соединений. То же относится и к граксовому жиру из смеси мясного и костного сырья, поскольку состав его высоконасыщенных кислот свидетельствует о преобладании мяса в смеси исходного сырья.

Приведенные данные показывают, что окисляемость граксовых жиров определяется видом сырья, из которого они выделены. Смесь из бришины, языка и нижней челюсти содержит много жира (около 50%) и относительно мало мяса; в смеси костей головы и позвоночника мясного сырья вообще нет, вследствие чего в жире, выделенном из этих видов сырья ингибиторы окисления, свойственные жиру из мясного сырья, или находятся в меньшем количестве или отсутствуют. Поэтому жир из смеси бришины, языка и нижней челюсти и жир из костей головы и позвоночника оказался более окисленным в процессе производства и менее устойчивым к окислительной порче во время хранения. Граксовый жир из мясного сырья, несмотря на более благоприятный для окислительных процессов кислотный состав, более устойчив при хранении, благодаря присутствию азотистых соединений (по-видимому, аминокислот), действующих как ингибиторы окисления.

Графсовне жиры из мясного и мясокостного сырья, составляющие основную массу жиров графсовой линии, несмотря на меньшую способность к гидрогенизации, более устойчивы к процессам окислительной порчи по сравнению с жирами из покровного сала, особенно вытопленными под давлением. Этим объясняется отмеченное нами ранее /5/ значительно более интенсивное снижение гидрируемости жиров из покровного сала по мере накопления продуктов окисления по сравнению с жирами графсовой линии. Вследствие большей устойчивости к процессам окислительной порчи жиры графсовой линии не только не снижают качество вытопленных жиров при хранении, но даже способны несколько повысить устойчивость к окислению общей смеси жиров, направляемой впоследствии на гидрогенизацию.

В ы в о д ы

1. Окислительная порча жиров графсовых линий китобаз под воздействием кислорода воздуха определяется видом сырья, из которого они получены. Жир из смеси брешины, языка и нижней челюсти и жир из костей головы и позвоночника усатых китов интенсивнее окисляется, чем жир из мясного сырья и его смеси с костным.

Отмеченная разница обусловлена присутствием азотистых соединений (по-видимому, аминокислот) в жире из мясного сырья, действующих как ингибиторы окисления.

2. Жиры графсовой линии из мясного сырья китов и его смеси с костным более устойчивы к процессам окислительной порчи, чем жиры из покровного сала китов, отличающиеся наилучшей способностью к гидрогенизации.

Поэтому графсовне жиры способны улучшить сохранность основных свойств смеси жиров при ее длительном хранении.

Л и т е р а т у р а

1. Баль В.В., Доминова С.Р. Изменения жира рыбы при ее созревании. Изв. высших учебн. заведений. Пищевая технология. Вып. 4, 1965.

2. Венгерова Н.В., Ржехин В.П., Стерлин Б.Я. и др. Технохимический контроль и учет производства в маслодобывающей и жироперерабатывающей промышленности. Т.1, Пищепромиздат, 1958.
3. Ржавская Ф.М., Мрочков К.А. Характеристика пищевых китовых жиров из различных видов сырья. Труды ВНИРО. Т.63, 1967.
4. Ржавская Ф.М., Мрочков К.А., Венгерова Н.В. состав пищевых китовых жиров и их способность к гидрогенизации. "Рыбн. хоз-во", 1969а, № 6.
5. Ржавская Ф.М., Венгерова Н.В. Окислительная порча и гидрируемость пищевых китовых жиров. "Рыбн. хоз-во", 1969в, № 12.
6. Ржавская Ф.М., Мрочков К.К., Венгерова Н.В. О гидрируемости пищевых китовых жиров. Изв. высших учебных заведений. Пищевая технология. Вып.3, 1970.
7. Ржехин В.П., Погонкина Н.И., Воронцова Э.К., Соловьева И.А. К вопросу определения альдегидов в растительных маслах. Труды ВНИИЖ. Вып.21, 1961.
8. Brice, B.A., M.L. Swain, S.P. Herb, P.L. Nicols and R.W. Riemenschneider. Standartisation of spectrophotometric methods for determination of polyunsaturated fatty acids using pure natural acids. J. Am. Oil. Chem. Soc., 29, 7, 1952.
9. Falkowski, J. Studia nad stabilizujacym działaniem niektórych aminokwasow na szybkosie autoksydacji trana z karmazyna (Sebastes marinus L.). Zesz. nauk. Wyzsza szkola roln. Zaczecine, N 15, 1964, 12P36, 1965.
10. Grunder, E. Significance of ultraviolet absorption data of fish-oil fatty acids. Comm. Fish. Rev., 20, 11, 1958.
11. Herb, S.P. and Riemenschneider, R.W. Influence of alkoli 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.
12. Holm, U., K. Ekbohm, and G. Nöde. Determination of the extent of oxidation of fats. J. Am. Oil. Chem. Soc., 34, 12, 1957.
13. Kaufmann, H.P. Analyse der Fette and Fettprodukte, Bd. I, S. 564, Berlin, 1958.
14. Marcuse, R. Zur Wirkung von Aminosäuren bei der Fett-oxydation. 1. Untersuchungen mit Heringsöl, Fette-Seifen Anstrichmittel, 63, 6, 1961.

15. Reports of the F.A.C. Subcommittee on oxirane oxygen. J. Am. Oil. Chem. Soc., 34, 7, 1951.
16. Schmidt, H. Die Thiobarbitursäurezahl als Mass für den Oxydationsgrad von Nahrungsfetten. Fette-Seifen Anstrichmittel, 61, 2, 1959.
17. Yu, T.C. and Simhuber, R.O. 2-thiobarbituric acid method for the measurement of rancidity in fishery products. Food Techn. 11, 2, 104, 1951.

OXIDATIVE SPOILAGE OF OILS ON THE GRAX LINES AT WHALING FACTORIES

F.M. Rzhavskaya

S U M M A R Y

The oxidative spoilage of edible oils produced on the grax lines at whaling factories is shown to depend on the type of raw material from which it has been recovered. Due to the presence of nitrogen compounds the grax oil recovered from meat is more stable at storage as compared to the oils obtained from bony material or a mixture of intestines, tongues and lower jaws.

In a number of cases grax oil is more resistant to oxidation than blubber oil which is characterized by the highest capacity of hydrogenation. Thus the grax oil helps to extend the storage time of oils recovered from various types of whale material.