

X  
ТИХООКЕАНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА И ОКЕАНОГРАФИИ (ТИНРО)

На правах рукописи

АЛЕКСЕЕВА Т.И.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ СЫРЬЯ И УСЛОВИЙ ГИДРОЛИЗА  
НА ВЫХОД ВИТАМИНА А И ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ В ХРАНЕНИИ  
(специальность № 365 - технология рыбных продуктов)

Автореферат  
диссертации на соискание  
ученой степени кандидата  
технических наук

Владивосток  
1970

ТИХООКЕАНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА И ОКЕАНОГРАФИИ (ТИНРО)

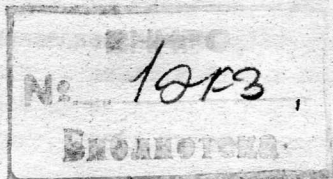
664.95  
А 44

На правах рукописи

АЛЕКСЕЕВА Т.И.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ СЫРЬЯ И УСЛОВИЙ ГИДРОЛИЗА  
НА ВЫХОД ВИТАМИНА А И ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ В ХРАНЕНИИ  
(специальность № 365 - технология рыбных продуктов)

Автореферат  
диссертации на соискание  
ученой степени кандидата  
технических наук



Владивосток  
1970



## В В Е Д Е Н И Е

В Советском Союзе потребность в витамине А для лечебно-профилактических целей, витаминизации продуктов питания, а также для животноводства весьма значительна.

Развитие промышленного синтеза витамина А не уменьшает спроса на природный витамин А, полученный из печени и внутренностей различных видов рыб и печени морских млекопитающих.

Извлечение природного витамина А из сырья можно осуществлять различными методами (экстракционный, щелочной гидролиз, вытапливание под вакуумом и др.). Однако не все предложенные методы обеспечивают достаточно полное извлечение витамина А из сырья.

Метод мягкого щелочного гидролиза, разработанный Л.Л.Лагуновым, Д.И.Букиным и группой сотрудников и освоенный в нашей стране рыбной промышленностью в 1947 г., оказался универсальным, он позволил перерабатывать печень и внутренности различных видов рыб и печень морских млекопитающих. Использование данного метода резко увеличило выход витамина А по сравнению с другими способами. Очень важно, что по методу щелочного гидролиза витамин А получается в эфирной форме, причем сохраняются естественные антиокислители, вследствие чего полученный витамин А устойчив при хранении (Лагунов, 1951).

В период, когда разрабатывалась технология щелочного гидролиза, сырьем для производства витамина А была в основном печень китов и трески. В настоящее время видовой состав сырья значительно расширился (печень хека, акул, тунцов, красного окуня, минтая и др.), к тому же для сохранения сырья стали применять более разнообразные способы консервирования (замораживание при низких температурах, пастеризация и др.). С появлением новых видов сырья на дальневосточных витаминных предприятиях наблюдаются случаи, когда при производственных

гидролизах выход витамина А снижается до 30-40%. Было установлено, что это вызывается несоответствием режимов гидролиза, предусмотренных в технологической инструкции для этих видов сырья. Известно также, что за последние три-четыре года в промышленной практике наблюдались случаи резкого снижения содержания витамина А во время его транспортировки и хранения.

В 1968 г. из общей массы продукции, выработанной приморскими рыбокомбинатами ("Путятин", им. Надибаидзе и им. Исаенко) и направленной только на Мосрыбокомбинат, потери витамина А составили 100 млрд. и.е. Этим и объясняется тот интерес, который проявляется в настоящее время как научно-исследовательским институтом (ТИНРО), так и рыбообрабатывающими предприятиями, имеющими витаминные цехи, к работам, связанным с определением оптимальных режимов гидролиза для различных видов сырья и разработкой мер для предохранения витамина А от разрушения.

При анализе известных в специальной литературе работ (Лаговская, Переплетчик, Лагунов, Новикова, Егорова, Гавриленко и др.) выяснено, что многочисленные исследования были проведены по изучению изменений концентрации витамина А в зависимости от условий хранения, однако они не касались химической сущности процесса разрушения витамина А. Работ по уточнению технологии получения витамина А методом мягкого щелочного гидролиза пока очень мало.

В 1952 г. Ю.С. Давыдова и М.Н. Румянцева провели исследования по уточнению режимов щелочного гидролиза печени и внутренностей различных видов рыб с целью увеличения выхода витамина А в пределах 80%. В 1968 г. Г.В. Крутченским предложено для гидролиза китовой печени добавлять 5-6% соли к гидролизуемой массе, что обеспечивает увеличение выхода витамина А не менее чем на 30% сверх существующих норм.

Все это предопределило целесообразность проведения настоящего исследования, основными задачами которого являются:

1. Уточнение технологических режимов получения витамина А из рыбного витаминного сырья мягким щелочным гидролизом.
2. Установление причин, вызывающих разрушение витамина А в период хранения и транспортировки жиров.

В процессе работы было проведено 270 опытных гидролизом в производственных условиях, исследовано 219 образцов витаминного сырья на содержание витамина А, жира, влаги и минеральных веществ, 603 образца жира на содержание витамина А в нем, 393 образца жира для определения кислотных чисел, чисел перекиси и содержания токоферолов.

Диссертация изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 26 таблиц и 20 страниц приложений; состоит из двух глав, введения, выводов и заключения; использованная литература включает 122 наименования, из них 99 отечественных и 23 иностранных.

Полученные нами экспериментальные данные и результаты их анализа изложены во второй главе диссертации. В этой же главе дается описание методов проведения анализов, а также излагается методика математической обработки результатов экспериментальных данных.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### І. УТОЧНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВИТАМИНА А МЕТОДОМ МЯГКОГО ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА

При изучении состава и свойств отдельных групп витаминного сырья было подтверждено, что печень минтая, хека и акулы относится к группе жирного сырья, и установлено, что смесь печени и внутренностей минтая, а также красного окуня — к группе среднежирного, а печень тунцов и внутренности минтая — к тощему сырью. Перечисленные выше группы сырья характеризуются достаточно высоким содержанием витамина А (от 1050 до 5500 и.е. на 1 г) и поэтому являются ценным сырьем для производства витаминизированного жира, который может быть использован как для витаминизации медицинских рыбьих жиров, так и для животноводства.

Для выяснения причин колебания концентрации витамина А в печеночных жирах (9000—22000 и.е. в 1 г) приморского минтая мы использовали материалы, которыми располагала лаборатория рыбокомбината им. Надибаидзе, а с 1964 по 1968 г. проводили собственные наблюдения за весом минтая, относительной массой печени, содержанием в ней жира и витамина А, а также содержа-

нием витамина А в печеночных жирах. Обобщая все данные, установили, что прогрессирующего снижения концентрации витамина А в I г печеночного жира приморского минтая за истекшее десятилетие (1959-1968) не наблюдалось. Снижение же концентрации витамина А в жире (до 2500 и.е. в I г), отмеченное в январе-феврале 1967 г., связано с тем, что в уловах преобладал минтай малых размеров, имевший низкую относительную массу печени и малое содержание витамина А в этой печени.

Своими исследованиями мы еще раз подтвердили прямую зависимость между массой рыбы, относительной массой печени и содержанием в ней витамина А.

При установлении оптимальных режимов гидролиза тощего, среднежирного и жирного витаминного сырья основное внимание обращалось на уточнение только тех параметров, которые или не были предусмотрены в действующей технологической инструкции, или имели величины, не соответствовавшие требованиям технологии новых видов сырья. Для опытов использовали печень тунцов, внутренности минтая, а также смесь печени и внутренностей минтая или красного морского окуня, печень хека, акул и минтая.

Результаты опытов показали, что если гидролизы печени тунцов, внутренностей минтая, а также смеси печени и внутренностей красного окуня или минтая проводить без добавления жира, то выход витамина А составит соответственно 14, 18, 25 и 45% исходного содержания витамина А в сырье. Такая значительная разница в выходах витамина А связана прежде всего с различным содержанием жира в исходном сырье. Так, среднее содержание жира в печени тунцов - 3,5%, во внутренностях минтая - 7, в смеси печени и внутренностей красного окуня - 9,5, а в печени и внутренностях минтая - 22%.

На основании опытных гидролизом установлено, что количество добавляемого жира для тощего и среднежирного сырья необходимо производить из расчета, чтобы общее количество жира, участвующего в гидролизе, составляло 30-50%.

По технологическим и экономическим показателям весьма целесообразно направлять на гидролиз смешанное минтаевое сырье (печень и пилорические придатки), а также смесь печени тунцов и акул.

Результаты гидролизом жирной печени (хека, акул, минтая)

решающим образом зависят от дозировки щелочи, так как ткань жирной печени гидролизуеться гораздо легче, чем ткань тощего сырья.

Жирная печень от различных видов рыб должна гидролизоватьься при разных концентрациях щелочи в зависимости от плотности белковых тканей, а также от величины кислотного числа печеночного жира.

По нашим данным, максимальный выход витамина А (80%) при гидролизе печени хека, акул и минтая достигается при разных дозировках щелочи (в % кристаллического  $\text{NaOH}$  к общей гидролизуемой массе), соответственно 0,3, 0,5, 0,8, причем при гидролизе печени хека необходимо производить нейтрализацию печени на холоду даже в тех случаях, когда печеночный жир имеет высокие кислотные числа (13–15 мг КОН).

Для установления оптимального гидромодуля и необходимой дозировки щелочи для жирной печени работу проводили на свежей, мороженой, пастеризованной и соленой печени минтая. Установлено, что выход витамина А снижается и при избытке, и при недостатке воды при гидролизе, причем расход воды существенно зависит от состояния печени и способа ее консервирования.

Для свежей печени минтая (белки находятся в нативном состоянии) наибольший выход витамина А (табл. I) достигается при соотношении воды и белка 10:1, для пастеризованной (белки в слабоденатурированном состоянии) – при гидромодуле 32:1, а для соленой (белки уплотнены под действием поваренной соли) – при гидромодуле 16:1.

Таблица I

ВЛИЯНИЕ ГИДРОМОДУЛЯ И ДОЗИРОВКИ ЩЕЛОЧИ НА ВЫХОД  
ВИТАМИНА А

Гидромодуль (соотноше- ние массы воды и сы- рья)	Соотношение воды и бел- ка	Масса кристаллической щелочи, %			Выход витами- на А, %
		к гидроли- зуемой массе	к массе печени	к массе белка	
1	2	3	4	5	6

Свежая печень минтая

I : 0,6	10 : 1	0,52	1,4	8,7	82
I : 1,0	6 : 1	0,70	1,4	8,6	80
I : 1,6	4,2 : 1	0,82	1,5	8,0	57



I	2	3	4	5	6
<u>Пастеризованная печень мятая</u>					
I : 0,7	9 : I	0,52	1,2	8,0	84,7
I : 1,5	3 : I	0,97	1,4	8,5	90,6
I : 1,7	3,2 : I	0,70	1,1	7,4	100,0
I : 2,6	2 : I	1,20	1,7	9,0	92,2
<u>Соленая печень мятая</u>					
I : 0,23	25 : I	0,52	2,7	15,7	48,4
I : 0,33	16 : I	0,90	3,6	20,0	53,3
I : 0,45	12 : I	0,96	3,1	17,6	43,3

При любых изменениях соотношения воды и белка необходимо корректировать дозировку щелочи, так как изменение величины гидромодуля меняет не только концентрацию щелочи в гидролизуемой массе, но и количество действующей массы щелочи, приходящееся на единицу массы белка, подлежащего гидролизу.

Мы провели серию гидролизом, изменяя дозировку щелочи при одном и том же гидромодуле. Результаты проведенных работ позволяют заключить, что количество воды и щелочи, вводимое в гидролиз, необходимо рассчитывать не по массе загружаемых в гидролизатор компонентов (как это предусмотрено в действующей инструкции), а по содержанию в печени белковых веществ, руководствуясь параметрами, данными в табл. 2.

Таблица 2

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ  
ЖИРНОЙ ПЕЧЕНИ

Жирная печень	В % к массе белка	
	воды	кристаллической щелочи
Свежая и мороженая	600-1000	8,6 - 8,7
Пастеризованная	300- 400	7,4 - 7,6
Соленая	1600-2000	17 - 20

При этом для свежей и мороженой печени нижние значения применять только для печени пониженного качества, а верхние - для свежедобытой печени; для печени, пастеризованной при тем-

пературе 70-80° С, применять нижние пределы, а для пастеризованной при 85-90°С - верхние.

Для соленой печени нижними и верхними пределами пользоваться в зависимости от меньшего и большего содержания в ней соли. При гидролизе соленой печени для увеличения выхода витамина А рекомендуется добавлять 10-12% нейтрального жира (к массе печени).

В целях увеличения выхода витамина А из сырья нами был предложен и испытан способ активизации процесса гидролиза за счет перекачки раствора со дна гидролизатора с последующим распылением его на поверхность реакционной массы в аппарате. Для осуществления этого метода производственный гидролизатор был дополнительно оборудован следующими приспособлениями:

- 1 - шестеренчатым насосом (РЗ-300), присоединяющимся к нижней части гидролизатора;
- 2 - гофрированным шлангом с металлической насадкой, соединяющим нижнюю часть гидролизатора с верхней;
- 3 - металлическим перфорированным диском, смонтированным в верхней части гидролизатора на валу механической мешалки (рис. 1).

В процессе гидролиза одновременно с работающей механической мешалкой (22 об/мин.), которая обеспечивала горизонтальное перемешивание гидролизуемой массы, включали насос для вертикальной циркуляции. Описанный метод существенно активизировал процесс гидролиза и обеспечивал значительное увеличение выхода витамина А (табл. 3).

Таблица 3

## ВЛИЯНИЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЦИРКУЛЯЦИИ НА ВЫХОД ВИТАМИНА А

Наименование сырья	Число опытов	Выход витамина А в %	
		по действующей инструкции	с применением вертикальной циркуляции
Свежая печень минтая	14	79,0 ± 1,8	88,3 ± 1,2
Смесь свежей печени минтая и внутренностей	40	68,8 ± 2,7	90,1 ± 2,5
Соленая печень минтая	12	50,1 ± 1,6	62,5 ± 2,0
Пастеризованная печень минтая	13	84,7 ± 3,0	97,6 ± 1,7
Мороженая печень хека, акул и китов	30	64,4 ± 1,4	90,3 ± 1,1

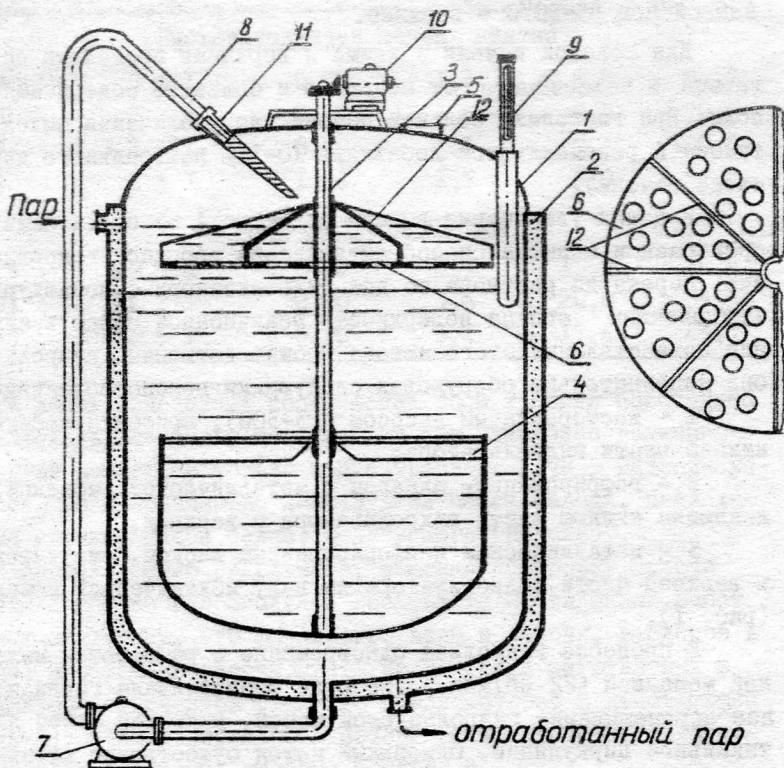


Рис. 1. Принципиальная схема гидролизатора с принудительной циркуляцией.

1 - корпус гидролизатора; 2 - паровая рубашка; 3 - вал мешалки; 4 - лопасти мешалки; 5 - люк для загрузки; 6 - металлический перфорированный диск; 7 - центробежный насос; 8 - гофрированный шланг; 9 - термометр; 10 - электромотор с редуктором; II - труба с соплом; I2 - ребра жесткости диска

Процент выхода витамина А повысился за счет наиболее равномерного распределения жира в водной фазе при вертикальной циркуляции, обеспечивающей более благоприятные условия для последующего контакта жира с витамином А, освобождающимся при растворении белковых тканей, а также за счет увеличения поверхности соприкосновения белка и щелочи.

В 1968 г. на рыбокомбинате им. Надибаидзе по предложенному методу было переработано 2080 ц печени и внутренностей минтая и получен 731 млрд. и.е., т.е. на 23% больше, чем предусмотрено нормативами.

Применяя дополнительную вертикальную циркуляцию с последующим распылением гидролизуемой массы, мы получили следующие наглядные преимущества:

- 1 - стабильный и высокий выход витамина А;
- 2 - уменьшение расхода жира для гидролиза нежирного сырья;
- 3 - сокращение расхода щелочи;
- 4 - сокращение продолжительности гидролиза;
- 5 - сведение к минимуму образования эмульсий.

#### П. УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИЧИН, ВЫЗЫВАЮЩИХ РАЗРУШЕНИЕ ВИТАМИНА А В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ЖИРОВ

В первую очередь было изучено влияние качества сырья и способов его консервирования на устойчивость витамина А при хранении жира, извлеченного из этого сырья.

В производственных условиях было получено 12 опытных партий жира из минтаевого сырья, различного по свежести и способу консервирования. Образцы приготовленных жиров находились в идентичных условиях при  $16 \pm 2^{\circ}$  в течение девяти месяцев. Периодически в процессе хранения жиров определяли содержание витамина А. Результаты исследований показали, что потери витамина А, полученного из печени, извлеченной из живой и снулой рыбы, а также из печени, хранившейся перед обработкой 18 часов, превысили потери витамина А, полученного из печени минтая, хранившейся 36 часов (рис. 2, графики б, в, г, д).

При гидролизе печени, извлеченной из живой или снулой рыбы, не обеспечивается полного выделения витамина А из натив-

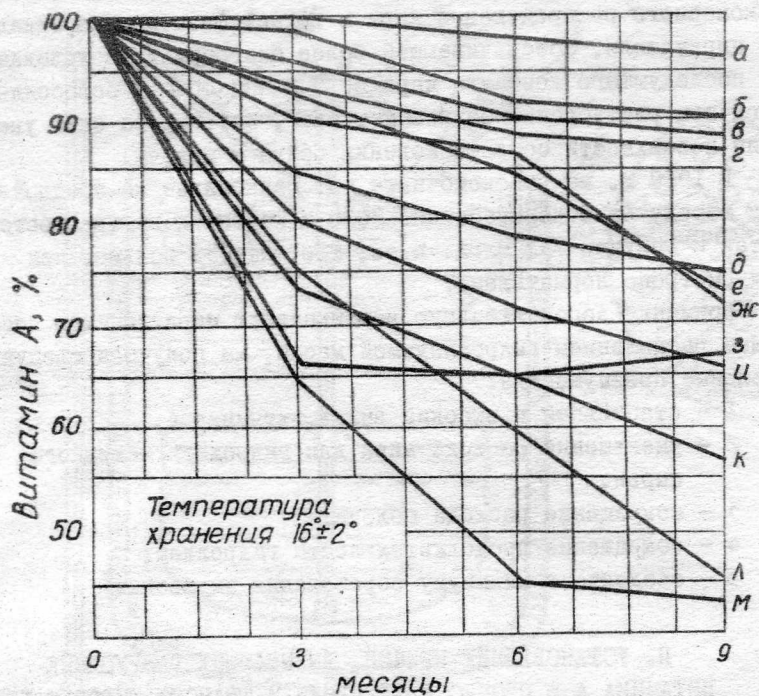


Рис. 2. Изменение содержания витамина А по времени хранения жира, извлеченного из сырья, различного по качеству и способам консервирования.

- а - пастеризованная печень минтая;
- б - сырая печень минтая, хранившаяся 36 часов;
- в - " " " " " " 18 часов;
- г - печень минтая, извлеченная из снулой рыбы;
- д - " " " " " " живой рыбы;
- е - печень и внутренности минтая, хранившиеся 36 часов;
- ж - печень и внутренности минтая, извлеченные из снулой рыбы;
- з - соленая печень минтая;
- и - печень минтая, хранившаяся 48 часов;
- к - " " " " " " 72 часа;
- л - печень и внутренности минтая, хранившиеся 72 часа;
- м - печень минтая, подвергшаяся автолизу.

ного белково-витаминного комплекса (выход витамина А составил 70%). Мы полагаем, что при переработке безусловно свежей печени в жир переходят гемопротеины, обладающие каталитической окислительной активностью. Очевидно, под воздействием гемопротеинов и происходит разрушение витамина А.

Наилучшим образом сохранился витамин А в жире, полученном из печени мятная, хранившейся 36 часов, когда кислотное число жира печени достигло 25 мг КОН. Во время хранения печени под воздействием тканевых протеолитических ферментов происходит ослабление связи между белком и витамином А, поэтому при гидролизе ферментативной печени облегчается высвобождение витамина А (выход 88%), а полученный при ее гидролизе жир уже не содержит белковой взвеси.

Значительны потери (см. рис. 2, графики и, к, м) витамина А в жирах, полученных из печени, хранившейся 48 и 72 часа, а также из печени, подвергшейся автолизу (кислотные числа жира этого сырья достигли 31,4, 37,1 и 37,1).

При длительном хранении в печени наряду с ферментативным протеолизом происходят ферментативный и гематиновый катализ. Первый происходит под воздействием липооксидазы, второй — под действием оксигемоглобина, образующегося из гемоглобина при присоединении кислорода. Очевидно, что в результате проявления пероксидирующих свойств оксигемоглобина и липооксидазы протекают окислительные процессы, сопровождающиеся инактивацией витамина А во время хранения жира.

Потери витамина А (см. рис. 2, графики е, ж, л) при хранении жира, полученного из печени и внутренностей мятная, значительно превысили потери витамина А при хранении жира, извлеченного только из печени мятная такого же качества.

Это различие в устойчивости мы объясняем тем, что в жирах, содержащихся во внутренностях, присутствует более активный комплекс липазы и липооксидазы. Поэтому целесообразно в гидролиз направлять печень и пилорические придатки, удаляя из сырья кишечник и желудок.

Наше предположение о причинах потерь витамина А убедительно подтвердилось опытами, проведенными на пастеризованной и соленой печени мятная (см. рис. 2, графики а, в). При пастеризации (70–80°) печени связь витамина А с белком ослаб-

ляется. Это благоприятствует не только полноте высвобождения витамина А (выход его достиг 89%), но и предупреждает переход в жир белковых взвесей. Если в пастеризованной печени каталитические процессы (ферментативный и гематиновый) затормаживаются, то в соленой они продолжают протекать, что в известной степени влияет на качество жира. Кроме того, в результате дегидратирующего действия поваренной соли ткани печени уплотняются, что очень затрудняет гидролиз белков, ведет к уменьшению степени извлечения витамина А (выход его не превышал 53%) и способствует образованию в жире белковых суспензий, а следовательно, и попаданию в него гемопротеинов.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что потери витамина А при хранении его в жире во многом зависят от продолжительности и условий хранения сырья, из которого получают жир.

В качестве критерия для определения допустимых сроков выдержки сырья перед гидролизом можно принять кислотное число жира витаминного сырья. Установлено, что для каждого вида сырья существует оптимальное значение кислотного числа (например, для сырой печени минтая 25, а для смеси печени и внутренностей — 34,7), при котором обеспечивается максимальный выход витамина А в процессе гидролиза, а также получение наиболее устойчивого в хранении витамина А. Этому значению кислотного числа жира соответствует состояние сырья, способствующее получению высокого и стабильного выхода витамина А за счет ферментативного протеолиза. Однако при этом пока не наблюдается ферментативного и гематинового катализом, развитие которых сопровождается глубоким окислением печеночного жира.

Для определения влияния различных условий хранения жира на устойчивость содержащегося в нем витамина А необходимо было уточнить действие некоторых факторов: температуры, интенсивности солнечного облучения, присутствия различных металлов, кислой среды, введения в жир подсолнечного масла. Для этого в производственных условиях из мороженой китовой печени были получены две партии витамина А в жире. В первой партии для экстракции витамина А применяли нейтральный жир усатых китов, а во второй — рафинированное подсолнечное масло. Для хранения (продолжительностью 6 месяцев) образцы жиров помещали в склян-

ки из коричневого стекла с притертой пробкой емкостью 50 мл. В итоге опытов установили, что разрушение витамина А в подсолнечном масле во всех вариантах хранения шло более интенсивно, чем в китовом жире. Как известно, жиры усатых китов характеризуются более высоким содержанием сильноненасыщенных жирных кислот, которые окисляются в первую очередь, отвлекая тем самым кислород от молекулы витамина А. Подсолнечное масло относится к линолево-олеиновым маслам, в жирных кислотах которых присутствует меньше двойных связей, чем в алифатической части витамина А. Поэтому при окислении в первую очередь произойдет разрыв двойных связей в молекуле витамина А.

Вновь подтверждено, что на сохранение содержания витамина А существенно влияет температурный режим хранения. Так, в жире, хранившемся при температуре  $0^{\circ}$ , содержание витамина А оставалось стабильным. При повышении температуры ( $16$  и  $37^{\circ}$ ), а также при воздействии солнечных лучей и кислорода воздуха потери витамина А за 6 месяцев хранения в китовом жире составили соответственно 25, 60, 100 и 63%, а в подсолнечном масле — 70, 80, 100 и 72%.

Опыты показали, что алюминий, сталь МЗ, нержавеющая сталь, олово, а также добавление уксусной кислоты (4% к общему весу) не катализировало процесс разрушения витамина А. Введение подсолнечного масла в китовый жир в качестве добавки (10%) никакого антиокислительного эффекта не дало.

Для установления влияния природы жира на устойчивость витамина А в нем при хранении в производственных условиях из мороженой печени усатых китов были получены три опытные партии витамина А. В качестве растворителей витамина были использованы:

китовый жир, содержащий большой процент высококонцентрированных жирных кислот (кислотное число 1,12, число перекиси 0,015, иодное число 146);

подсолнечное рафинированное масло, относящееся к группе полувывсыхающих масел (кислотное число 0,42, число перекиси 0,023, иодное число 128);

трансформаторное масло, являющееся химически нейтральным (кислотное число и число перекиси не обнаружено).

От каждой полученной партии готовились образцы, хранившие-



ся в идентичных условиях при температуре  $+16 \pm 2^{\circ}$  в течение 9 месяцев.

Итоги проведенных исследований показали, что процент витамина А в растворителе, не имеющем перекисных соединений (трансформаторное масло), снизился только на 6,7 от исходного содержания (т.е. отклонение в пределах погрешности опыта), в китовом жире — на 20, а в подсолнечном масле, содержащем незначительное количество антиоксидантов (1,2 мг% токоферолов), — 46,8.

В процессе хранения увеличение значений чисел перекиси в подсолнечном масле идет гораздо интенсивнее, чем в китовом жире, а повышение потерь витамина А находится в прямой зависимости от величины чисел перекиси.

Наши результаты подтверждают данные *Borstroma* (1965) о менее активном разрушении витамина А в жирах, содержащих сильноненасыщенные жирные кислоты.

Было изучено влияние исходных чисел перекиси жира на устойчивость витамина А в нем при хранении. Для опытов использовали китовые жиры с различными числами перекиси (0,04; 0,13; 0,278 и 0,378 в % иода); в качестве индифферентного растворителя было взято трансформаторное масло (перекисное число 0,017).

В подобранные образцы жиров вводили раствор ацетата витамина А в соевом масле, содержащем в 1 г 90000 и.е., хранили их в одинаковых условиях при температуре  $37^{\circ}$  (в термостате) в течение 6 месяцев. Через каждые 15 суток в образцах определяли содержание витамина А, числа перекиси и кислотные числа.

После полугодового хранения содержание витамина А в трансформаторном масле практически не изменилось, а в китовых жирах с исходными числами перекиси 0,04; 0,13; 0,278 и 0,378 уменьшилось соответственно на 30, 50, 62 и 100%. Во всех жирах, независимо от исходных величин чисел перекиси, произошло снижение концентрации витамина А после 60 суток хранения. В течение остального периода (4 месяца) хранения, за исключением жира с числом перекиси 0,378, разрушение витамина А шло заметно медленнее.

В китовом жире с числом перекиси 0,04 в первые два месяца хранения проявлялась отчетливо прямая зависимость между ростом чисел перекиси и потерями витамина А.

По нашим данным, числа перекиси жира во время хранения 2-3 раза достигали максимальных величин, значение которых не превышало 0,87 (в % мода).

Для установления допустимых величин исходных чисел перекиси витаминных жиров образцы жиров, подобные вышеуказанным, хранили при температуре  $16 \pm 2^{\circ}$ . Опыты наглядно подтвердили (рис. 3), что между исходной величиной числа перекиси и интенсивностью разрушения витамина А существует прямая связь. Такая же связь наблюдалась между ростом чисел перекиси и потерями витамина А до 6 месяцев хранения.

По нашим данным, при исходном числе перекиси 0,13 потери витамина А после 9 месяцев составили 20%. Следовательно, если такие потери за 9 месяцев при температуре  $16^{\circ}$  принять за норму, то величину числа перекиси в 0,13 можно принять как верхний предел для жиров, применяемых в производстве витамина А.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных и теоретических исследований представляется возможным сделать следующие выводы.

1. Основным показателем подготовленности витаминного сырья к гидролизу является кислотное число жира, содержащегося в его тканях. Кратковременное действие протеолитических ферментов на сырье способствует получению из него наиболее устойчивого витамина А.

2. Расчет количества воды и щелочи при гидролизе витаминного рыбного сырья рекомендуется производить по содержанию в сырье белковых веществ, при этом расчет количества щелочи при гидролизе жирного сырья необходимо производить в зависимости от плотности тканей печени и кислотного числа печеночного жира. Установленные коэффициенты расхода воды и щелочи для гидролиза жирной печени (свежей, мороженой, пастеризованной и соленой) следует принять за оптимальные.

3. Целесообразно проводить гидролиз тощего и среднежирного сырья с такой дозировкой жира, чтобы общее содержание его составляло 30-50%. С целью сокращения расхода жира рекомендуется проводить гидролиз смеси печени минтая и пилорических придатков, а также печени акул и тунцов.

4. Дополнительная вертикальная циркуляция гидролизуемой

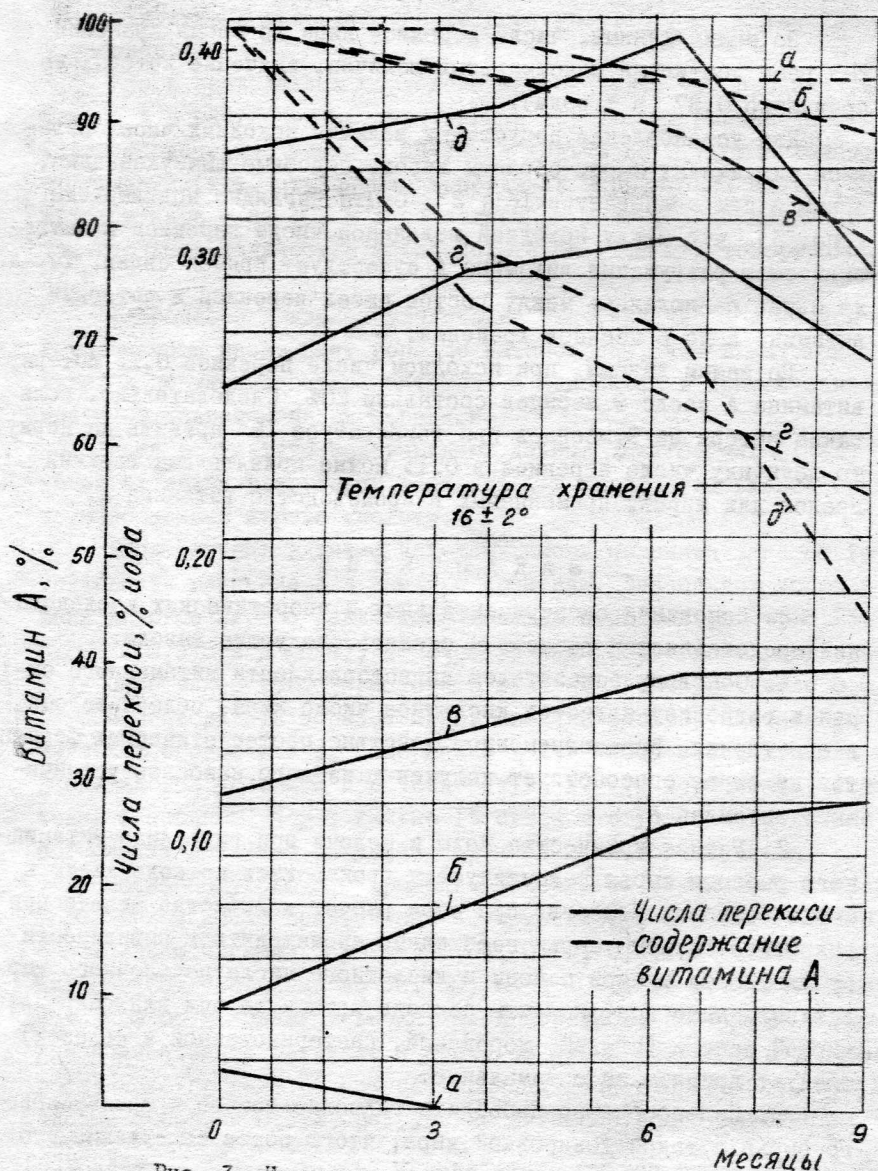


Рис. 3. Изменение чисел перекиси и витамина А в зависимости от продолжительности его хранения:  
 а - в трансформаторном масле с исходным числом перекиси 0,017,  
 б - в китовом жире с исходным числом перекиси 0,04,  
 в - " " " " " " " " 0,13,  
 г - " " " " " " " " 0,278,  
 д - " " " " " " " " 0,378

массы совместно с ее распылением позволила добиться стабильного и высокого (в пределах 90-98%) выхода витамина А.

5. Химические свойства жиров, применяемые для экстракции витамина А при гидролизе, оказывают существенное влияние на устойчивость витамина А при его хранении. Подсолнечное масло не оказывает стабилизирующего влияния на витамин А при его хранении. Процесс разрушения витамина А в жирах находится в прямой зависимости от исходных чисел перекиси жиров.

Предлагается при выработке витамина А в жире вводить показатель окислительной порчи витаминизированных жиров - числа перекиси, величина которых не должна превышать 0,13 (в % иода).

Хранение продукции витамин А в жире производить при температуре не выше 0°.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях.

1. Характеристика новых видов дальневосточного сырья для получения витамина А. ЦБТИ Дальрыбы, Владивосток, 1969.

2. Значение гидромодуля при получении витамина А мягким щелочным гидролизом. ЦБТИ Дальрыбы, Владивосток, 1969.

3. Влияние условий хранения на изменение содержания витамина А в жире. ЦБТИ Дальрыбы, Владивосток, 1969.

4. Влияние качества и способов консервирования сырья на сохранность витамина А в жире. Сб. работ по технологии рыбных продуктов. ТИПРО, вып. I, Владивосток, 1969.

5. Усовершенствование процесса получения витамина А методом мягкого щелочного гидролиза. "Рыбное хозяйство", в печати.

Отпечатано на ротационне ТИПРО. ВД 14242. Заказ 214. Тираж 160.



