

УДК 665.215+665.215

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ВETERИНАРНОГО ЖИРА

Ф. М. Ржавская, Т. М. Меняева (ВНИРО)
И. П. Скупова, В. Н. Головченко, Л. Г. Заметалина (КаспНИРХ)

Одним из источников ветеринарного жира являются вторичные продукты (бульоны), получаемые при производстве кормовой рыбной муки прессово-сушильным способом.

Производство ветеринарного жира часто носит сезонный характер и осуществляется на предприятиях определенных водных бассейнов, поэтому жир транспортируют и хранят длительное время.

Подверженность жиров рыб окислительной порче под воздействием кислорода воздуха (Ржавская, 1976) и необходимость их длительного хранения обуславливают важность использования ингибиторов для торможения окисления ветеринарного жира. В связи с этим была исследована эффективность некоторых антиокислителей (бутиокситолуола (БОТ), дилудина и сантохина*) для стабилизации такого жира. Жир, заготовленный для этих целей в экспедиционных условиях, по количеству свободных жирных кислот отвечал требованиям действующей технической документации и содержал немного продуктов окисления и гидролиза, что подтверждают приведенные ниже показатели.

Характеристика исходного жира

Кислотное число, мг КОН/г	2,2
Перекисное число, % йода	0,05
Содержание оксианового кислорода, мг %	14,8
Альдегидное число, мг % коричневого альдегида	6,2
Содержание оксикислот*, %	0,4
Йодное число, % йода	164,9
Содержание неомыляемых веществ, %	2,2

* Продуктов окисления, не растворимых в петролейном эфире.

В береговых условиях, кроме антиокислителей, в жир был введен витамин А, для чего использовали концентрат синтетического витамина А с очень высокой активностью (около 1 млн. м. е. в 1 г косточкового масла) во избежание влияния посторонних примесей. Уровень витамина А в жире соответствовал 1300 м. е./г против 1000 м. е./г, предусмотренных действующим ГОСТом.

Активность БОТ, дилудина и сантохина применительно к использованному жиру исследовали путем наблюдений за изменениями значений перекисных чисел жира при 30°C в присутствии разных доз антиокислителей. Построенные по полученным данным кинетические кри-

* Сантохин был любезно предоставлен польскими коллегами.

вые (рис. 1), показывают, что стабилизирующее действие оказывают все антиокислители, но по своей активности они неодинаковы. Сантохин, вопреки имеющимся литературным данным, менее активен, чем бутилокситолуол, который дал наибольший стабилизирующий эффект: перекисное число, соответствующее 0,1% иода, жир в присутствии 0,2% БОТ приобретал после 30 ч его экспозиции при 30°C, а в при-

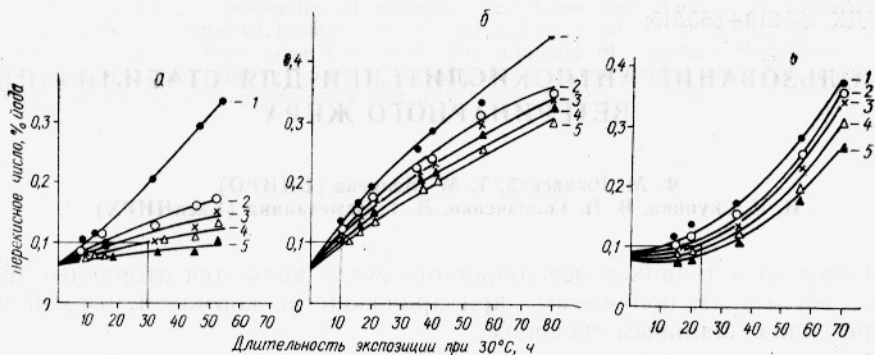


Рис. 1. Кинетические кривые изменений перекисных чисел ветеринарного жира при 30°C в присутствии разных доз антиокислителей:
 а — бутилокситолуола; б — дилудина; в — сантохина;
 1 — контроль; 2 — 0,05%; 3 — 0,1%; 4 — 0,2%; 5 — 0,4% (для графика б — 0,4 и 0,6% дилудина).

сутствии сантохина — после 20 ч. Несоответствие экспериментальных данных литературным, по-видимому, можно объяснить свойствами испытанного образца сантохина.

Дилудин проявил наименьшую антиокислительную активность — перекисное число в присутствии 0,2% дилудина, соответствующее 0,1% иода, жир приобретал уже после 10 ч.

Ингибирующий эффект всех испытанных антиокислителей с повышением их концентраций возрастал. В связи с этим в витаминизированные образцы жира вводили названные антиокислители в трех разных дозах: 0,1; 0,2 и 0,6%. Первые две дозы рассматривали как предполагаемые к практическому использованию; последняя доза применена для сравнения.

Витаминизированные образцы жиров с антиокислителями хранили при 10°C и в периодических отбираемых пробах определяли значения показателей степени окисления: перекисных, кислотных, альдегидных чисел, а также содержание оксианового (эпоксидного) кислорода и окислителей. Перекисное и кислотное числа определяли стандартными методами, альдегидное число — по реакции с бензидином (Любавина, 1964; Ржехин и др., 1961; Holm et al., 1957), содержание эпоксисоединений — по реакции с бромистым водородом (Руководство по методам исследования, 1967; Reports..., 1957), окислители — по количеству продуктов окисления, не растворимых в петролейном эфире (Руководство по методам исследования, 1967).

Кроме того, в начале и конце хранения определяли состав жирных кислот методом газо-жидкостной хроматографии (Бечфильд и Сторрс, 1964; Курко, 1965; Ржавская, 1970; Ржавская и др. 1972; Ржавская и Макарова, 1974; Ржавская, 1976; Askmah, 1953; Burgner, 1965).

Перекисные числа во всех образцах жиров, как правило, возрастали, особенно во втором периоде хранения (табл. 1). Исключение составлял контрольный образец, у которого после 165 суток хранения был отмечен спад, за которым последовал еще более резкий рост значения перекисного числа.

Изменения перекисных чисел, содержания оксиранового (эпоксидного) кислорода и оксикислот* в витаминизированном жире во время его хранения при 10°C в присутствии антиокислителей

Антиокислитель, % к массе жира	Перекисное число, % иода						Содержание оксиранового кислорода, мг %						Содержание оксикислот, %												
	Длительность хранения, сутки																								
	0	44	98	165	234	469	0	44	98	65	381	434	0	155	434										
—	0,05	0,11	0,18	0,41	0,32	1,06	<i>Контроль</i>										14,8	—	36,1	70,0	30,0	80,4	0,4	0,6	1,8
0,1	0,05	0,10	0,11	0,15	0,18	0,33	<i>Бутилоксиголуол</i>										14,8	22,1	21,6	40,6	54,0	76,0	0,4	0,5	0,7
0,2	0,05	0,09	0,08	0,15	0,18	0,26	<i>Дилудин</i>										14,8	22,6	21,6	40,2	44,0	52,0	0,4	0,5	0,6
0,6	0,05	0,09	0,08	0,15	0,12	0,12	<i>Дилудин</i>										14,8	—	16,8	40,0	44,0	33,0	0,4	0,5	0,6
0,1	0,05	0,12	0,10	0,15	0,17	0,30	<i>Дилудин</i>										14,8	—	21,0	59,5	51,0	81,0	0,4	0,5	1,7
0,2	0,05	0,11	0,10	0,15	0,23	0,30	<i>Дилудин</i>										14,8	20,8	21,6	51,5	43,0	80,0	0,4	0,5	1,2
0,6	0,05	0,10	0,08	0,15	0,23	0,27	<i>Дилудин</i>										14,8	—	21,0	43,4	59,0	80,0	0,4	0,5	0,8
0,1	0,05	0,10	0,08	0,16	0,21	0,33	<i>Сантохин</i>										14,8	—	29,7	51,0	51,0	65,0	0,4	0,5	0,7
0,2	0,05	0,09	0,08	0,15	0,19	0,36	<i>Сантохин</i>										14,8	—	27,3	46,0	34,0	113,0	0,4	0,5	0,7
0,6	0,05	0,08	0,08	0,15	0,14	0,21	<i>Сантохин</i>										14,8	—	25,3	34,0	46,0	69,0	0,4	0,5	0,7

* Продукты окисления, нерастворимые в петролейном эфире.

Введение антиокислителей сдерживало накопление перекисных соединений. К концу хранения наименьшие значения перекисных чисел были у образцов жиров, стабилизированных БОТ; в образцах жиров, стабилизированных дилудином и сантохином, содержание перекисных соединений было примерно на одном уровне. Повышение дозы БОТ снижало интенсивность накопления перекисных соединений и к концу хранения минимальное количество перекисей зафиксировано в образце жира с 0,06% БОТ. Для сантохина существенно лишь повышение дозы с 0,2 до 0,6%.

Содержание окисранового кислорода до 165 суток возрастает с 14,8 до 70 мг/% в образце без антиокислителя и до 34—59 мг/% в присутствии антиокислителей (см. табл. 1).

В контрольном образце и образцах с 0,1 и 0,2% дилудина и с 0,2% сантохина после 165 суток отмечен спад, а к концу хранения — рост содержания окисранового кислорода. В остальных образцах его количество возрастало — менее интенсивно в присутствии БОТ и в некоторых случаях сантохина, более интенсивно — в присутствии дилудина. Повышение дозы антиокислителя тормозит накопление этих продуктов

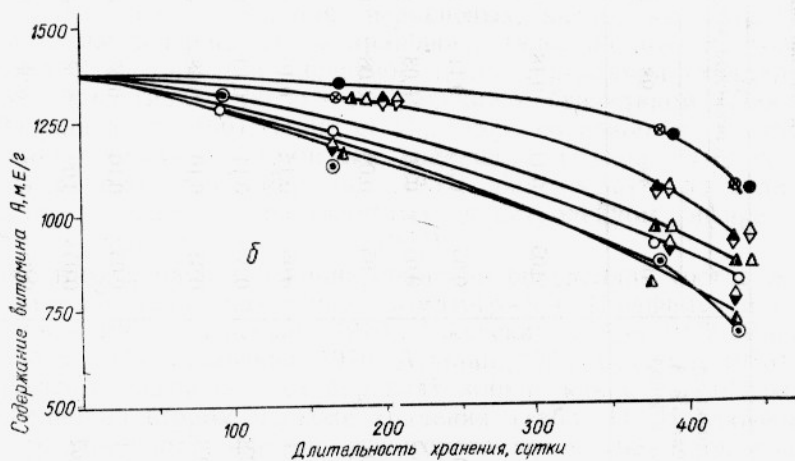
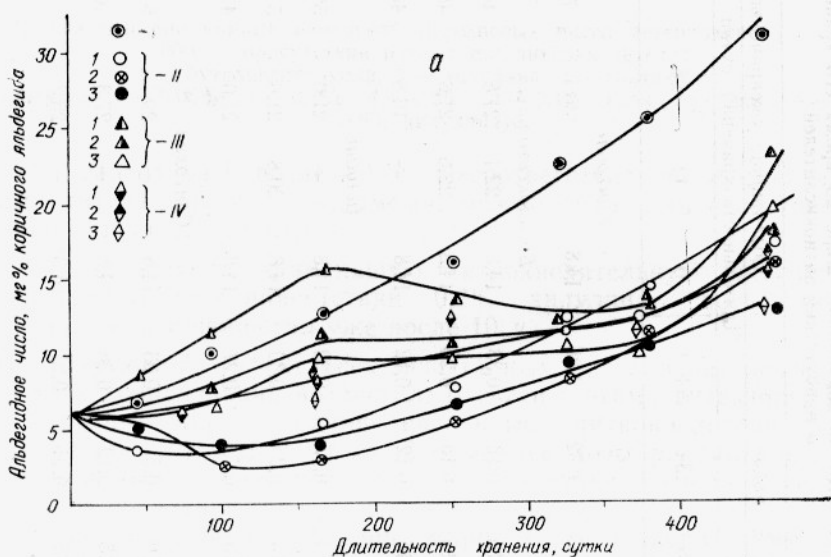


Рис. 2. Изменения альдегидных чисел ветеринарного жира (а) и содержание в нем витамина А (б) во время его хранения при 10°C в присутствии антиокислителей; I — контроль; II — БОТ; III — дилудин; IV — сантохин (1 — 0,1%, 2 — 0,2%, 3 — 0,6%).

окисления. Исключение составляет жир с 0,2% сантохина, в котором к концу хранения зафиксировано максимальное количество окисранового ислорода.

Содержание оксикислот (продуктов окисления, не растворимых в петролейном эфире) к 165 суткам хранения мало изменилось, но к концу хранения повысилось в контрольном образце и образце жира с 0,1% дилудина — с 0,4 до 1,8 и 1,7% соответственно (см. табл. 1). В остальных образцах жиров количество оксикислот составляло 0,6—0,7%..

Альдегидное число (рис. 2а) в контрольном образце жира (без антиокислителя) все время возрастает, к 165 суткам хранения — почти вдвое, а к концу хранения — в 4 раза. Присутствие антиокислителей снижает интенсивность накопления контролируемых альдегидов.

Активность того или иного антиокислителя в определенной мере зависит от длительности хранения жира. Так, повышенная активность БОТ по сравнению с другими антиокислителями отчетливо проявляется в течение 380 суток; при этом эффективность дозировки в 0,2 и 0,6% одинакова. При последующем хранении эффективность антиокислителей, особенно БОТ и сантохина, несколько нивелируется; проявляется преимущество максимальных доз (0,6%). К концу хранения наибольшее значение альдегидного числа, кроме контрольного образца (около 29 мг% коричневого альдегида), зафиксировано у образца с 0,1% дилудина (около 23 мг% коричневого альдегида).

Содержание витамина А во всех образцах жира к концу хранения заметно уменьшилось (рис. 2б). Присутствие антиокислителя способствует сохранению активности витамина А. Наиболее эффективно потерю активности витамина А тормозит бутилокситолуол (особенно в концентрации 0,2 и 0,6%), наименее эффективно — дилудин, сантохин занимает промежуточное положение. При этом повышение концентрации дилудина и сантохина с 0,1 до 0,2% оказывается эффективным, а дальнейшее повышение концентрации до 0,6%, как и в случае применения БОТ, не оказывает сдерживающего влияния на снижение активности витамина А.

Кислотные числа жира во время его хранения практически не изменились (табл. 2) вследствие того, что при производстве жира липолитические ферменты были инактивированы, а окисление жира не достигло такого уровня, который сопровождается образованием свободных кислот

пониженного молекулярного веса. Количественные изменения соотношения отдельных жирных кислот отражают изменения йодных чисел (табл. 3). К концу хранения у контрольного образца на 6,7% повысилось содержание самой высоконасыщенной кислот — докозагексаеновой (22:6) и несколько возросло количество ейкозапентаеновой (20:5). При этом соответственно несколько снизилось содержание других доминирующих кислот (16:0

Таблица 2
Изменения кислотных (исходное 2,2 мг КОН/г) и йодных (исходное 164,9% йода) чисел витаминизированного жира в присутствии антиокислителей после хранения в течение 470 суток

Доза антиокислителя, % к массе жира	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, % йода
	<i>Контроль</i>	
—	2,5	179,0
	<i>Бутилокситолуол</i>	
0,1	2,5	169,5
0,2	2,4	168,8
0,6	2,4	163,5
	<i>Дилудин</i>	
0,1	2,6	176,9
0,2	2,6	173,2
0,6	2,4	172,4
	<i>Сантохин</i>	
0,1	2,6	172,8
0,2	2,6	168,9
0,6	2,3	162,4

и 18:1). Присутствие антиокислителей сдерживает повышение степени ненасыщенности жира; в большей мере это относится к бутилокситолуолу, в меньшей — к дилудину и сантохину. При использовании бутилокситолуола четко проявляется положительное влияние повышения дозы антиокислителя, которое менее выражено у двух других антиокислителей.

Таблица 3

Изменения состава жирных кислот ветеринарного жира при длительном хранении

Кислоты	Контроль (без АО)		Антиокислитель, % к массе жира									
	исходный	после хранения	бутилокситолуол			дилудин			сантохин			
			0,1	0,2	0,6	0,1	0,2	0,6	0,1	0,2	0,6	
12:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
13:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
14:0	6,3	6,6	6,7	6,4	6,6	6,7	6,6	6,5	6,9	6,8	6,8	6,8
14:1ω5*	0,6	0,7	0,3	0,5	0,6	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3	0,3
15:0	0,7	0,8	0,8	1,0	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,7	0,5	0,5
15:1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
16:0	29,8	26,5	26,4	28,2	29,4	27,9	28,1	28,1	29,6	28,6	28,8	28,8
16:1ω7*	11,9	10,0	10,4	11,0	11,7	9,8	10,2	10,0	10,8	10,4	10,9	10,9
16:2	1,9	1,3	0,5	0,5	2,4	0,8	0,8	0,9	1,0	1,0	0,8	0,8
17:0	0,8	1,1	1,0	1,1	0,8	1,1	1,0	1,1	0,2	0,8	1,1	1,1
17:1ω8*	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
18:0	2,9	2,6	2,2	2,9	3,0	2,7	2,9	2,8	3,4	3,0	2,9	2,9
18:1ω9*	17,4	15,6	15,2	16,2	17,7	15,2	15,7	16,7	16,8	16,3	17,0	17,0
18:2ω6	1,0	1,9	1,0	2,6	1,1	1,1	1,4	1,6	1,6	2,0	2,2	2,2
18:3ω3	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,3	0,4	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3
18:4ω3	3,7	3,2	4,0	4,4	3,8	6,7	5,9	5,5	4,6	5,8	4,7	4,7
19:0	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
19:1ω9*	0,5	0,8	0,5	0,7	0,6	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
20:1ω9*	1,5	0,5	1,2	0,7	1,7	1,6	1,5	1,4	1,5	1,5	1,1	1,1
20:2ω6	0,1	0,5	0,6	0,7	<0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6	0,4	0,4
20:3ω6	0,5	0,8	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	0,4	0,4
20:4ω6	0,5	0,8	0,4	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,4	0,6	0,6
20:4ω3	1,0	0,8	0,6	1,0	1,1	1,4	1,2	1,0	0,9	0,7	0,8	0,8
20:5ω3	5,5	7,0	8,4	4,9	5,7	6,2	7,1	5,9	6,0	8,3	3,8	3,8
22:1ω11*	0,7	0,5	0,9	0,7	0,8	0,7	0,5	0,6	0,2	0,4	0,8	0,8
22:6ω3	14,8	17,1	17,6	14,6	12,1	14,8	13,8	14,2	13,0	10,8	14,3	14,3
Насыщенные	40,8	38,1	37,4	39,7	41,0	39,2	39,5	39,5	41,2	40,2	40,4	40,4
Мононенасыщенные	32,7	28,2	28,6	29,9	33,6	28,3	28,6	29,5	29,9	29,3	30,3	30,3
Полиненасыщенные	26,5	33,7	34,0	30,4	25,4	32,5	31,9	31,0	28,9	30,5	29,3	29,3

* Возможны и другие изомеры.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования изменений ветеринарного жира во время его хранения при 10°C в присутствии разных доз бутилокситолуола (БОТ), дилудина и сантохина (этоксиквина) установлена эффективность и целесообразность использования антиокислителей для торможения окисления жира и стабилизации витамина А.

2. Выявлена более высокая эффективность БОТ по сравнению с дилудином и сантохином, занимающим промежуточное положение между первыми двумя антиокислителями. Показано, что действие анти-

окислителя усиливается с повышением их концентрации в испытанных пределах (0,1—0,6 к массе жира) и в наибольшей степени выражено у БОТ, в наименьшей — у дилудина.

В соответствии с этим для испытаний в производственных условиях следует рекомендовать БОТ в концентрации 0,2%, которая по существующим нормативам для комбикормов вполне допустима.

3. В связи с тем, что по литературным данным активность сантохина в ряде случаев превосходит БОТ, необходимыми дополнительными исследованиями с использованием доброкачественного сантохина отечественного производства для окончательного суждения о сравнительной эффективности БОТ и сантохина применительно к ветеринарному жиру.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Берчфилд Г., Сторре Э. Газовая хроматография в биохимии М., «Мир», 1964, 619 с.

Курко В. И. Газохроматографический анализ пищевых продуктов. «Пищевая промышленность», 1965, 236 с.

Любавина Л. А. Объективный метод определения степени окисления жира соленой сельди. «Рыбное хозяйство», 1964, № 5, с. 51—53.

Ржавская Ф. М. Газо-жидкостная хроматография жирных кислот. ОНТИ ВНИРО, 1970, 62 с.

Ржавская Ф. М., Дубровская Т. А., Макарова А. М. Полярные фазы в газожидкостной хроматографии жирных кислот морских организмов. ОНТИ ВНИРО, 1972, 38 с.

Ржавская Ф. М., Макарова А. М. Влияние неомыляемых веществ липидов печени трески и усатых китов на разделение смеси метиловых эфиров жирных кислот методом газо-жидкостной хроматографии. Труды ВНИРО, 1974, т. 95, с. 120—124.

Ржавская Ф. М. Жиры рыб и морских млекопитающих. «Пищевая промышленность», 1976, 470 с.

Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Соловьева Э. К., Соловьева И. К. К вопросу определения альдегидов в растительных маслах. Труды ВНИИЖ, 1961, вып. 2, с. 138—153.

Руководство по газовой хроматографии. Под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1969, 503 с.

Руководство по методам исследования, техникохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности, т. I, кн. I, Л., 1967, с. 1002—1004.

Ackman, R. G. Structural correlation of unsaturated fatty acid esters through graphical comparison of gas-liquid chromatographic retention times on polyester substrates.—J. Am. Oil Chem. Soc., 1963, v. 40, No. 10, p. 558—564.

Ackman, R. G. and Burgher R. D. Cod liver oil fatty acids as secondary reference standards in the GLC of polyunsaturated fatty acids of animal origin; analysis of a dermal oil of the Atlantic leatherback turtle. J. Am. Oil Chem. Soc., 1965, v. 42, No. 1, p. 38—42.

Holm, W. K. Ekbohm, G. Wode. Determination of the extent of oxidation of fats. J. Am. Oil Chem. Soc., 1957, v. 34, No. 12, p. 606—609.

Reports of the Subcommittee in oxirane oxygen. J. Am. Oil Chem. Soc., 1957, v. 34, No. 9, p. 476—477.

THE USE OF ANTIOXIDANTS FOR STABILIZATION OF VETERINARY OIL

Rzhavskaya F. M., Menyayeva T. M., Skupova I. P., Golovchenko V. N.,

Zametalina L. G.

Summary

The investigation of changes in veterinary oil during the storage at the temperature of 10°C with addition of various doses of antioxidants, e. g. BHT (2,6-di-tertiary-butylparacresol), Diludin (2,6-dimethyl-3,5 dicarbethoxy-1,4-dihydropyridine) and Santonquin (6-ethyl-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline) have shown that the antioxidants involved are very effective and may be used to retard oxidation of oil and to preserve the activity of vitamin A.

It is recommended that BHT in the concentration of 0.2% to the weight of oil should be tested under processing conditions so far as such a concentration is permissible for combined feeds.