

У. А. Шамиро

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЖИРОВ БЕЛУХИ

Изучение физико-химических свойств и состава жиров белухи *Delphinapterus leucas Pall* входит в серию отчетов по изучению этого млекопитающего на Дальнем Востоке. Исследование проводилось в 1929—1930 гг. техно-химическим отрядом экспедиций Центрального научного института рыбного хозяйства под руководством Г. Ф. Друккер.

Собрано много проб, характеризующих химический состав тела белухи. В результате предварительных определений констант и затем подробного изучения их на многих образцах¹ был сделан вывод о резких различиях жира из туловищного сала, головного и челюстного.

Этот вывод, а также литературные указания о применении этих жиров для особых целей (смазочный материал) требовали более подробного изучения свойств жиров и их состава. Приводимые данные являются первой частью работы. Здесь отсутствуют сведения о туловищном жире.

Результаты были доложены на съезде научно-исследовательских институтов Союзрыбы в 1931 г. и на специальном совещании при ЦНИРХ, организованном для выяснения вопроса о целесообразности принимаемой классификации жиров и их применении. Несмотря на относительно достаточные сведения о свойствах и составе головного и челюстного жиров, мы не имеем до сих пор определенных данных об их применении.

Литературные сведения, а также предварительные заключения Оргасмазки и Госмедторгпрома указывают на возможность получения ценных продуктов из челюстного и головного жиров. В отношении челюстного имеются указания Кобб'а, Батурина и др. У головного жира, по нашим данным, необходимые свойства для смазочного материала выражены резко.

Опыт гидрирования туловищного жира (ТИРХ) указывает на возможность получения высокоценного продукта.

1. КОНСТАНТЫ ЖИРОВ БЕЛУХИ

Подробное определение констант жиров белухи показало, что весьма резкие различия наблюдаются в туловищном, челюстном и головном. Околочелюстной и губной жиры имели константы переходные между первыми. Это видно из приводимых ниже анализов О. И. Шапиро.

¹ Работа О. И. Шапиро

Таблица 1

КОНСТАНТЫ ЖИРОВ БЕЛУХИ

Константы	Туловищный	Губной	Челюстной	Околочелюстной	Головной
Удельный вес	0,9252—84	0,9387	0,9435—88	0,9413	0,9413—42
Коэффициент рефракции (20°)	1,4689—4720	1,4590	1,4545—87	1,4529	1,4511—41
Иодное число	100,2—116,1	55,73	28,2—48,05	22,35	17,89—31,99
Число Рейхарта-Мейсля	16,77—35,36	108,3	89,31—121,46	144,9	134,4—162,9
Число омыления	201,8—225,4	280,9	264,6—292,7	309,4	306,4—328
Неомыляемый остаток	1,03	—	1,37	—	1,75
Кислотность	—	0,20	—	нейтральн.	—

Особенно резкое различие наблюдается в иодном числе и числе Рейхарта-Мейсля. Головной жир отличается низким иодным числом 17,9—31,9, высоким числом Рейхарта-Мейсля 134—162, а также числом омыления 306—328. Прямой противоположностью является туловищный жир. Челюстной занимает среднее положение между ними.

Литературные сведения о жирах белухи крайне ограничены. Нейтер упоминает о жире белого кита Weiss или Belugawals (*Delphinapterus leucas* Pall.), говоря, что этот жир отличается высоким содержанием летучих кислот; кроме того из него выпадают твердые триглицериды.

Тзю и м о т о делил жиры *Delphinapterus leucas* на головной и туловищный, отмечая, что их смесь остается при -16°C в полутвердом состоянии. Жир не имеет запаха, при бромировании выпадает незначительное количество бромидов, нерастворимых в эфире.

Туловищный жир, наоборот, образует смесь октобромидов состава $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Br}_8$ с содержанием Br 69,84% и $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Br}_8$.

Этот жир имеет рыбный запах и затвердевает при 0°C . Путем удаления стеарина удается получить около 30% прозрачной фракции, не застывающей при -15°C . Туловищный жир имеет 4,7% валерьяновой кислоты, 9,6% высоко-непредельных и 1,03% неомыляемых веществ. Что касается китовых жиров, которые в биологическом отношении близки к белухе, то из них получают твердые и жидкие фракции, не застывающие при низких температурах. Некоторые применяются для смазки точных механизмов, а из твердых готовят фармацевтические препараты. В твердой фракции китовых жиров имеется спермацет.

Все эти сведения давали основание предполагать о том, что и в жирах белухи *Delphinapterus leucas* можно ожидать наличия большого количества летучих кислот и спермацета. В состав последнего, как известно, входит метиловый спирт.

Исследование жиров белухи было проведено по следующей схеме: 1) отношение жиров к низкой температуре с учетом твердой и жидкой фракции; 2) изучение высыхаемости жиров по методу Ливаша; 3) исследование химического состава жиров.

2. ОТНОШЕНИЕ ЖИРОВ К НИЗКИМ ТЕМПЕРАТУРАМ

Для изучения были взяты жиры белухи, полученные из сала различных частей тела: туловища, головы, челюстей и окологлазничного сала.

Все образцы добывались вытопкой в автоклаве острым паром.

Челюстной, головной и окологлазничной жир были получены из сала чегырех белух, а туловищный—из 5 шгук.

Вытопка производилась на острове Сахалине, на промысле Люги между 24/VIII и 11/IX 1929 г.¹

Все образцы принадлежат к светлым жирам. Челюстной жир является почти бесцветным, головной чуть желтый, туловищный и околочелюстной желтоватые.

Что касается внешнего вида, то при обычной комнатной температуре (+17,0°С) образцы распределяются в следующем порядке: головной — совершенно прозрачный, околочелюстной — слегка мутный; туловищный — мутный, имеет значительный, хлопьевидный осадок твердых глицеридов; челюстной — мутный, с весьма обильным осадком — почти кристаллической формы.

Количественное определение осадков, произведенное двумя способами, дало следующие результаты. В приводимой таблице весовое содержание осадков выражено термином «твердая часть жира».

СОДЕРЖАНИЕ ТВЕРДОЙ ЧАСТИ В ТУЛОВИЩНОМ И ЧЕЛЮСТНОМ ЖИРЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ +17°С

Название жира	Фильтрование через складчатый фильтр				Фильтрование с отсасыванием при 30 мм			
	Навеска жира для опыта (в г)	Твердая часть			Навеска жира для опыта (в г)	Твердая часть		
		Абсолют. вес в г	В %/0/0	Среднее в %/0/0		Абсолют. вес в г	В %/0/0	Среднее в %/0/0
Туловищный	94	7,5335	7,9		130	0,2922	0,22	0,17
»	97,2	6,914	7,1	7,5	53	0,0611	0,11	
Челюстной	95,0	12,8897	13,5	13,5	50	3,4209	6,8	6,8

Эти данные показывают, что челюстной жир при температуре +17°С содержит больше твердой части, чем туловищный жир.

Более надежные результаты по учету фракции челюстного жира приводятся ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЛЬТРОВАНИЯ ЧЕЛЮСТНОГО ЖИРА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 17,5°С ЧЕРЕЗ СКЛАДЧАТЫЙ ФИЛЬТР

	Жидкая фракция		Полутвердая фракция ²		
	На исходн. жир	На фильтрат	На исходн. жир	На фильтрат	Всего
Жир № 1	81,3%	89,5%	7,6%	8,4%	
Жир № 2	79,1 »	87,0 »	7,3 »	8,1 »	
Отфильтровано раньше ³	80,2 9,0	88,2 —	7,4 —	8,3 —	
	89,2	—	7,4	—	96,6

¹ См. Г. Друкер и С. Гакичко — Тихоокеанская белуха как промышленное сырье.

² Под полутвердой фракцией подразумевается осадок на фильтре при обычном фильтровании, под твердой фракцией — осадок на фильтре при фильтровании с отсасыванием при 20 мм.

³ Предварительное фильтрование при 0° не нужно, оно учтено здесь, благодаря необходимости закончить опыт из-за недостатка материала.

Полутвердая фракция, отфильтрованная при $17,5^{\circ}$ с отсасыванием на воронке Бюхнера, дала выход жидкой части $64,6\%$, а твердой $34,1\%$.

В результате выход фракции к исходному жиру определяется следующими количествами:

Жидкой фракции	94,0%
Твердой »	2,5%

Общий учет имеет следующий вид:

Из 100 г	жира отфильтровано жидкой фракции при 0° (предварительно) . . .	90%
» » »	получено жидкой фракции при $17,5^{\circ}$	80,2%
» » »	» жидкой фракции при отсасывании полутвердой	4,8%
	<u>Всего жидкой фракц.</u>	<u>94,0%</u>
» » »	» твердой	2,5%
» » »	» всего жира	96,5%
	потери	3,5%
		100,0%

Следовательно, при фильтровании с отсасыванием при 20 мм и температуре $17,5^{\circ}$ С получается $94,0\%$ жидкой и $2,5\%$ твердой фракции. Добавочное охлаждение фильтрата до 0° позволяет получить еще $0,99\%$ твердой фракции, повышая ее выход к весу жира до $3,49\%$.

Практически отделение твердой фракции, повидимому, может ограничиваться одним охлаждением и фильтрованием жира при температуре 10° С.

Из наших опытов выявилась необходимость двойного фильтрования и следующий процесс работы: 1) фильтрование при температуре $17,5^{\circ}$ С, 2) охлаждение и вторичное фильтрование при температуре 3° С, 3) прессование или отсасывание твердой фракции при температуре $17,5^{\circ}$ С.

Свойства жиров при низких температурах представлены в следующем виде.

СВОЙСТВА ЖИРОВ БЕЛУХИ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ДО ТЕМПЕРАТУРЫ ТАЮЩЕГО СНЕГА

Название жира	При спокойном состоянии	При перемешивании
Туловищный	Затвердел и не выливается из пробирки	Принимает мазеподобную консистенцию, похож на густой мед
Челюстной	То же	Без изменений
Околочелюстной	Чуть помутнел, оставаясь попрежнему жидким	При $+1 + 2^{\circ}$ С начинает выливаться
Головной	Едва помутнел, оставаясь жидким	Без изменений

Таким образом в результате кратковременного охлаждения до температуры тающего снега челюстной и туловищный жиры приняли полутвердую консистенцию.

Более продолжительное (2 дня) охлаждение головного и околочелюстного жиров при температуре 0° С не изменяло его жидкой консистенции, хотя вызвало образование осадка в большем количестве, чем это было при кратковременном охлаждении. При более долгом охлаждении оба жира заметно помутнели.

Для испытания свойств при температуре -10°C туловищный и челюстной жиры были профильтрованы при температуре $+17^{\circ}\text{C}$. Головной и окологлазничной жиры испытывались в исходном виде. Полученные пробы всех жиров охлаждались до -10°C и находились при этой температуре около 6 часов.

В результате такого замораживания, жиры приняли следующий вид:

Туловищный . . .	Стал совершенно твердым.
Челюстной . . .	Стал совершенно твердым, тверже чем туловищный.
Окологлазничной .	Мутный густой.
Головной	Мутный (меньше чем окологлазничной), густой, переливается по стенкам пробирки.

Таким образом граница температур $0^{\circ} - 10^{\circ}$ является пределом для жидкого состояния туловищного и челюстного жиров, отфильтрованных при температуре $+17^{\circ}\text{C}$.

Надо отметить, что эти жиры уже при температуре 0° настолько густеют, что фильтрование их становится затруднительным или вовсе невозможным.

Окологлазничной становится густым, а головной сохраняет способность переливаться по стенкам пробирки, будучи мутным, однако, в меньшей степени, чем окологлазничной.

Фильтрование головного и окологлазничного жиров, охлажденных в пределах $-2 - 7^{\circ}\text{C}$, дало следующие количества жидкой и твердой фракции.

	Головной жир	Окологлазничной жир
Взято для опыта	145,5	174,4
Получено жидкой фракции .	131,3 = 90,2%	119,1 = 68,3%
» твердой »	12,5 = 8,8%	53,5 = 30,7%
Потери	1,7 = 1,0%	1,8 = 1,0%

Эти определения очень приближенны, потому что во время опыта не удавалось получить строго постоянной температуры. Кроме того, «твердая» фракция представляла собой смесь осадка с той жидкой частью, которая не успела профильтроваться в течение 3 суток. Жидкая фракция, будучи совершенно прозрачной при температуре -2°C , становилась мутной при -7°C , что является следствием колебаний температуры во время фильтрования.

Второй опыт фильтрования головного жира на холоду был произведен в более точных условиях. Температура фильтрования колебалась $-11 - 7,5^{\circ}\text{C}$. Жир предварительно охлаждался до -10°C в течение 2 суток. Процесс фильтрования протекал 4 суток, в результате чего за первые трое суток из взятых 615 г отфильтровалось 50,6% (316,8 г) и за четвертые сутки — около 29%. Фильтрование в последнем случае производилось через новый фильтр.

Таким образом в результате фильтрования было получено около 79% прозрачного головного жира, который не застывал и был прозрачным при 3-часовом охлаждении до -10°C .

Соотношения получились следующие:

Жидкой фракции при -10°C	-79%
Твердой ¹ » » » »	$-13,5\%$
Потери » » » »	$-7,5\%$
	100%

¹ Твердая фракция при обычной комнатной температуре ($+17^{\circ}\text{C}$) представляла совершенно прозрачный жидкий жир, похожий на исходный образец.

Результаты обоих учетов показывают, что из головного жира можно получить жидкие прозрачные фракции в пределах 80—90%. Этот выход будет тем больше, чем выше температура фильтрования, и наоборот.

Все эти данные носят ориентировочный характер и указывают только на осуществимые возможности.

Для фильтрования мы пользовались бумагой и асбестом. Между тем для подобных условий фильтрования должны быть применены другие фильтрующие среды и условия, позволяющие ускорять процесс.

Наблюдения за охлаждением жиров до температуры -20°C были проведены с двумя образцами: околочелюстным — сырцом и головным, отфильтрованным при температуре -10° . Последняя фракция была взята из предыдущего опыта, как более надежного в смысле постоянства температуры.

Для наблюдения жиры были помещены в пробирки. Через определенные промежутки времени производился осмотр проб. В результате были отмечены следующие изменения.

ИЗМЕНЕНИЯ В ЖИРАХ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ДО -20°C .

Время наблюдения	Околочелюстной сырец	Головной отфильтрованный при -10°C
Через 1 час охлаждения	Мутный. Твердый. Термометр не погружается даже при нажимании.	Жидкий совершенно прозрачный.
Через 2 часа	Т о ж е	Совершенно прозрачный. Густой. Переливается по стенкам пробирки.
» 3 »	Т о ж е	Слегка мутный, загустел настолько, что сам не переливается. При перемешивании термометром начал стекать по стенкам пробирки.
» 6 часов	Мутный. Твердый. Термометр не погружается даже при нажимании.	Мутный; термометр отлично виден. Густой настолько, что не переливается, а термометр погружается в него своею тяжестью.

Таким образом, при -20°C околочелюстной сырец застывает нацело в течение одного часа, головной жир постепенно густеет, мутнеет и в течение 6 часов охлаждения остается вязким.

В результате всех наблюдений становится очевидным, что головной и околочелюстной жиры не застывают при довольно низких температурах в течение определенного количества времени.

Головной жир способен переносить более низкие температуры замораживания, чем околочелюстной.

При понижении температуры вязкость жира возрастает настолько, что головной жир при температуре -20°C имеет вид прозрачного вазелина.

Температура застывания жира зависит от времени и температуры, при которой была получена жидкая фракция, подвергаемая замораживанию. Чем ниже температура предварительного фильтрования и больше срок охлаждения, тем дальше граница возможного замораживания жира.

Очевидно, можно получать прозрачный жир и при более низкой температуре, чем -20° , или достичь его прозрачности при более длительном охлаждении до -20° С, чем 6 часов.

Однако вязкость жира является причиной, которая не позволит получать жидкие фракции при температуре ниже -20° С.

Высыхаемость жиров

Проба Ливаша имеет ряд условностей, поэтому пришлось несколько расширить наблюдения.

В одном случае жиры хранились открытыми на воздухе и наблюдались изменения их веса. В другом случае производились наблюдения, следуя методике Ливаша. В третьем учитывались изменения веса свежесоажденного свинца, вводя поправку на его привес при расчетах веса жиров.

Хранение жиров на воздухе дало следующие результаты.

Таблица 2

ИЗМЕНЕНИЯ В ВЕСЕ ЖИРОВ БЕЛУХИ ПРИ ХРАНЕНИИ НА ВОЗДУХЕ

Температура	22,5° С	21,5°	21,5°	17° С	17,5°	17,0°
	Навеска жира (в г)	Изменения в весе (в г) через;				
		1 суток	2 суток	4 суток	6 суток	9 суток
Головной сырец	0,5182	0,0000	0,0000	-0,0003	-0,0001	-0,0003
» фильтр -10° С	0,4764	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003
Околочелюстн. сырец	0,7221	-0,0003	-0,0003	-0,0005	0,0000	-0,0003
» фильтр $3-9^{\circ}$	0,7243	0,0000	-0,0003	-0,0003	-0,0002	-0,0004
Челюстн. сырец	0,6212	0,0019	-0,0020	-0,0021	-0,0017	-0,0020
» фильтр 17° С	0,7109	0,0000	-0,0001	-0,0003	+0,0004	-0,0001
Туловищн. сырец	0,7120	+0,0002	-0,0000	0,0000	+0,0004	+0,0003
» фильтр $+0^{\circ}$	0,6389	-0,0001	-0,0002	-0,0001	+0,0001	0,0000

Эти результаты показывают, что изменения в весе жиров лежат в пределах ошибок наших наблюдений. Исключение составляет челюстной жир-сырец, требующий повторных наблюдений ¹.

Максимальное увеличение веса жиров, за исключением челюстного, составляет 0,06%. Это позволяет сделать вывод, что в пределах 9 суток хранения при температуре $+17^{\circ}$ С вес жиров практически не меняется.

Наблюдения за высыханием по методу Ливаша производились 114 суток, в результате получились следующие данные, представленные в табл. 3 (стр. 142) и графике (рис. 36). В них сведены данные по жирам в их естественном виде.

Максимальное увеличение веса для головного жира равно 1,36, а для околочелюстного — 2,7%.

¹ Повторение вызвано условиями опыта.

ИЗМЕНЕНИЯ В ВЕСЕ ЖИРОВ БЕЛУХИ

(по методу Ливаша)

Название жиров	Навески жира	Изменения в весе жира после хранения							
		1 сутки		3 суток		6 суток		8 суток	
		Абсол.	%	Абсол.	%	Абсол.	%	Абсол.	%
Головной сырец . . .	0,3392	—	+ 0,0004	0,12	+ 0,0006	0,19	+ 0,0001	—	—
» фильтр . . .	0,4533	- 0,0002	—	+ 0,0005	—	+ 0,0008	—	+ 0,0006	—
Околочел. сырец . . .	0,2786	+ 0,0003	0,11	+ 0,0007	0,25	+ 0,0011	0,39	+ 0,0008	0,28
» фильтр . . .	0,4544	- 0,0005	—	+ 0,0006	—	+ 0,0010	—	+ 0,0009	—
Челюстн. сырец . . .	0,4738	- 0,0012	0,25	- 0,0010	0,21	- 0,0007	0,14	- 0,0008	0,6
» фильтр . . .	0,3313	+ 0,0004	—	- 0,0012	0,36	+ 0,0019	0,67	+ 0,002	0,88
Туловищн. сырец . . .	0,2729	+ 0,0019	0,69	+ 0,0106	3,89	+ 0,0137	5,67	+ 0,0147	5,22
» фильтр . . .	0,3105	+ 0,0001	—	+ 0,0063	—	—	—	—	—
Контрольное подсол- нечное масло	0,3881	+ 0,0041	1,31	+ 0,0155	3,99	+ 0,0175	4,51	+ 0,0182	4,68

Продолжение

Название жиров	Изменения в весе жира после хранения											
	12 суток		15 суток		30 суток		52 суток		60 суток		114 суток	
	Абсол.	%	Абсол.	%	Абсол.	%	Абсол.	%	Абсол.	%	Абсол.	%
Голови сырец . . .	+ 0,0006	0,19	0,0010	0,32	0,0018	0,58	0,0028	0,9	0,0026	0,84	0,0042	1,36
» фильтр . . .	+ 0,0007	—	0,0013	—	0,0026	0,57	0,0027	0,56	0,0038	0,84	0,0057	1,24
Околочел. сырец . . .	+ 0,0015	0,54	0,0020	0,72	0,0037	1,33	0,0039	1,40	0,0062	2,23	0,0114	4,09
» фильтр . . .	+ 0,0014	—	0,0020	—	0,0041	,90	0,0054	1,19	0,0072	1,6	0,0125	2,75
Челюстн. сырец . . .	+ 0,0003	0,06	0,0022	0,46	0,0059	1,25	0,0072	1,52	0,0077	1,63	0,0118	2,49
» фильтр . . .	+ 0,0034	1,02	0,0037	—	0,0052	1,57	0,0062	1,87	0,0062	1,87	0,002	2,78
Туловищн. сырец . . .	+ 0,0145	5,36	0,0156	5,71	0,0185	6,8	0,0193	7,07	0,021	7,73	0,0275	10,08
» фильтр . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Контрольное подсол- нечное масло	+ 0,0192	4,95	0,0204	5,25	0,0264	6,8	0,0333	8,5	0,0345	8,9	0,0456	11,7

Туловищный имеет обратные свойства и может быть причислен к полу-высыхающим жирам. Увеличение веса на 114-е сутки равно 10,08%, что немножко меньше, чем для подсолнечного масла на то же время (11,7%).

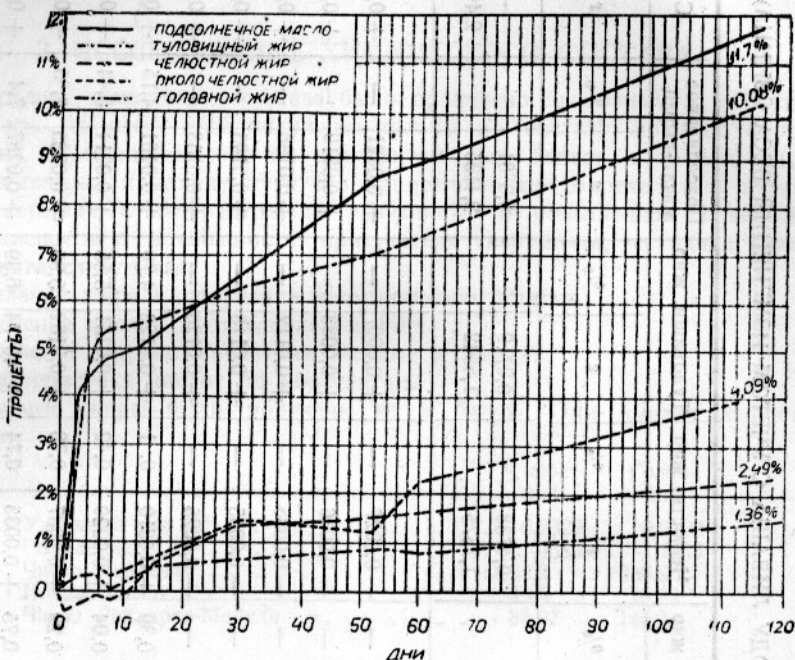


Рис. 36. Увеличение веса жиров белухи.

Сопоставление высыхаемости жиров в естественном виде с фильтрованными не дает значительных отличий между ними, за исключением околочелюстного. Увеличение веса в процентах на 114 день имеет следующий вид:

Таблица 4

	Жиры	
	В естественном виде	Фильтрованные
Головной	1,36%	1,24%
Челюстной	2,75 »	2,49 »
Околочелюстной	4,09 »	2,75 »

Дополнительные наблюдения над увеличением веса жиров, с учетом изменений в весе свинца, подтвердили характеристику жиров, данную выше. Результаты сведены в табл. 5. И здесь головной жир не изменяется, челюстной увеличился на 1,529, а околочелюстной — на 2,47% (табл. 5 на стр. 144).

Туловищный, как и в первом графике, резко отличается от остальных по привесу.

Таблица 5

ИЗМЕНЕНИЯ В ВЕСЕ ЖИРОВ БЕЛУХИ (ПО МЕТОДУ ЛИВАША С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЙ ВЕСА СВИНЦА)

	Головной жир		Околош. жир		Челюсти. жир		Туловищ. жир		Подсолнечное масл.-сырец		Свинец	
	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
Навеска жира	0,3092		0,2786		0,4738		0,2719		0,3381		—	
» свинца	0,8090		1,7487		1,7575		1,5542		2,4135		2,4651	
Измен. веса жира через 1 сут. абсол.	-0,0015		-0,0012		-0,0027		+0,0007		+0,0021		+0,0021	
» » » 2 » »	-0,0013		-0,0019		-0,0036		+0,0083		+0,0019		+0,0037	
» » » 6 » »	-0,0023		-0,0017		-0,0035		+0,0112		+0,0136		+0,0040	
» » » 8 » »	-0,0027		-0,0014		-0,0035		+0,0118		+0,0145		+0,0038	
» » » 12 » »	-0,0023		-0,0013		-0,0025		+0,0120		+0,0153		+0,0040	0,16
» » » 15 » »	-0,002	0,71	-0,0011	0,39	+0,0010	0,1	+0,0128	4,70	+0,0161	4,15	+0,0044	0,18
» » » 30 » »	-0,0021	0,68	-0,0001	0,04	+0,0020	0,42	+0,0151	5,55	+0,0211	5,44	+0,0054	0,22
» » » 52 » »	-0,0008	0,26	-0,0008	0,29	+0,0037	0,78	+0,0162	5,95	+0,0285	7,35	+0,0050	0,20
» » » 60 » »	-0,0010	0,32	+0,0021	0,75	+0,0035	0,74	+0,0174	6,39	+0,0287	7,4	+0,0058	0,24
» » » 114 » »	-0,0005	0,16	+0,0069	2,47	+0,0072	0,52	+0,0229	8,42	+0,0393	10,13	+0,0064	0,26

Следовательно, наблюдения за высыхаемостью по методу Ливаша показывают, что головной жир является невысыхающим, а туловищный относится к полувсыхающим.

Челюстной и околочелюстной находятся между двумя первыми ближе к невысыхающим.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Исследование химического состава было проведено с головным и челюстным жирами, как наименее известными не только по составу, но и по способу применения. Туловищный жир по константам был близок к жирам других морских животных и потому пути его применения предопределялись заранее.

В соответствии с литературными указаниями о повышенном содержании летучих кислот и о возможности присутствия спермацета, методика анализа была принята следующая:

- 1) Омыление жира и получение неомыляемого остатка.
- 2) Выделение кислот и отделение летучих.
- 3) Разделение жирных кислот на твердые и жидкие.
- 4) Характеристика кислот по константам.

Исследуемые жиры были получены из 9 белух. Они имели следующие константы:

	Челюст- ной	Голов- ной
Удельный вес 15°	0,9329	0,9420
Рефракция	1,4589	1,4530
Число омыления	262,2	338,9
Иодное число	43,5	26,99
Число Рейхарта-Мейсля	85,07	145,7

Неомыляемый остаток

Существует несколько способов определения неомыляемого остатка. Мы сравнивали из них три: экстрагирование неомыляемых веществ из сухих мыл помощью серного эфира, омыление водной щелочью с добавлением спирта, последующей отгонкой его и экстрагирование неомыляемых из раствора и, наконец, по методу Вилькиса (алкогольному).

В результате получились различные данные:

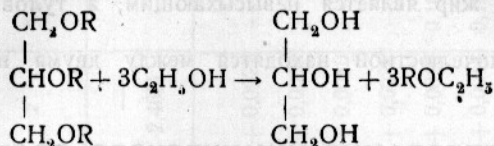
Из сухих мыл	0,45%
Экстрагирован. из водного раствора мыл	0,80%
По Вилькису	11,7%

Такое резкое увеличение для метода Вилькиса явилось ошибкой, вскоре выяснившейся. Это повышение произошло благодаря частичному образованию этиловых эфиров летучих кислот, которыми так богат головной жир белухи. Это замечание подтвердилось и в тех определениях О. И. Шапиро, которые давали отклонения от обычных количеств неомыляемых веществ. Для одной группы определений эти количества были 5,5 ; 4,77; 4,95; 6,27% и т. д., а для другой 1,75 и 1,73%.

Из литературы¹ известно, что омыление щелочью в присутствии спирта протекает быстро и до конца в том случае, если имеется достаточное количество щелочи и воды (около 35% объемных). В противном случае реакция

¹ Elsd. n. Edille Oils and Fats. Демьянов Н. Я. и Прянишников Н. Д. Жиры и масла.

разложения глицеридов проходит с частичным образованием этиловых эфиров по схеме:



В состав эфиров в нашем случае, повидимому, входят летучие кислоты. Они образуют эфиры с приятным запахом, что и наблюдалось.

Известно, что кислотный характер жирных кислот увеличивается с уменьшением молекулярного веса и степени непереносимости. Повидимому, это подтверждается и в описываемом случае. Здесь реакция образования эфиров происходила с летучими кислотами, как обладающими наиболее кислым характером и, следовательно, наиболее активными.

Эти выводы подтвердились соотношением количества неомыляемой части и летучих кислот, получаемых различными методами. В определении по Вилькису при повышенном неомыляемом остатке (11,7%) отмечается уменьшенное содержание летучих кислот (16,9%). В двух других методах количество этих кислот значительно больше (20 и 31,3%).

Окончательным доказательством наличия эфира служит разгонка «неомыляемой части» и омыление ее.

Характеристика «неомыляемой части» и фракции, отогнанной при 138° С, представлена следующими данными:

	«Неомыляемая часть»	Фракция при 138° С
Консистенция	Жидкость	то же
Запах	приятный	»
Цвет	желтоватый	бесцветный
Рефракция	1,4335 и 1,4181	1,4000
Удельный вес	0,8706	—
Число омыления	239,4	245 ¹
Иодное число	23,67	—
Темп. кипения	—	138
Количество	11,7%	26%

Отгон, кипевший при 138°, был омылен водной щелочью, а из мыл получена кислота, близкая к тем, которые в виде смеси отгонялись с паром и которые больше всего приближаются к изовалерьяновой. Это видно из следующего сопоставления рефракции и числа омыления кислот.

	Рефракция	Число омыления
Кислота из «неомыляемого остатка»	1,4052	539,6
Кислота при отгоне паром	1,4051	537

Мы не изучали подробного состава «неомыляемого остатка», однако 74% эфиров, оставшихся после отгона летучей фракции¹, кипевшей при 138° С, позволяют допускать присутствие эфиров других кислот кроме изовалерьяновой. Доказательством тому служит пересчет количества неомыляемого остатка на жир, в результате которого получается 8,7%. Это противоречит установленному ранее количеству 1,03%.

¹ Остаток после отгона этой фракции имел число омыления, равное 197,1.

В итоге ряда наблюдений над неомыляемыми веществами жиров белухи полученные данные имеют следующий вид:

КОЛИЧЕСТВА НЕОМЫЛЯЕМОГО ОСТАТКА В ЖИРАХ БЕЛУХИ

	Головиц- ный	Головной	Челюстной
а) По Вилькису	1,03% ¹	1,75%	1,37% ¹
б) Из водно-мыльного раствора	—	0,8)	0,79 %
в) Из сухих мыл	—	0,45%	—

Количества неомыляемых веществ небольшие и потому предполагать о существовании спермацета в значительных количествах не приходится.

Этот вывод для головного жира подтверждается отсутствием твердой фракции при комнатной температуре, ибо, как известно из литературных данных, спермацет находится именно в твердой части жира. Последнее не подтвердилось с челюстным жиром, так богатым твердыми глицеридами.

Для окончательного решения вопроса о присутствии спермацета в челюстном жире была выделена его твердая фракция и изучалась параллельно с образцом спермацета.

Для получения твердой фракции челюстной жир был отфильтрован; фильтрат охлаждался 3 суток при температуре тающего снега и в холодном виде фильтровался через бумажный фильтр. Остаток на фильтре окончательно отделялся от жидкой фракции путем отсасывания (20 мм) на воронке Бюхнера при температуре 17° С. В результате получилось белое полутвердое сало со своеобразным запахом.

Этот твердый осадок представлял смесь твердых глицеридов, а не спермацет. Это видно из сопоставления результатов анализа, где особого внимания заслуживает различное количество неомыляемых веществ.

КОНСТАНТЫ ТВЕРДОЙ ФРАКЦИИ ЧЕЛЮСТНОГО ЖИРА И СПЕРМАЦЕТА

	Твердая фрак- ция челюстного жира	С п е р м а ц е т	
		Исследов. образец	Из литер. источников
Температ. плавления	38—41° С ²	—	43—45° С
Число омыления	248,7	133,2	124,8—136,3
Иодное число	35,0 ³	7,0	—
Неомыляемых веществ	1,34%	51,7%	—

Летучие кислоты

Методика получения кислот была следующая. Водный раствор мыл с примесью эфира переливался в чашку и сгущался. Беря навески жира для анализа в количестве около 100 г, получалось около 2 литров раствора, который выпаривался примерно до 500 куб. см. Мыла подкислялись серной кислотой, и смесь кислот обрабатывалась паром. Отгонка прекращалась, когда собиралось около 2—3 литров дестиллята. Последний обрабатывался эфиром (500 куб. см). Эфирная вытяжка сушилась хлористым кальцием; эфир отгонялся, а кислоты исследовались после окончательной сушки в эксикаторе.

¹ Определено О. И. Шапиро.

² Та же фракция, перекристаллизованная из алкоголя и высушенная в вакууме, имела температуру плавления 49,5—50° С, число омыления 214.

³ Другой образец 34,2, а фильтрат 47,3.

Сопоставление констант смеси летучих кислот, полученных при различных способах омыления, показывает, что резкого различия в их характере не наблюдается. Это видно из следующей таблицы:

КОНСТАНТЫ СМЕСИ ЛЕТУЧИХ КИСЛОТ

	Удельный вес 20°	Коэффициент рефракции (20°)	Число омыл.	Молекулярный вес	% серебра в соли	Количество кислот в 0/0% к жиру
Головной жир						
Омыление по Вилькису (1 опыт)	0,9325	1,4047 ¹⁹	533,4	105,2	—	16,9
» с получ. сухих мыл (2 опыт)	0,9273	1,4073 ²²	490	114,5	49,8	20,0
» обычное (3 опыт)	0,9279	1,4051	537	104,5	—	31,3
Челюстной жир						
Омыление обычное	0,9459	1,4075 ¹³	516,4	108,4	—	15,9

Из трех определений в головном жире наиболее близкие данные получены в 1 и 3 опытах.

Эти смеси кислот были перегнаны, и оказалось, что 87% их отгоняется при температуре около 172°С, а константы их близки между собою и имеют следующий вид.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРЕГНАННЫХ ЛЕТУЧИХ КИСЛОТ ГОЛОВНОГО ЖИРА

	Кислота из опыта № 1	Кислот из опыта № 3	Среднее 1
Удельный вес	0,9318	0,9288°	0,9465
Число омыления	542	548,5	546
Коэффициент рефракции (20°)	—	1,4083	1,4037
Молекулярный вес	103	102	103
Температура кипения	171,5—172°С	172°	172°С
Выход	85,6%	87,3%	87%
Иодное число	—	0,0	—

Летучие кислоты имели резкий запах.

Сопоставление с константами кислот низшего разряда показывает, что выделенная кислота является изовалерьяновой, что видно из следующих данных:

	Константы выделенной кислоты	Изовалерьяновая кислота
Удельный вес 0°С	0,9465	0,947 ²
Температура кипения	172	177 ³
Число омыления	5,6	550, ⁴
Молекулярный вес	1029	102,8
Коэффициент рефракции (20°)	1,4037	1,4022

¹ Удельный вес определялся при 0°С из смеси № 1 и 3, а рефракция при 20°С, все остальные цифры среднеарифметические.

² По D. Holde при 15,4 0,931.

³ 174° по Ullmann'у и 173,7 по König'у.

Остатки кислоты (около 13%) после отгона изовалерьяновой имели число омыления 479,5, что указывает на присутствие других кислот низшего ряда, повидимому, с более высокой температурой кипения.

Перегнать летучие кислоты челюстного жира нам не удалось, но, судя по рефракции и числу омыления, можно заключить, что большая часть летучих кислот челюстного жира также относится к изовалерьяновой кислоте. Это видно из предыдущей таблички, где наибольшее совпадение наблюдается в удельном весе (0,9459 для челюстного и 0,9465 для головного); числа омыления (516,4 и 533 в пробе по методу Вилькиса) также относительно близки.

Как видно из всех данных, количество летучих кислот в головном жире больше (31,3%), чем в челюстном. Число Рейххарта-Мейсля, характеризующее количество летучих кислот для околочелюстного жира, находится между челюстным и головным.

Сопоставляя эти данные с отношением жиров к низким температурам, можно видеть прямую зависимость между количеством летучих кислот и застыванием жиров. Летучие кислоты в большей своей части относятся к изовалерьяновой кислоте, которая отличается низкой температурой застывания — 51°С. Поэтому температура застывания жиров тем ниже, чем больше изовалерьяновой кислоты в виде глицерила имеется в жире. Это и подтверждается результатами анализа.

Нелетучие кислоты

Эта группа кислот состоит из нерастворимых в воде и растворимых. Для разделения их смесь кислот, обработанная паром, в горячем виде, переносилась в делительную воронку. Кислоты, нерастворимые в воде, отмывались горячей водой от растворимых и, главным образом, от серной кислоты, служившей для подкисления нелетучих кислот, растворимых в воде. Получилось около 1%, что можно объяснить недостатками метода.

Эти нелетучие кислоты имели:

Число омыления 416
 Коэффициент рефракции (20°) 1,4238
 Иодное число 13,6

Нерастворимые в воде имели следующие константы:

КОНСТАНТЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ

	Температура плавления	Число омыления	Иодное число	Молек. вес	Бромиды нераствор. в эфире	Твердых к-сл. по Твитчелю	Количество
Омыление по мет. Вилькиса (1 опыт)	30°	236	28 0	237	не опр	36,0 ¹	63,7
Омыление с получ. сухих мыл (2 опыт)	39—42	231	33,9	243	1%	45,2 ²	50,7
» обычное (3 опыт)	29—26	240,3	28,6	234	неопр.	32,3 ³	55,8
д/челюстного жира	—	208	54,2	269	неопр.	44,9	79,1 ⁴

¹ В другом определении 22,9% (?)

² и 42% из большого количества

³ 20,5% (?)

⁴ в другом случае 77,9.

КОНСТАНТЫ ТВЕРДЫХ КИСЛОТ

	Темп. плавления	Число омыл.	Иодное число	Молек. вес	Количество	
					к жиру	к нераствор. кислот
Головной жир 1 опыт	58,5—43	245	1,09	228	22,9	36,0
» » 2 а)	—	2 6	—	238	22,6	45,2
» » б)	37—38	226	6,09	—	21,0	42
» » 3 а)	38—43	240	1,07	232	—	20 5
» » б)	39—44	238	0,68	235	18,0	32,3
Челюстной жир	38—39	219	13,5	256	35,5	44,9

Твердые кислоты имеют довольно близкую температуру плавления. Число омыления для 1-го и 3-го образца головного жира, а частично и для 2-го также близки. Сопоставление этих данных с теоретическими для чистых кислот показывает, что в состав этой смеси могут входить миристиновая и пальмитиновая кислоты, а также и другие. Константы этих кислот имеют следующий вид:

Число омыления миристиновой кислоты — 228, а пальмитиновой — 256.

Температура плавления миристиновой кислоты — 53,8°, а пальмитиновой — 62,6°.

Непредельные кислоты, выделенные из свинцовых солей, относятся к низшему ряду.

КОНСТАНТЫ ЖИДКИХ КИСЛОТ ГОЛОВНОГО И ЧЕЛЮСТНОГО ЖИРОВ

	Удельный вес	Коэффициент рефракции (20°)	Иодное число	Число омыления	Молекулярный вес	Колич. кисл. в %/о/о	
						к весу кисл.	к жиру
Головной жир (2 опыт)	—	1,4527	56,9	218	257	46,1	23,26
» » (3 опыт)	0,9241	1,4580	58,2	207	270	52	29,9
Челюстной жир	0,9274°	1,4623	53,3	207	270	59,7	39,6
Олеиновая кисл. (по теории)	0,895 $\frac{17}{4}$	1,4532	90,3	199,1	281	—	—

Совершенно очевидно, что жидкие кислоты головного и челюстного жиров относятся к кислотам ряда олеиновой. А непредельные кислоты челюстного жира являются почти чистой олеиновой кислотой.

Кислот высшей непредельности нет, что подтверждается иодным числом исходного жира и отсутствием нерастворимых в эфире бромидов.

Определение количества глицерина, произведенное путем экстрагирования сухих мыл помощью ацетона, дало следующий выход из 100 г жира:

для головного жира 13,7 %
» челюстного » 8,6 %

Общая характеристика состава жиров представлена следующей сводной таблицей.

ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОТ ЖИРОВ БЕЛУХИ

Удельный вес	Коэффициент рефракции (20°)	Температура плавления	Температура кипения	Молекулярное число	Число омыления	Молекулярный вес
Легучие (смесь)						
а) Головной жир	1,4073—325	Жидк.	—	—	490—537	101—111
б) Челюстной жир	0,9459	»	—	—	516	108
» изовалериановая голова жира	0,9465	—	172°	—	546	102,9
Нерастворимые в воде:						
а) Головной жир	—	29—42°	—	28,0—33,9	231—241	234—243
б) Челюстной жир	—	—	—	51,2	208	269
Твердые кислоты:						
а) Голозной жир	—	37—41°	—	0,68—6,09	226—215	248—228
б) Челюстной жир	—	38—3,0°	—	13,5	219	256
Жидкие кислоты:						
а) Головной жир	0,9211	Жидк	—	53,3—58,2	207—218	270—257
б) Челюстной жир	0,9274	»	—	90,3	207	270

Сводные данные о выходе кислот и глицерина из жиров белухи имеют следующий вид:

	Головной жир	Челюстной жир
Летучих кислот	31,3%	15,9%
Нерастворимых в воде	55,8%	79,1%
Глицерина	13,7%	8,6%
Неомыляемой части	0,8%	0,8%
Твердых кислот:		
а) к весу жира	22,6—21,0%	35,5%
б) к » жирн. кислот	45,2—42%	44,9%
Жидких кислот		
а) к весу жира	26—29,9	39,5
б) » жирных кислот	52—59,7	50,1

Эти сравнительно грубые данные показывают, что головной жир имеет больше летучих кислот и глицерина, чем челюстной.

Процентный состав кислот по отношению к их весу примерно равнозначен. Замечается повышенное содержание твердых кислот для челюстного жира. Это объясняется повышенным количеством кислот, нерастворимых в воде.

Как видно из приведенных ранее данных, жидкие кислоты челюстного жира удалось выделить с более высоким иодным числом, чем для головного. Повидимому, эти кислоты обладают и большей неопределенностью.

Количественный учет состава кислот во многом оставляет желать лучшего. Более подробные данные можно будет иметь после окончания следующего раздела работ, т. е. разделения кислот по их метиловым эфирам.

Выводы

Жиры белухи различаются между собою как по свойствам, так и составу.

Туловищный, судя по константам, приближается к жирам из сала других морских животных. При 0° он настолько застывает, что фильтрование его становится затруднительным. Способы его применения известны. Его потребитель — мыловаренная и кожевенная промышленность. По опытам ТИРХ, из хорошего сорта жира можно получить хорошие гидрированные продукты. Жир принадлежит к группе полувывсыхающих.

Головной жир отличается низкой температурой застывания, которая позволяет выделять фракции, не застывающие при —20°С в течение 6 часов. При охлаждении вязкость значительно возрастает. Замораживание до —5°С вызывает образование хлопьевидного аморфного осадка.

Высыхаемость жира незначительна. На 114 сутки жир увеличивается в весе на 1,86%, в то время как туловищный — на 10,8%. Это свойство, а также и другие (вязкость 6,52 при 20°, темп. вспышки¹ 245°) отвечают требованиям, предъявляемым к смазочным материалам. Доктор Kobb² указывает, что из жиров белухи *Delphinapterus leucas* «челюстной (jawbone) является непревзойденным по качеству смазочным средством для карманных и стенных часов, барометров и прочих точных механизмов. Благодаря этому свойству жир высоко ценится в продаже». Эта ценность для головного жира должна быть еще выше, так как и высыхаемость и константы, характеризующие жир как смазочное средство, выражены резче, чем у челюстного.

¹ По определению лаборатории Нефтяного института.

² Canning of Fishery Products, 1919.

При расщеплении из жира можно получить: 31,3% летучих кислот, состоящих на 87% из изовалерьяновой, 55,8% нерастворимых в воде с иодным числом 28,6 и температурой плавления около 30°. Из этих кислот можно добыть около 44,5% твердых с температурой плавления 40° и около 38% кислот олеинового ряда с иодным числом 53,3.

Выход глицерина (14,7%) выше, чем у других жиров. Это объясняется содержанием большого количества кислот с низким молекулярным весом.

В итоге продукты расщепления жира представляют ценное сырье для химической промышленности.

Изовалерьяновья кислота может иметь особое применение в химической промышленности. Госмедторгпром рассматривает ее как сырье для добычи бромурала и валидола (снотворные вещества).

Нерастворимые в воде жирные кислоты могут потребляться в мыловаренной промышленности.

Челюстной жир отличается высокой температурой застывания и имеет большое количество твердой фракции—4—7%. Последняя, имея температуру плавления 38—41°C, иодное число 35,0, может найти применение в приготовлении масел, высшего сорта мыл и др. Жидкая фракция приближается к головному жиру и, повидимому, может применяться как смазочный материал, на что Cobb указывает, или расщепляться¹.

Применение жира для мыловарения, повидимому, также возможно. Наиболее удобной температурой для разделения твердой и жидкой фракции является +10°C. Фильтрация при этой температуре может быть значительно ускорена, если часть твердой фракции будет отделена при температуре +18°C. Из жира можно получить около 16% летучих кислот, 79% нерастворимых в воде, 9% глицерина, 1% неомыляемых веществ.

Околочелюстной—по своим свойствам приближается к головному. Несколько менее устойчив к низким температурам. Его высыхаемость чуть выше, чем у головного и потому заботиться о специальном выделении его вряд ли будет целесообразно.

Сопоставляя все данные, можно отметить, что среди жиров белухи наиболее пригодным и ценным для смазки механизмов является не челюстной жир, а головной.

ZUSAMMENFASSUNG

Die verschiedenen im Körper des Weisswals enthaltenen Trane unterscheiden sich voneinander durch einige Eigenschaften und ihre chemische Zusammensetzung.

Der Körpertran steht seinen Konstanten nach den Tranen anderer Meerestiere nahe. Bei 0° ist er schwer zu filtrieren. Er gehört zu den halbtrocknenden Tranen.

Der Stirntran erstarrt bei niedriger Temperatur und es ist möglich eine Fraktion zu erhalten, welche bei -20°C im Laufe von 6 Stunden nicht erstarrt. Beim

¹ О применении челюстного жира для смазки имеются указания в работе Батурина «Промысел китообразных и ластоногих ДВК», который пишет: «дельфин дает особое ценное челюстное масло, которое добывается из челюстных костей зверя и отстаивается в течение целого года, а то и двух. Это масло не изменяет своей консистенции при переменах температуры, не замерзает и не густеет от времени, оно применяется для смазки часовых механизмов, для пишущих и других машин». — Производительные силы Дальнего Востока, вып. IV, 1927 г., стр. 318.

Примечание редактора. К имеющимся в литературе данным о свойствах челюстного жира белухи нужно отнестись осторожно, так как нет указаний, какая именно часть жировой ткани носит это название.

Kühlen wächst die Viskosität des Trans bedeutend an. Beim Kühlen bis zu 5°C flockt ein amorpher Niederschlag aus. Der Tran trocknet wenig. Nach 114 Tagen vergrößert sich sein Gewicht um 1,36%, während der Körpertran einen Gewichtszuwachs von 10,8% aufweist. Diese Eigenschaften wie auch einige andere (z. B. seine Viskosität 6,52, 2,00 und Flammungspunkt 2450) machen ihn als Schmieröl geeignet.

Beim Zersetzen des Trans erhält man 31,3% flüchtiger Säuren, welche zu 87% aus Isovaleriansäure bestehen, 55,8% in Wasser unlöslicher Säuren mit der Jodzahl 28,6 und einer Schmelztemperatur von etwa 30°. Aus letzteren könne, etwa 44,5% geättigter Säuren mit einer Schmelztemperatur von 40% und etwa 33% der Oelsäure mit der Jodzahl 53,3 erhalten werden. Glycerin wird mehr (14,7%) als bei den anderen Tranen erhalten, infolge einer grösseren Menge niedrigmolekularer Säuren.

Die Unterkiefertran erstarrt schon bei höherer Temperatur und enthält bis zu 4—7% Fettsäure mit einem Schmelzpunkt von 33—41°C. und einer Jodzahl 35,0.

ZUSAMMENFASSUNG

Die verschiedenen im Körper des Weiswangs enthaltenen Trans untersuchen sich voneinander durch folgende Eigenschaften und ihre chemische Zusammensetzung. Der Körpertran stellt einen Körpertran dar, welcher zu den halbfestesten nahe bei 0° ist er schwer zu flüssigen. Er gehört zu den halbfestesten Körpertransen, die bei 0° flüssig sind. Die Schmelztemperatur ist im Vergleich mit anderen Körpertransen bei 30°C. Die Viskosität bei 20°C. beträgt 6,52. Der Körpertran enthält 31,3% flüchtige Säuren, welche zu 87% aus Isovaleriansäure bestehen, 55,8% in Wasser unlöslicher Säuren mit der Jodzahl 28,6 und einer Schmelztemperatur von etwa 30°. Aus letzteren könne, etwa 44,5% geättigter Säuren mit einer Schmelztemperatur von 40% und etwa 33% der Oelsäure mit der Jodzahl 53,3 erhalten werden. Glycerin wird mehr (14,7%) als bei den anderen Tranen erhalten, infolge einer grösseren Menge niedrigmolekularer Säuren. Die Unterkiefertran erstarrt schon bei höherer Temperatur und enthält bis zu 4—7% Fettsäure mit einem Schmelzpunkt von 33—41°C. und einer Jodzahl 35,0.