

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ВИТАМИНА А В ЖИРЕ ПРИ ХРАНЕНИИ

Кандидат технических наук Р. Р. Переплетчик
и мл. научный сотрудник Е. И. Новикова

Лаборатория витаминов ВНИРО

Введение

Изучение действия некоторых факторов на относительную сохранность витамина А имеет большое практическое значение для хранения рыбьего жира в промышленности и в торговой сети. Хранение жиров при доступе воздуха делает их прогорклыми. Полностью предотвратить самоокисление жиров, очевидно, невозможно, но удлинение индукционного периода в жире является первостепенной задачей. Индукционный период характеризуется незаметными изменениями жира, что отмечается весьма незначительным ростом продуктов окисления жира (свободных кислот, перекисей и т. д.). Удлинение индукционного периода зависит от условий хранения жира (температуры хранения, интенсивности освещения), а также от свойств жира (степень непредельности жира, наличие в жире естественных антиокислителей). В конце индукционного периода жир окисляется более интенсивно, что приводит к накоплению перекисей, свободных жирных кислот, альдегидов, оксикислот и других продуктов окисления.

Продукты распада жира оказывают разрушающее действие на витамин А, находящийся в жире.

Изучить влияние отдельных факторов, оказывающих влияние на сохранность витамина А, является задачей настоящей работы.

Постановка опытов

Нами были изучены следующие факторы, оказывающие влияние на сохранность витамина А в жире при хранении его: различная температура хранения, интенсивность освещения, цвет стекла тары, в которой хранится жир, различная кислотность жира, различная концентрация витамина А в жире, действие антиокислителей (витамина Е, токоферола), различные способы получения жира.

Хранение жиров проводилось при температуре 25, 15, 10 и 2°, на рассеянном свете и в темноте в таре бесцветного, коричневого и зеленого стекла.

Для решения вопроса о зависимости сохранности витамина А от кислотности жира были поставлены следующие опыты.

Из акульего и трескового жира были выделены свободные жирные кислоты, которые добавляли к жирам, подвергавшимся хранению, для создания определенной кислотности. В качестве контроля были взяты

жиры без дополнительной добавки жирных кислот. К тресковому жиру, кислотность которого была 3,3, добавляли свободные жирные кислоты, выделенные из трескового жира, до кислотного числа, равного 6,3 и 23. Для акульего жира, полученного методом мягкого щелочного гидролиза, таким же путем было увеличено кислотное число до 4 и 7, для акульего жира, полученного методом прессования, до 8,2 и 18.

Так же изучался вопрос о зависимости сохранности витамина А в процессе хранения, от начальной А-витаминной активности жира. Для этого к тресковому жиру, содержащему 550 инт. ед. витамина А в 1 г, был добавлен концентрат витамина А.

Таким образом был получен тресковый жир с активностью в 1500, 5000 и 10 000 инт. ед. в 1 г и акулий жир 6750 инт. ед. в 1 г.

В качестве антиокислителей жира и витамина А были испытаны токоферол в количествах 0,01, 0,05 и 0,1% к весу жира. Хранение проводилось в термостате при температуре 35° в течение 200 часов. Действие α -токоферола с добавкой аскорбиновой кислоты проверялось при температуре 10 и 25°, в отсутствие света, в склянках коричневого и бесцветного стекла. Проведены также опыты по хранению рыбьего жира с добавкой к ним растительных масел: хлопкового, соевого и кукурузного в количестве 1 и 5%, которые, по литературным данным, содержат витамин Е, являющийся антиокислителем жиров. И, наконец, были поставлены опыты по сравнительной сохранности витамина А в рыбьих жирах, полученных различными способами: вытопкой, методом мягкого щелочного гидролиза и методом холодного прессования печени.

Все опыты по хранению проводились на тресковом витаминизированном жире, акульем жире, полученным методом мягкого щелочного гидролиза (Мосрыбокомбинат), акульем жире, полученным из печени холодным прессованием.

Таблица 1

Характеристика жиров, взятых для опытного хранения

Жир	Химическая характеристика						
	активность витамина А (в инт. ед.)	кислот- ность	перекиси (в %) иода	иодное число по Гюбле	неомыляе- мые (в %)	окислито- ты по Фа- риону	рефракция
Тресковый витаминизированный (получен вытопкой на траулере)	550	3,3	0,04	133,5	0,94	нет	1,4735
Акулий — (получен методом мягкого щелочного гидролиза)	2120	1,3	0,03	121,5	16,7	0,1	1,4710
Акулий (получен прессованием)	1000	0,6	0,04	122,6	11,6	нет	1,4720

Физические свойства. Тресковый витаминизированный жир светложелтого цвета, прозрачный, запах обычный. Акулий жир желтого цвета, прозрачный, запах обычный, с наличием запаха мыла. Последнее обстоятельство заставило нас проделать качественную реакцию на присутствие в жире мыла, которая оказалась положительной.

Присутствие мыла в жире указывает на плохую отмывку его после гидролиза.

Акулий жир, полученный прессованием печени, имел желтый цвет, нормальный запах, хорошую прозрачность.

Жиры были поставлены на хранение в склянках емкостью 50 мл, бесцветного и коричневого стекла с завинчивающимися крышками. Такие склянки обычно применяют для расфасовки витаминных препаратов.

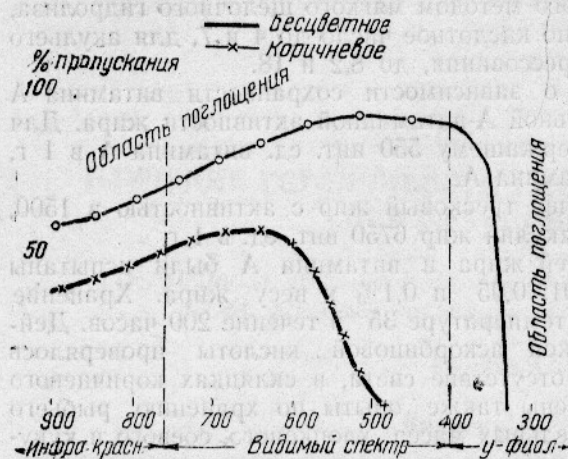


Рис. 1. Степень пропускания лучей света бесцветным и коричневым стеклом.

На графике № 1 приведены кривые пропускания стекла бесцветных и коричневых склянок, употребляемых нами в опытах.

Одновременно с опытами по хранению жира в мелкой таре были также поставлены опыты по хранению жира в пятилитровых склянках бесцветного, зеленого и коричневого стекла.

Условия опытного хранения рыбных жиров приведены в табл. 2.

Условия опытного хранения

Таблица 2

Жир	Тара	Температура (в °С)	Условия хранения
Тресковый витаминизированный (получен вытопкой на траулере)	Склянки емкостью 50 мл, бесцветного и коричневого стекла	25	Рассеянный свет
		25	В темноте
		15	"
Акулий (получен методом мягкого щелочного гидролиза)	То же	-2	"
		25	Рассеянный свет
		25	В темноте
Акулий (получен методом прессования)	То же	15	"
		10	"
		-2	"
Тресковый витаминизированный (получен вытопкой на траулере)	Бутыли 5-литровые, бесцветные, зеленого, коричневого стекла	25	Рассеянный свет
		25	В темноте
		15	"
Акулий (получен методом мягкого щелочного гидролиза)	Бутыли 5-литровые, бесцветного стекла	25	Рассеянный свет
		25	В темноте
		15	"
		10	"
		-2	"

Методика работы

Расфасованные в соответствующую тару жиры были поставлены на хранение при определенных условиях.

Во время хранения в разные сроки проводились систематические наблюдения за жирами, сопровождающиеся химическими анализами жиров.

1. Тресковый жир, хранившийся в мелкой расфасовке, анализировали в начале хранения и через 1, 3, 5, 7, 9 и 12 месяцев.

2. Акулий жир, полученный щелочным гидролизом, в мелкой расфасовке анализировали в начале хранения и через 1, 5, 7, 9 и 12 месяцев.

3. Акулий жир, полученный прессованием, в мелкой расфасовке анализировали в начале хранения и через 3, 6, 9 месяцев.

4. Тресковый жир, хранившийся в пятилитровых бутылках, анализировали в начале хранения и через 2, 4, 6, 8, 10 и 12 месяцев.

5. Акулий жир, хранившийся в пятилитровых бутылках (получен методом мягкого щелочного гидролиза), анализировали в начале хранения и через 1, 3, 4, 5, 7, 9 и 12 месяцев.

На протяжении всего опытного хранения рыбьих жиров велись наблюдения по следующим химическим показателям¹. Содержание витамина А (ГОСТ 3880-47), кислотность жира, количество перекисей и иодное число жира.

Изменение неомыляемой части жира при хранении рыбьих жиров

Известно, что в состав неомыляемой части жиров, кроме восков, стеаринов, углеводов, некоторых красящих веществ, входят также высокомолекулярные алкоholes, к которым по своей структуре относятся и витамин А. Нас интересовало, сопровождается ли разрушение витамина А количественным изменением неомыляемой части жира.

Однако методика определения количества неомыляемых в жире, которой мы пользовались (метод Фарьюна), настолько груба, что заметить изменение весового количества витамина А в процессе его разрушения невозможно. Тем более, что витамин А по отношению к общему весу неомыляемых составляет очень небольшой процент.

Сохранность витамина А трескового витаминизированного жира

Влияние кислотности жира на сохранность витамина А (хранение при температуре 25°)

В опыт был взят тресковый витаминизированный жир с кислотностью 3,3. К этому жиру были добавлены выделенные из такого же трескового жира свободные жирные кислоты (с кислотным числом 198,9) и тем самым был получен жир с кислотностью 6,3 и 23. Жир хранили в течение 12 месяцев при рассеянном свете и в темноте при температуре 25°.

При рассмотрении графика (рис. 2), на котором представлено изменение витамина А во времени в различных жирах, видно, что повышенная кислотность 6, 3 и 23 не оказывает разрушающего действия на витамин А на протяжении всего срока хранения. Так, через пять месяцев хранения в контрольном образце обнаружены следы витамина А, в то время как в образцах с кислотностью 6,3 его было 250 инт. ед., с кислотностью 23 обнаружено 280 инт. ед. на 1 г.

Через семь месяцев в контрольном образце витамин А полностью разрушен, а в образце с повышенной кислотностью содержался в пределах 130—230 инт. ед. на 1 г.

Через девять месяцев хранения витамин А разрушился во всех жирах.

При хранении жира в темноте, даже при температуре 25°, витамин А сохранился полностью в течение одного месяца. Жир, хранившийся

¹ В проведении химических анализов принимали участие мл. научный сотрудник М. Н. Румянцева и лаборант А. Д. Чумакова.

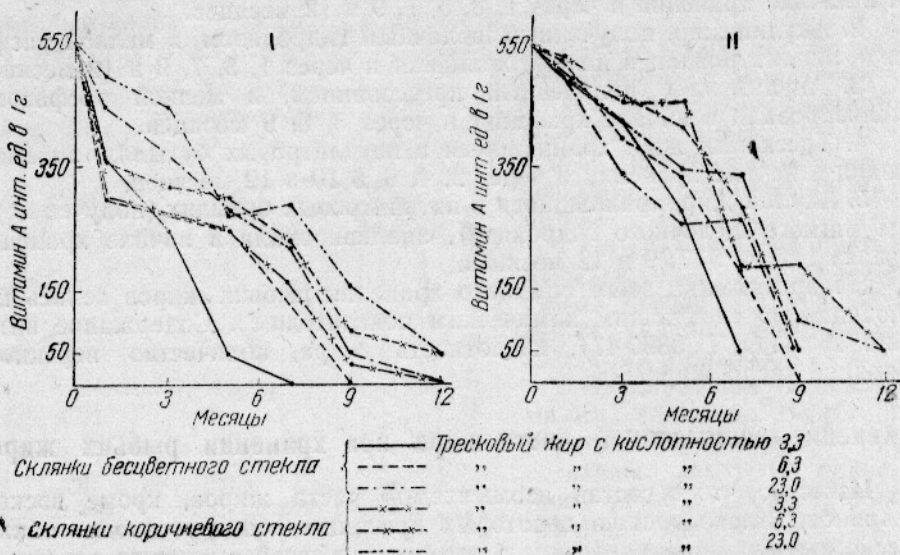


Рис. 2. Разрушение витамина А в тресковом жире с различной кислотностью: I—хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II—хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.

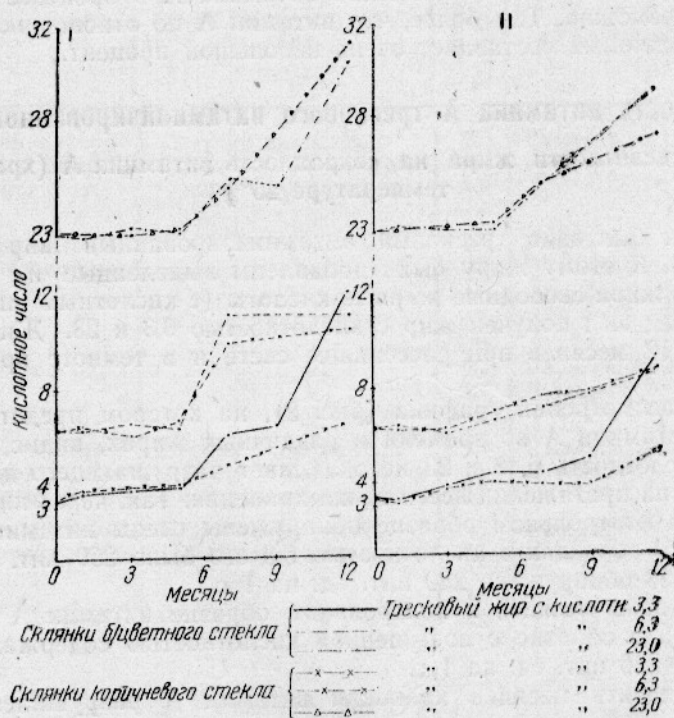


Рис. 3. Изменение кислотных чисел в тресковом жире с различной кислотностью: I—хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II—хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.

в темноте в течение семи месяцев, содержал 250—400 инт. ед. витамина А на 1 г.

Увеличение кислотного числа при порче жира идет главным образом за счет образования новых карбоксильных групп по месту двойных связей. Условия, благоприятствующие окислительным процессам, вызывают рост кислотных чисел жира.

Кислотное число трескового витаминизированного жира при хранении на рассеянном свете в течение пяти месяцев изменяется незначительно, а в темноте не изменяется в течение почти семи месяцев.

Из наших опытов видно, что кислотное число жира увеличивается независимо от первоначального кислотного числа жира (рис. 3).

Перекиси — это продукты, сообщающие жиру прогорклость. Они являются первичными продуктами при окислении жиров.

Рассеянный свет, повышенная температура ведет к накоплению в жире перекисей, присутствие которых разрушающе действует на витамин А. Это наглядно видно из сопоставления графиков (см. рис. 2 и 4).

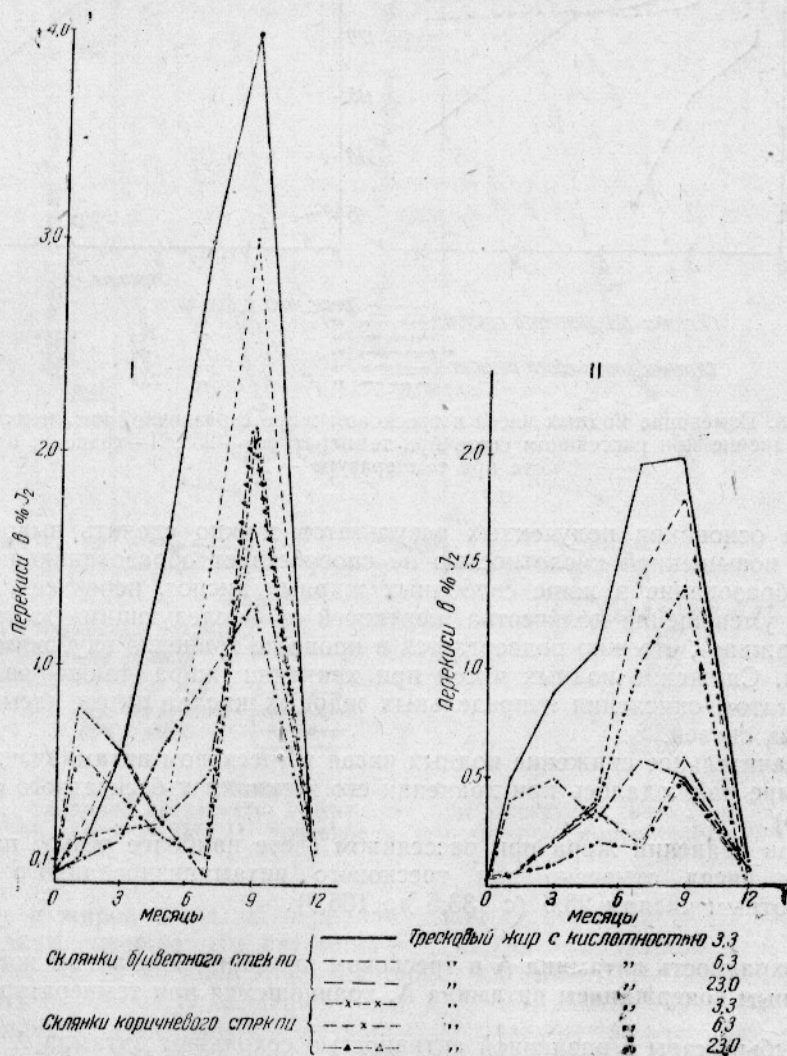


Рис. 4. Изменение перекисных чисел в тресковом жире с различной кислотностью: I — хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II — хранение в темноте при температуре +25°.

Наибольшее количество перекисей накапливается к девяти месяцам хранения. При хранении жира на рассеянном свете и в таре бесцветного стекла количество перекисей накапливается в два раза больше, чем при хранении в отсутствии света.

Перекисные соединения, накопившись в жире в максимальном количестве, начинают окисляться дальше, переходя в окисислоты и другие продукты окисления, что видно из того, что количество перекисей после девяти месяцев хранения резко падает и к двенадцати месяцам достигает своего первоначального значения.

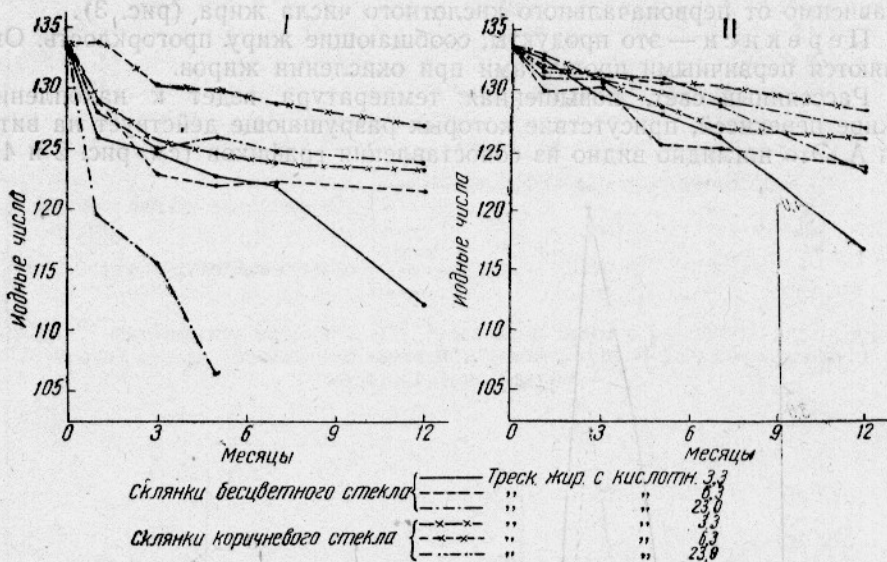


Рис. 5. Изменение иодных чисел в тресковом жире с различной кислотностью: I—хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$, II—хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что жир с повышенной кислотностью не способствует образованию перекисей. Образование в жире свободных жирных кислот, перекисей, затем резкое уменьшение количества перекисей с последующим ростом их подтверждает, что жир подвергается в процессе хранения глубоким изменениям. Снижение иодных чисел при хранении жира также является результатом окисления непредельных жирных кислот путем насыщения двойных связей.

Значительное снижение иодных чисел в тресковом витаминизированном жире наблюдалось при хранении его в склянках бесцветного стекла (рис. 5).

При хранении жира при рассеянном свете наиболее резкое падение иодных чисел отмечено для трескового витаминизированного жира с кислотным числом 23,0 (с 133,5 до 106,0).

Сохранность витамина А в тресковом витаминизированном жире с разным содержанием витамина А, хранившемся при температуре 25°

Рыбий жир с различной активностью сохраняет витамин А неодинаково. Путем соответствующей добавки концентрата витамина А к тресковому жиру, содержащему 550 инт. ед. в 1 г, были получены жиры с активностью 1500, 5000 и 10 000 инт. ед. в 1 г.

Результаты анализов жира, проводившиеся в процессе хранения (12 мес.), приведены на рис. 6.

При хранении жира на рассеянном свете, в темноте, в склянках бесцветного и коричневого стекла А-витаминная активность падает не

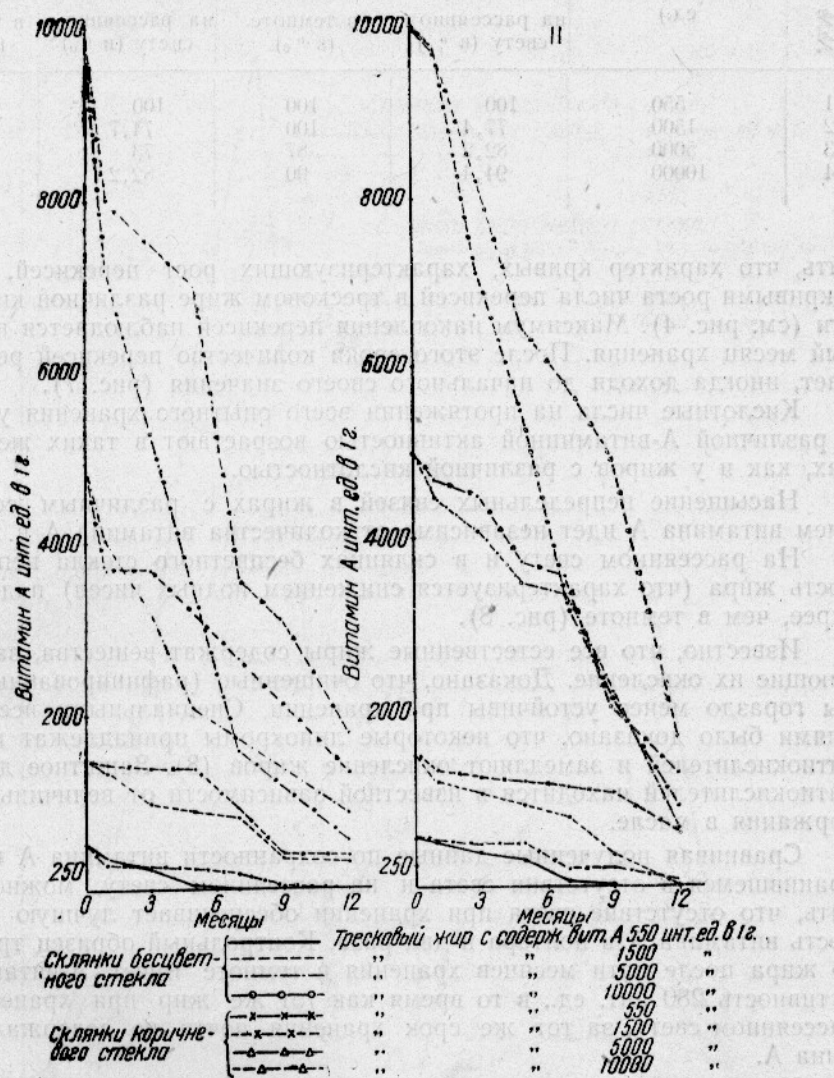


Рис. 6. Разрушение витамина А в тресковом жире различной витаминной активности: I—хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II—хранение в темноте при температуре +25°.

только у жиров с низкой первоначальной активностью, но и у жиров с высоким содержанием витамина А. Так, витаминизированный тресковый жир за 12 месяцев хранения теряет витамин А (в %) (табл. 3).

Эти данные показывают, что при длительном хранении жиров с различной А-витаминной активностью разрушение витамина А идет неодинаково. Хранение жира в таре из коричневого стекла несколько замедляет разрушение витамина А. Что касается динамики роста перекисей в жирах с различной А-витаминной активностью, то можно отме-

Таблица 3

№№ пробы	Первоначальное содержание витамина А (в инт. ед.)	Условия хранения			
		в склянках бесцветного стекла		в склянках коричневого стекла	
		на рассеянном свете (в %)	в темноте (в %)	на рассеянном свете (в %)	в темноте (в %)
1	550	100	100	100	91
2	1500	77,4	100	74,7	60
3	5000	82,2	87	73	74
4	10000	94,4	90	82,2	82,8

тить, что характер кривых, характеризующих рост перекисей, сходен с кривыми роста числа перекисей в тресковом жире различной кислотности (см. рис. 4). Максимум накопления перекисей наблюдается на девятый месяц хранения. После этого срока количество перекисей резко падает, иногда доходя до начального своего значения (рис. 7).

Кислотные числа на протяжении всего опытного хранения у жиров с различной А-витаминной активностью возрастают в таких же пределах, как и у жиров с различной кислотностью.

Насыщение непредельных связей в жирах с различным содержанием витамина А идет независимо от количества витамина А в жире.

На рассеянном свете и в склянках бесцветного стекла непредельность жира (что характеризуется снижением иодных чисел) падает быстрее, чем в темноте (рис. 8).

Известно, что все естественные жиры содержат вещества, задерживающие их окисление. Доказано, что очищенные (рафинированные) жиры гораздо менее устойчивы при хранении. Специальными исследованиями было доказано, что некоторые липохромы принадлежат к числу антиокислителей и замедляют окисление жиров (8). Защитное действие антиокислителей находится в известной зависимости от величины их содержания в масле.

Сравнивая полученные данные по сохранности витамина А в жире, хранившемся в отсутствии света и на рассеянном свете, можно отметить, что отсутствие света при хранении обеспечивает лучшую сохранность витамина А в полтора и два раза. Контрольный образец трескового жира после пяти месяцев хранения в темноте имеет А-витаминную активность 280 инт. ед., в то время как тот же жир при хранении на рассеянном свете, за тот же срок хранения почти не содержал витамина А.

Накопление перекисей в отсутствии света также идет медленнее. При хранении на рассеянном свете в таре бесцветного стекла в контрольном образце жира после семи месяцев хранения содержание перекисей достигает 3, а в том же жире, хранившемся в темноте, количество перекисей равно 1,97. Нарастание свободных кислот также идет интенсивнее на рассеянном свете, чем в темноте. Менее резкое падение иодных чисел в жирах, хранившихся в темноте, также указывает на то, что в темноте окислительные процессы идут медленнее, чем на рассеянном свете.

Результаты опытов по длительному хранению трескового витаминизированного жира при температуре 25° в условиях рассеянного света и в темноте, в склянках бесцветного и коричневого стекла, дают четкое представление о процессах, происходящих в жире.

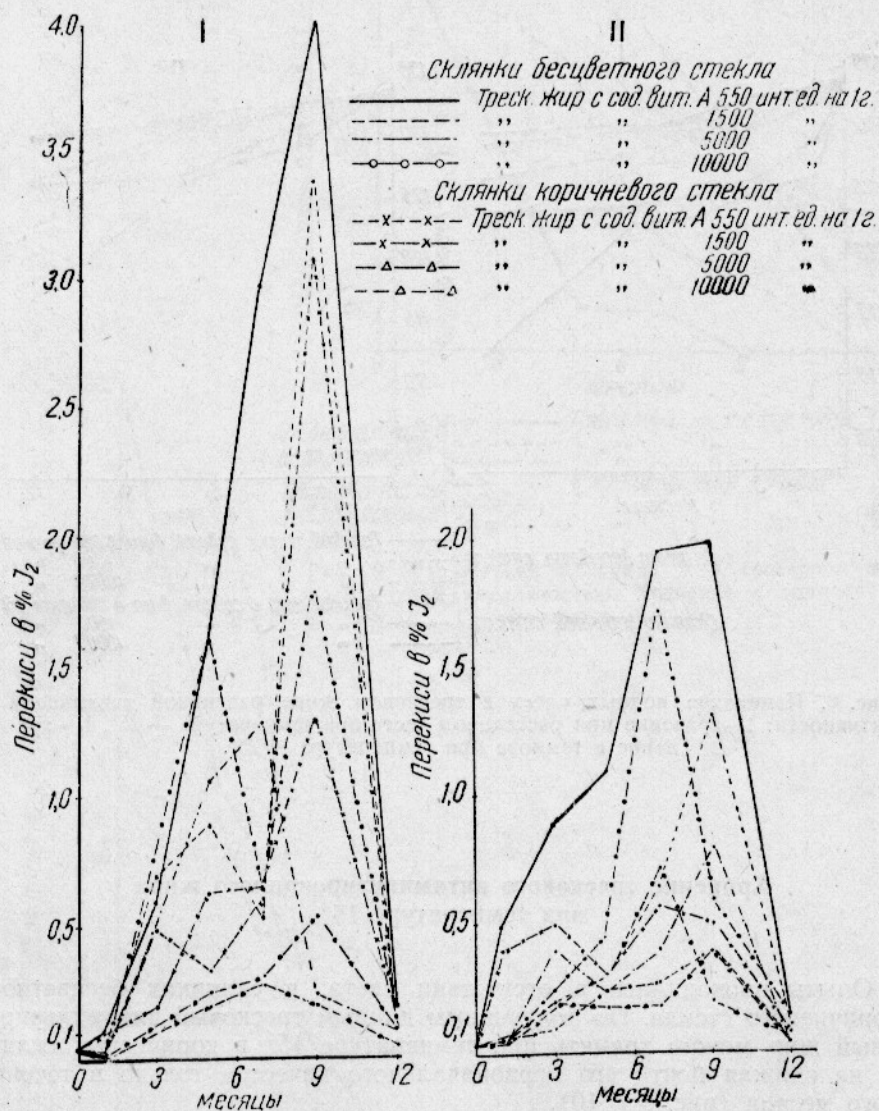


Рис. 7. Изменение перекисных чисел в тресковом жире различной активности: I—хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II—хранение в темноте при температуре +25°.

Увеличение кислотного числа, падение иодных чисел и накопление перекисей в период опытного хранения трескового витаминизированного жира соответствует, в большинстве случаев, наибольшему разрушению витамина А.

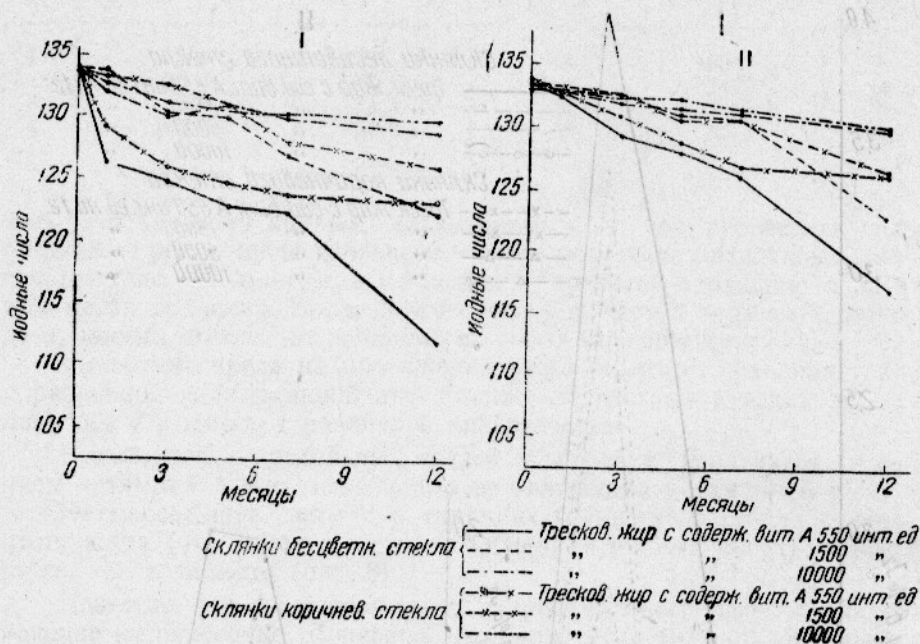


Рис. 8. Изменение иодных чисел в тресковом жире различной витаминной активности: I—хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II—хранение в темноте при температуре +25°.

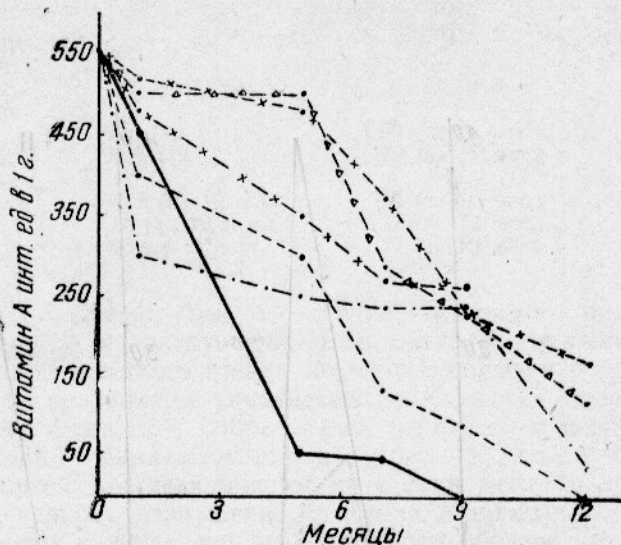
Хранение трескового витаминизированного жира при температуре 15°

Опыты проводились в отсутствии света, в склянках бесцветного и коричневого стекла. По полученным данным тресковый витаминизированный жир можно хранить при температуре 15° в коричневых склянках, не снижая почти его первоначального качества только в течение одного месяца (рис. 9 и 10).

В течение этого периода не наблюдалось роста перекисей и кислотного числа жира. Разрушение витамина А также незначительное и находится в пределах 7%.

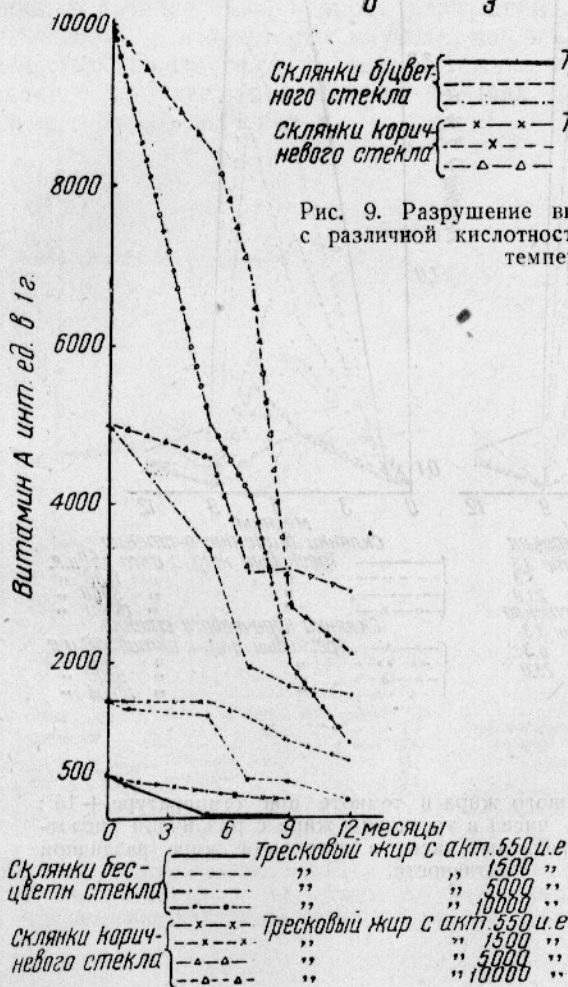
При дальнейшем хранении жира происходит значительное накопление перекисей и свободных кислот, что влечет за собой и быстрое разрушение витамина А.

Для сравнения приводим степень разрушаемости в процентах от первоначального содержания витамина А в тресковом витаминизированном жире, хранившемся в склянках коричневого стекла и склянках бесцветного стекла (см. рис. 9, 10).



Склянки б/цвет. { ————— Тресковый жир с кислотн. 3,3
 ного стекла { ————— " " " 6,3
 " " " 23,0
 Склянки корич. { —x—x— Тресковый жир с кислотн. 3,3
 невого стекла { —x—x— " " " 6,3
 " " " 23,0

Рис. 9. Разрушение витамина А в тресковом жире с различной кислотностью. Хранение в темноте при температуре +15°.



Склянки бес-цветн. стекла { ————— Тресковый жир с акт. 550 и.е.
 " " " 1500 " "
 " " " 5000 " "
 " " " 10000 " "
 Склянки корич. невого стекла { —x—x— Тресковый жир с акт. 550 и.е.
 " " " 1500 " "
 " " " 5000 " "
 " " " 10000 " "

Рис. 10. Разрушение витамина А в тресковом жире различной активности. Хранение в темноте при температуре +15°.

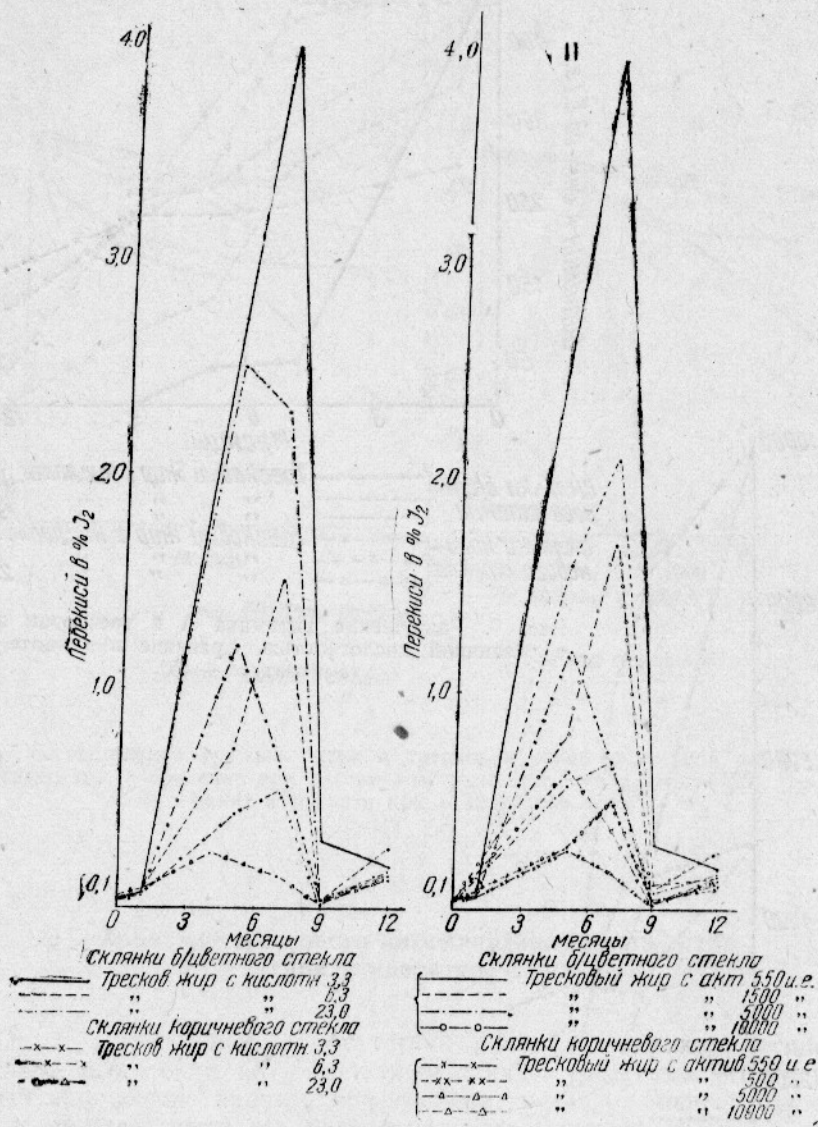


Рис. 11. Хранение трескового жира в темноте при температуре +15°: I — изменение перекисных чисел в тресковом жире с различной кислотностью, II — изменение перекисных чисел в тресковом жире различной активности.

В бесцветных склянках

В коричневых склянках

Тресковый витам. жир, контрольный с акт. 550 инт. ед.	100 (за 9 мес.)	53 (за 9 мес.)
С повышенной кислотностью 6,3	100 (за 12 мес.)	69 (за 12 мес.)
С повышен. кисл. 23,0	92,7 (за 12 мес.)	78 (за 12 мес.)
Тресковый жир с активн. 1500 инт. ед. . .	82,7 (за 12 мес.)	50 (за 12 мес.)
То же 5000 инт. ед. . .	68 (за 12 мес.)	42 (за 12 мес.)
„ 10 000 инт. ед. . .	90 (за 12 мес.)	72 (за 12 мес.)

Эти данные еще раз подтверждают, что стекло коричневого цвета полнее сохраняет витамин А от разрушения. Витамин А контрольного образца жира в склянке бесцветного стекла подвергся полному разрушению к девяти месяцам хранения, в коричневых же склянках за этот срок только разрушилось лишь 53%. Образование перекисей в первый месяц хранения происходит весьма незначительно (рис. 11), после чего идет бурный рост перекисей, достигая максимума к семи месяцам хранения. В течение этого периода разрушение витамина А прошло более чем на 50%, а в некоторых случаях, как в контрольном образце, почти полностью. После семи месяцев хранения количество перекисей резко падает и достигает, в некоторых случаях, к девяти месяцам, первоначального своего значения.

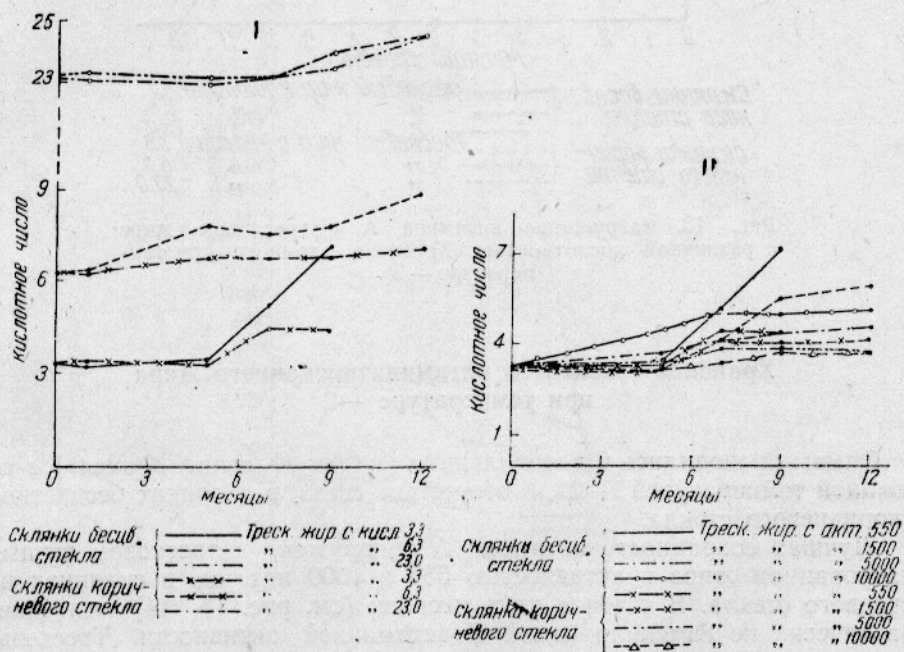


Рис. 12. Хранение трескового жира в темноте при температуре +15°: I — изменение кислотных чисел в тресковом жире с различной кислотностью, II — изменение кислотных чисел в тресковом жире различной активности.

Накопление перекисей в жире, хранившемся в склянках бесцветного стекла, происходит в несколько раз быстрее, чем в склянках коричневого стекла.

Как видно из рис. 12, увеличение количества свободных кислот в тресковом витаминизированном жире при хранении его в темноте при температуре 15° идет менее интенсивно, чем при температуре 25°.

Из рис. 9, 10, 11, 12, видно, что при температуре 15° витамин А в тресковом жире сохраняется в склянках коричневого стекла в течение только одного месяца.

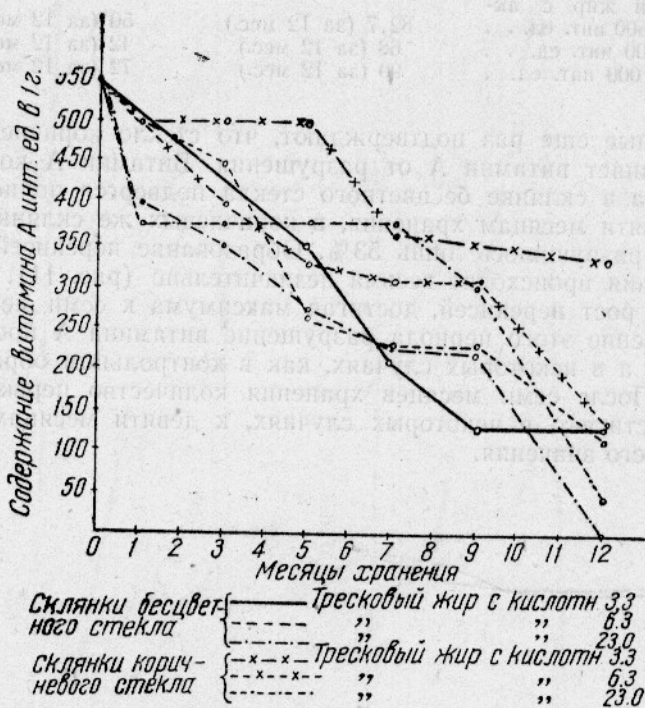


Рис. 13. Разрушение витамина А в тресковом жире с различной кислотностью. Хранение в темноте при температуре —2°.

Хранение трескового витаминизированного жира при температуре —2°

Опыты проводились в холодильнике (марки «Красный Факел») с постоянной температурой —2°, в отсутствие света, в склянках бесцветного и коричневого стекла.

Лучшая сохранность витамина А обнаружена в тресковом витаминизированном жире с активностью 550 и 1500 инт. ед. в склянках коричневого стекла. В течение пяти месяцев (см. рис. 13, 14) эти жиры практически не изменили своей А-витаминной активности. Тресковый витаминизированный жир с активностью 5000 инт. ед. в 1 г также в течение пяти месяцев довольно хорошо сохраняет витамин А (через пять месяцев осталось 4500 инт. ед. на 1 г) как в склянках бесцветного, так и коричневого стекла. Тресковый жир с активностью 10 000 инт. ед. очень быстро теряет свою А-витаминную активность. Через 12 месяцев хранения жира с содержанием 10 000 инт. ед. витамина А на 1 г в склянках бесцветного стекла остается лишь 560 инт. ед., в то время как в коричневых склянках его остается 4500 инт. ед. на 1 г.

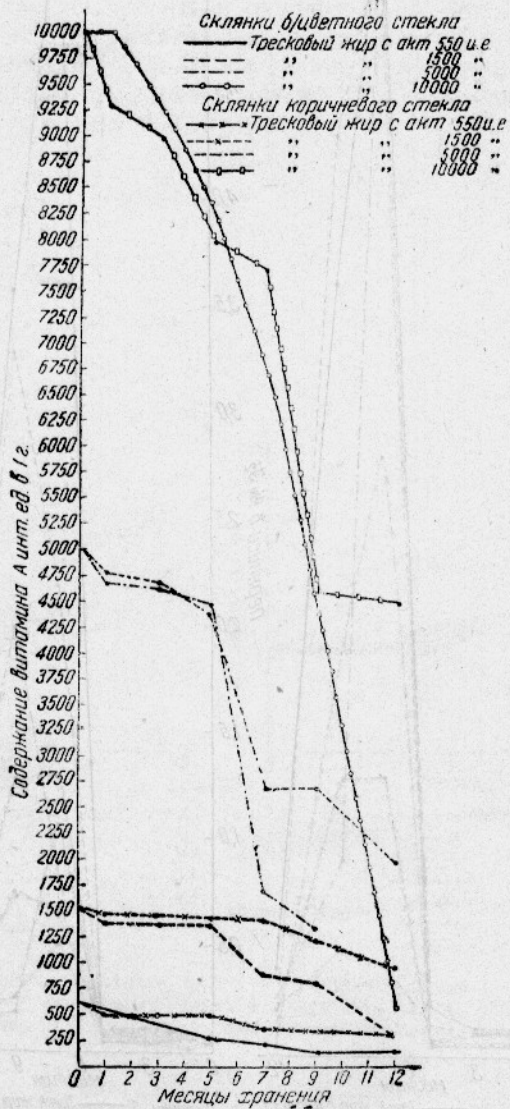


Рис. 14. Разрушение витамина А в тресковом жире различной активности. Хранение в темноте при температуре -2° .

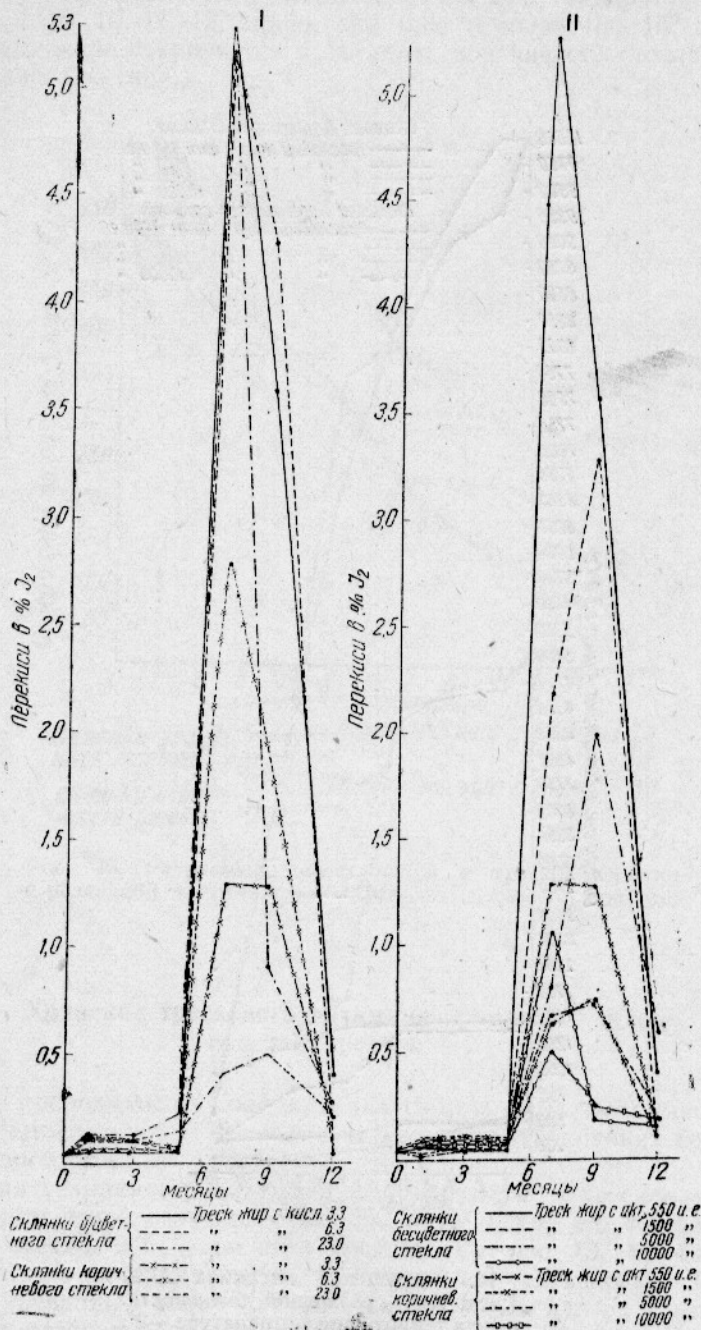


Рис. 15. I — Изменение перекисных чисел в тресковом жире с различной кислотностью; II — изменение перекисных чисел в тресковом жире различной активности. Хранение при температуре — 2°.

Если сопоставить рис. 13, 14, 15, то ясно видна роль перекисей, вызывающих разрушение витамина А.

Во всех вариантах опытного хранения жира при температуре -2° отмечается заметная устойчивость витамина А в течение пяти месяцев и отсутствие накопления перекисей. Затем, во всех образцах жира как с повышенной кислотностью, так и с различной А-витаминной активностью начинают активизироваться окислительные процессы, повышается количество перекисей, достигая максимума к семи месяцам, а в некоторых случаях к девяти месяцам хранения. Как и в предыдущих опытах, перекиси исчезают, переходя в другие продукты окисления.

То же можно отметить и в отношении свободных жирных кислот (рис. 16).

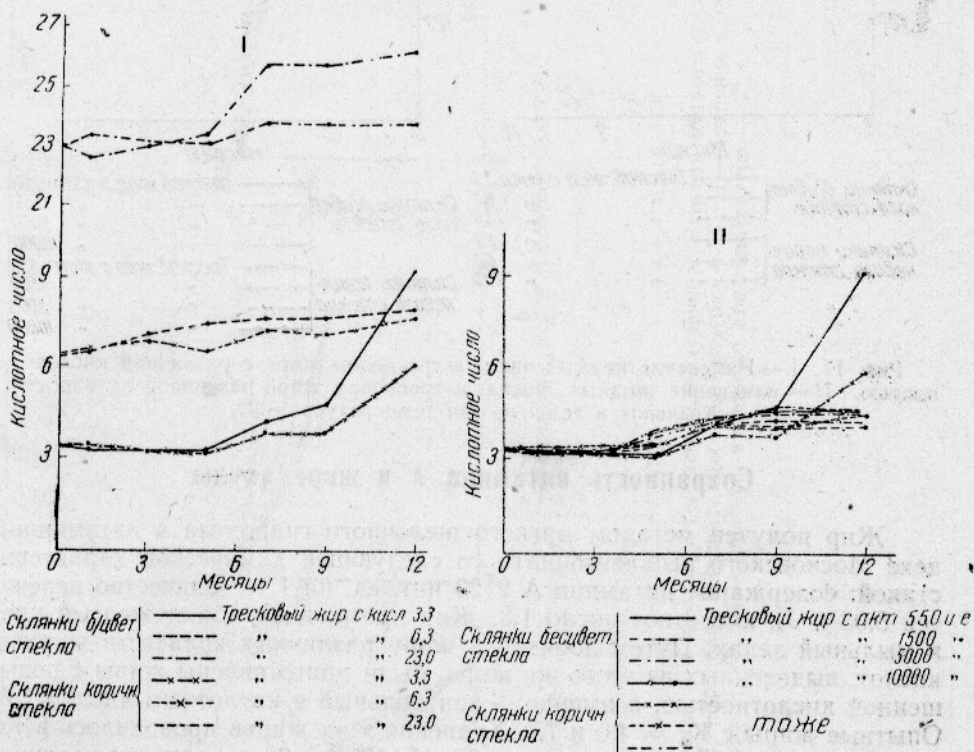


Рис. 16. I — Изменение кислотных чисел в тресковом жире с различной кислотностью, II — изменение кислотных чисел в тресковом жире различной витаминной активности. Хранение в темноте при температуре -2° .

При температуре -2° не происходит значительного увеличения кислотного числа трескового витаминизированного жира в течение пяти месяцев.

С пятого до девятого месяца наблюдается некоторое повышение кислотности жира. В этот период отмечается значительный рост перекисей. После девятого месяца хранения происходит накопление свободных кислот и понижение количества перекисей. Непредельность трескового витаминизированного жира в течение 12 месяцев хранения при температуре -2° незначительно падает, в то время как при температуре 25° кислотное число трескового витаминизированного жира за этот же период времени снизилось с 133,5 до 117,1 (в контрольном образце, см. рис. 5 и 17).

Из опыта следует, что витамин А в жире хорошо сохраняется при хранении последнего при температуре -2° в течение пяти месяцев. Лучшая сохранность витамина А наблюдается в склянках коричневого стекла.

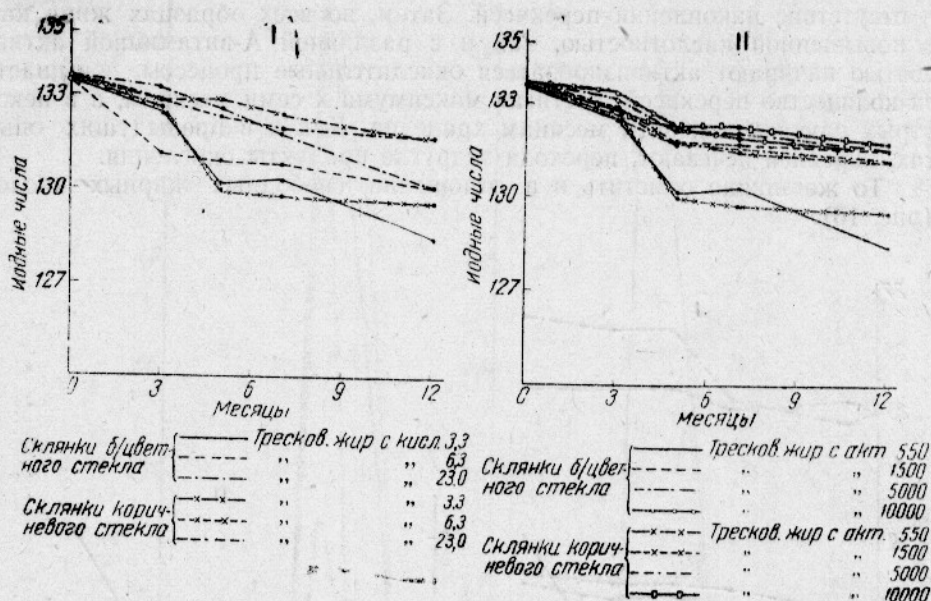


Рис. 17. I — Изменение иодных чисел в тресковом жире с различной кислотностью, II — изменение иодных чисел в тресковом жире различной активности. Хранение в темноте при температуре -2° .

Сохранность витамина А в жире акулы

Жир получен методом мягкого щелочного гидролиза в витаминном цехе Московского рыбокомбината со следующей химической характеристикой: содержание витамина А 2120 инт. ед. на 1 г, количество перекисей 0,03% J_2 , кислотное число 1,3. Жир прозрачный, имеет желтый цвет и мыльный запах. Путем добавки к жиру различных количеств жирных кислот, выделенных из этого же жира, были приготовлены жиры с повышенной кислотностью, а именно — контрольный с кислотным числом 1,3. Опытные жиры с $K_2 = 4,0$ и $7,0$. Хранение этих жиров проводилось в течение 12 месяцев при температуре 25, 15, 10 и -2° в склянках коричневого и бесцветного стекла. Анализ жира производился в следующие сроки: в начале опыта, через 1, 5, 7, 9 и 12 месяцев.

Хранение акульего жира при температуре -2°

При температуре -2° витамин А хорошо сохраняется на протяжении пяти месяцев в склянках как коричневого, так и бесцветного стекла в отсутствие света (рис. 18).

За пять месяцев хранения А-витаминная активность жира снизилась с 2120 до 2060 инт. ед., что составляет 2,9%. Это подтверждают данные, полученные при хранении трескового витаминизированного жира. В этот период количество перекисей возрастает, но не достигает своего максимума (рис. 19).

Жиры с начальной кислотностью 1, 3 и 4 в течение пяти месяцев хранения показали понижение кислотного числа. Это объясняется плохой отмывкой жира от щелочи при получении его методом гидролиза, в то

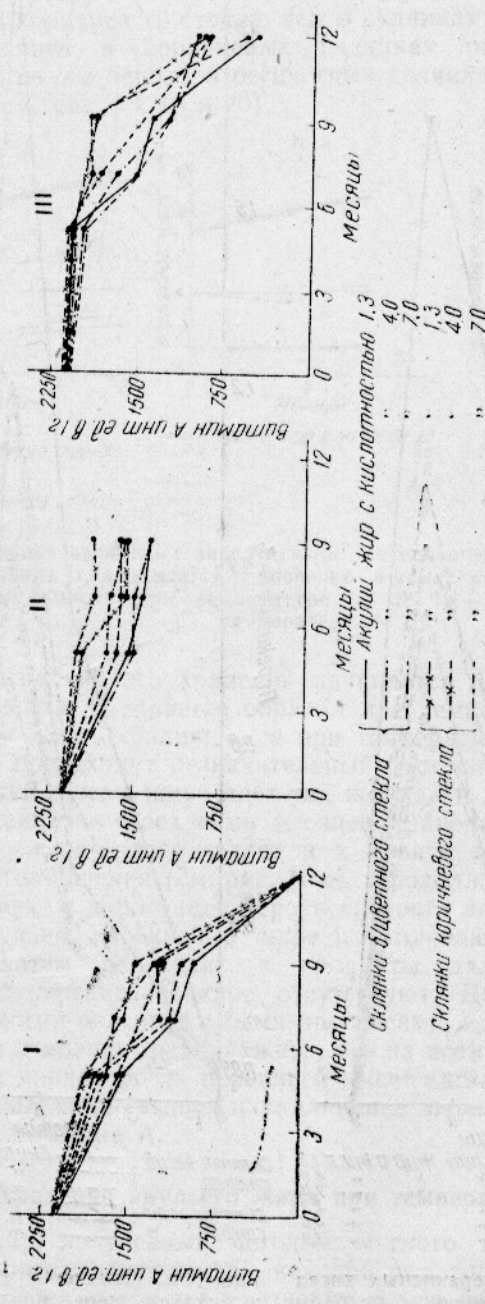
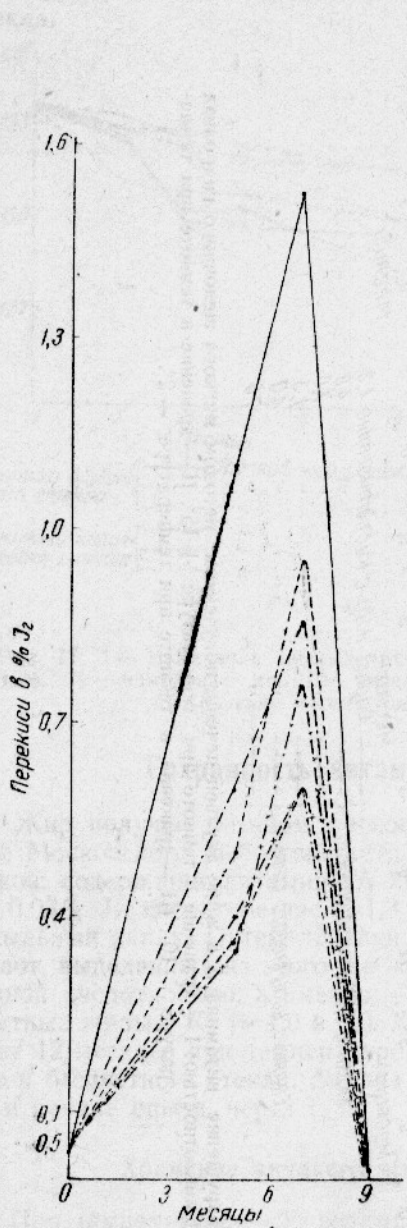
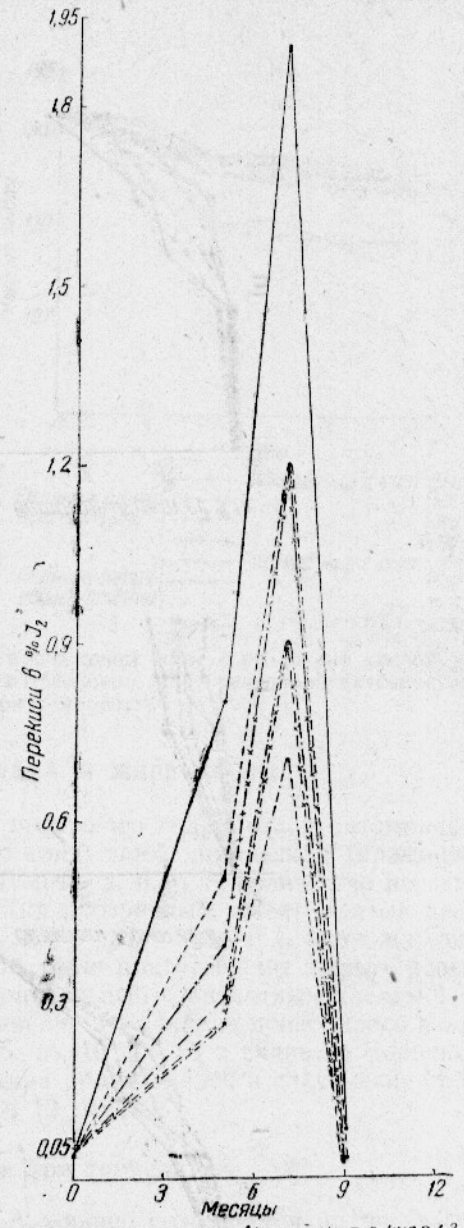


Рис. 18. Разрушение витамина А в жире акулий печени, полученном методом мягкого щелочного гидролиза с различной кислотностью: I — хранение в темноте при температуре +15°, II — хранение в темноте при температуре +10°, III — хранение в темноте при температуре -2°.



Склянки бес-	—	Акулий жир с кисл 1,3
цвет стекла	- - -	" " " 4,0
	- - -	" " " 7,0
Склянки корич-	- - -	" " " 1,3
невого стекла	- - -	" " " 4,0
	- - -	" " " 7,0

Рис. 19. Изменение перекисных чисел в акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в темноте при температуре +10°.



Склянки бесцв.	—	Акулий жир с кисл 1,3
стекла	- - -	" " " 4,0
	- - -	" " " 7,0
Склянки корич-	- - -	" " " 1,3
стекла	- - -	" " " 4,0
	- - -	" " " 7,0

Рис. 19а. Изменение перекисных чисел в акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в темноте при температуре -2°.

время как в жире с кислотным числом 7 за этот же срок кислотное число повысилось до 8. При хранении после пяти месяцев отмечается рост кислотных чисел во всех жирах.

Хранение акульего жира при температуре 10° и 15°

При температуре 10° акулий жир лучше сохраняет витамин А в склянках из коричневого стекла, чем в склянках из бесцветного стекла. За пять месяцев в коричневых склянках разрушилось витамина А 10,9%, за этот же период в бесцветных склянках разрушилось 29,9% витамина А (см. рис. 18, 19 и 20).

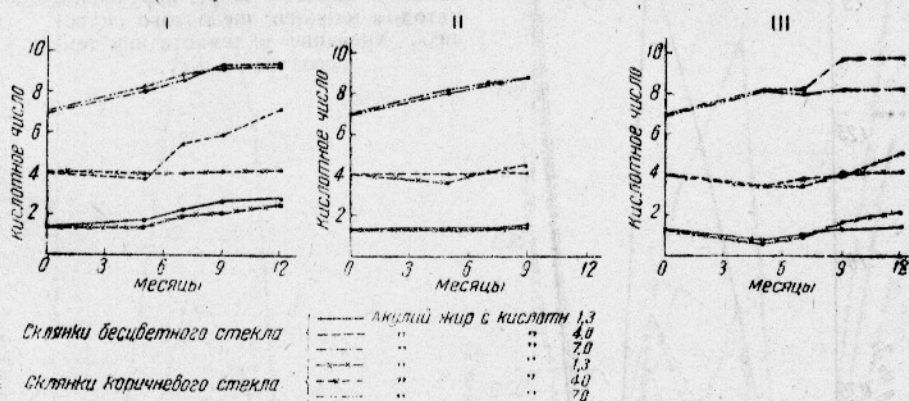


Рис. 20. Изменение кислотных чисел в жире печени акулы, полученном методом мягкого щелочного гидролиза: I — хранение в темноте при температуре +15°. II — хранение в темноте при температуре +10°. III — хранение в темноте при температуре -2°.

После пятимесячного хранения начинается более интенсивное разрушение витамина А, главным образом при температуре 15°.

В акульем жире, хранившемся при температуре 10 и 15°, в течение пяти месяцев происходит незначительный рост кислотных чисел. Накопление перекисей в этом жире идет так же, как и в предыдущих опытах, достигая максимума через семь месяцев хранения. После этого срока количество перекисей резко падает и к девяти месяцам достигает начального своего значения (см. рис. 19 а). Продолжая хранение далее, наблюдаем вторичное нарастание перекисей почти во всех жирах (рис. 21).

Следовательно, перекиси в жире накапливаются до определенного максимума, затем переходят в продукты дальнейшего окисления. В этот момент перекиси в жире отсутствуют. Далее в жире, наряду с более глубокими окислительными процессами, идет вторичное накопление перекисей и можно предположить, что на всем протяжении хранения рыбьего жира кривая роста перекисей имеет зигзагообразный характер. Как уже указывалось выше, накопление перекисей сопровождается разрушением витамина А.

Хранение акульего жира при температуре 25°

Акулий жир, полученный методом мягкого щелочного гидролиза, хранящийся при температуре 25°, как при рассеянном свете, так и в отсутствие его, через месяц теряет значительную часть витамина А. Хранение в склянке коричневого стекла лучше обеспечивает сохранность витамина А, чем хранение в склянке бесцветного стекла. К 12 месяцам хранения в акульем жире в склянках бесцветного стекла витамин А разрушился почти полностью (рис. 22):

Склянки	—	Акульй жир с кисл	1,3
бесцветного	- - -	"	4,0
стекла	- - -	"	7,0
Склянки	—x—x—	"	1,3
коричневой	-x-x-	"	4,0
стекла	-x-x-	"	7,0

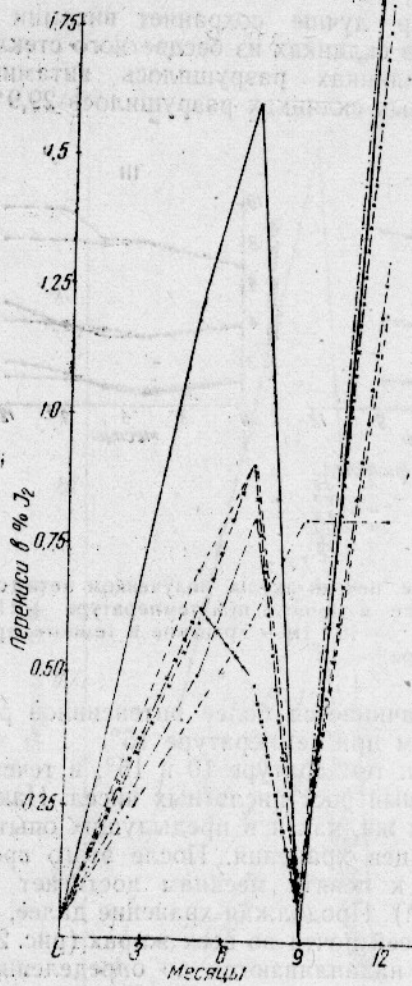
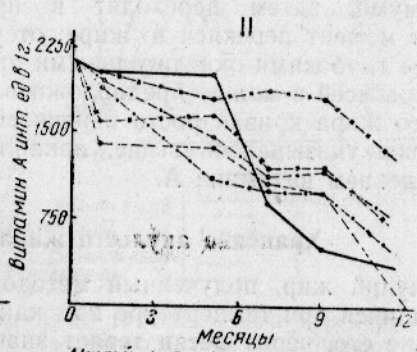
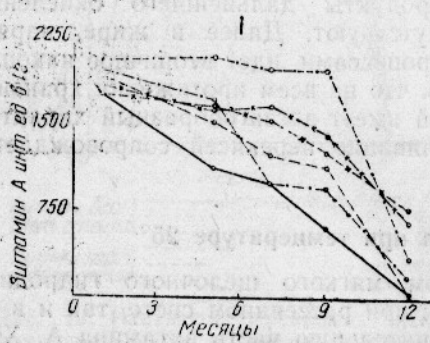


Рис. 21. Изменение перекисных чисел в акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в темноте при температуре $+15^{\circ}$.

Рис. 22. Разрушение витамина А в жире печени, полученном методом мягкого щелочного гидролиза с различной кислотностью. I — хранение при рассеянном свете при температуре $+25^{\circ}$; II — хранение в темноте при температуре $+25^{\circ}$.



Склянки бесцветного стекла	—	Акульй жир с кислотностью	1,3
	- - -	"	4,0
	- - -	"	7,0
Склянки коричневого стекла	—x—x—	Акульй жир с кислотностью	1,3
	-x-x-	"	4,0
	-x-x-	"	7,0

Как видно из графика 22, в склянках коричневого стекла осталось витамина А 20—30% от первоначального его содержания. Хранение в темноте обеспечивает сохранность витамина А в полтора-два раза лучшую по сравнению с хранением при рассеянном свете.

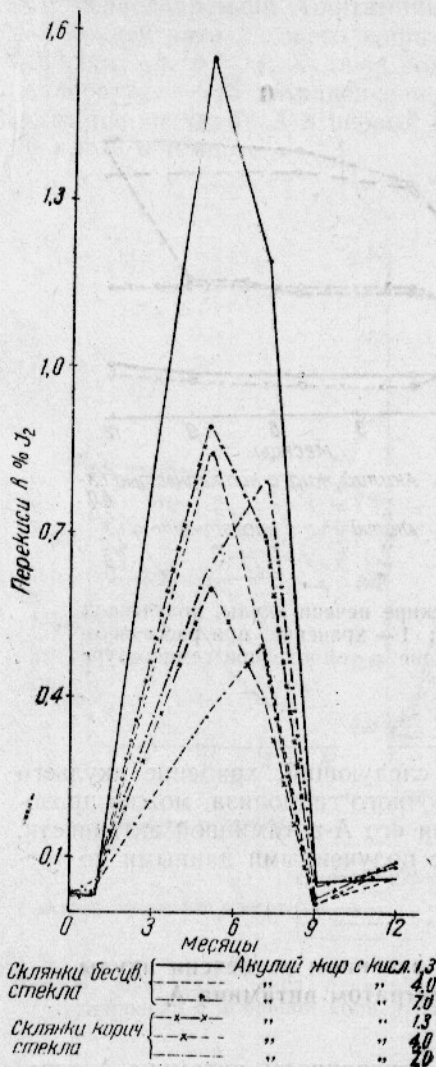


Рис. 23. Изменение перекисных чисел в акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение при рассеянном свете при температуре +25°.

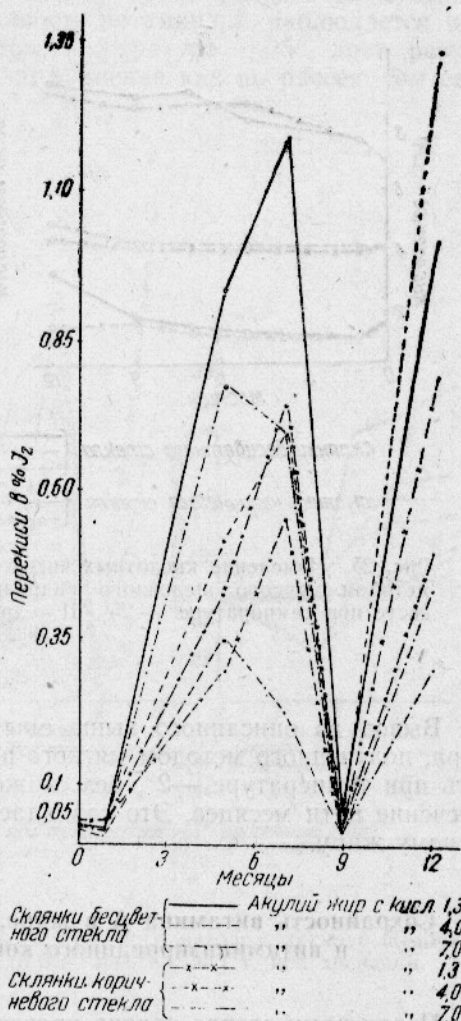


Рис. 24. Изменение перекисных чисел в акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в темноте при температуре +25°.

Максимум накопления перекисей в этом опыте приходится на пятый, седьмой месяцы опытного хранения. К девяти месяцам количество перекисей снижается до начального количества, после чего идет резкое повышение количества перекисей (см. рис. 23 и 24).

При хранении акульего жира при температуре 25° кислотное число во всех контрольных образцах снизилось. Повидимому, это можно объяснить следующим: как было указано выше, жир акулы дал положи-

тельную реакцию на присутствие мыла, которое содержало в себе остатки щелочи. При хранении жира эта щелочь нейтрализовала свободные кислоты, поэтому кислотность жира некоторое время не повышалась а снижалась. Так было в первый месяц хранения, после этого происходило накапливание свободных жирных кислот (рис. 25).

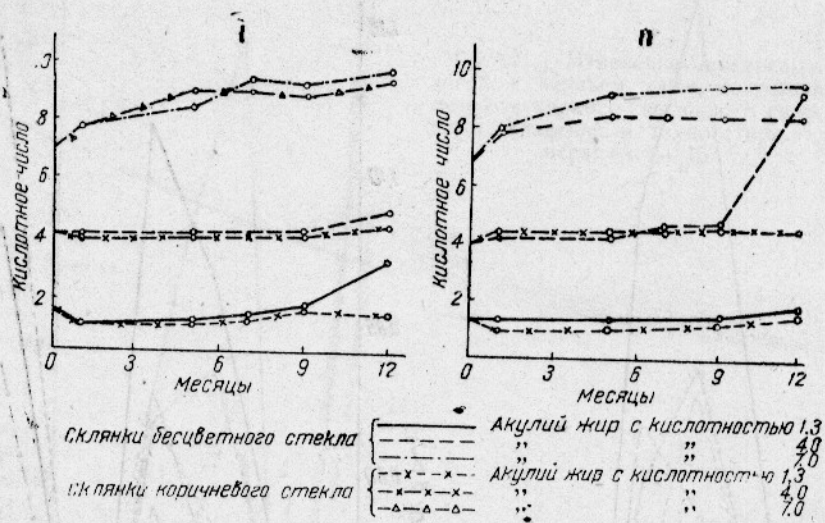


Рис. 25. Изменение кислотных чисел в жире печени акулы, полученном методом мягкого щелочного гидролиза: I — хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II — хранение в темноте при температуре +25°.

Вывод из описанного выше опыта следующий: хранение акульего жира, полученного методом мягкого щелочного гидролиза, можно проводить при температуре -2°, без снижения его А-витаминной активности, в течение пяти месяцев. Это совпадает с полученными данными по тресковому жиру.

Сохранность витамина А в жире, полученном из печени акулы и витаминизированного концентратом витамина А

Перед нами стояла задача проверить сохранность витамина А одного жира, добавленного к другому жиру.

Для проверки этого положения нами был взят акулий жир, полученный методом мягкого щелочного гидролиза с А-витаминной активностью 2120 инт. ед. в 1 г, и к нему добавлен концентрат витамина А, полученный из печени кита активностью 40 000 инт. ед. в 1 г. Подопытный жир содержал витамина А 6750 инт. ед. в 1 г. Опыт проводился при температуре 25, 15, 10 и -2° в склянках бесцветного и коричневого стекла емкостью 50 мл. Продолжительность опыта 12 месяцев, за исключением опыта при температуре 10°, который пришлось по техническим причинам прервать после девяти месяцев хранения.

При рассмотрении рис. 26 видно, что хранение жира при температуре -2° полностью обеспечивает сохранность витамина А в течение девяти месяцев в склянках коричневого стекла и в течение семи месяцев —

в склянках бесцветного стекла. После этого жир в склянках бесцветного стекла начинает терять витамин А быстрее, чем в склянках коричневого стекла.

При температуре 10° витамин А сохраняется полностью в течение пяти месяцев в склянках коричневого стекла. В бесцветных склянках за этот период времени А-витаминная активность акульего жира с добавкой концентрата китового жира снизилась незначительно (с 6750 до 6400 инт. ед. в 1 г). Худшая сохранность витамина А наблюдается при температуре +15°. Хранение же при температуре +25° дает резкое снижение витамина А в первый месяц хранения как на рассеянном свете, так и в темноте.

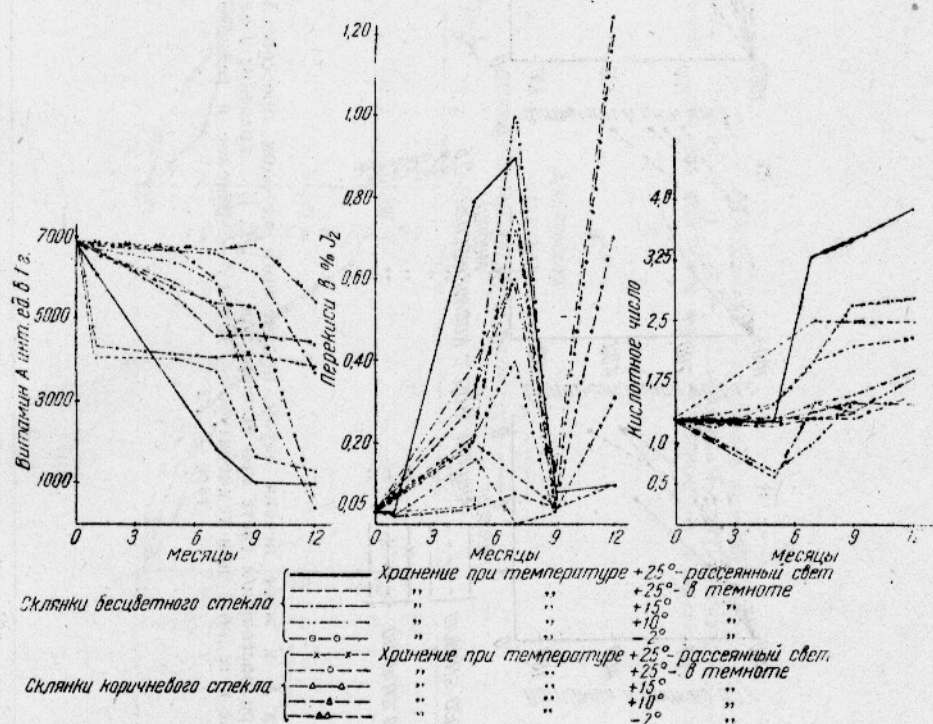


Рис. 26. Изменение жира печени акулы, полученного методом мягкого щелочного гидролиза с добавкой концентрата до 6750 инт. ед. в 1 г, при хранении.

Что касается перекисей, то характер кривых для этих жиров тот же, что и в вышеописанных опытах для трескового витаминизированного и акульего жиров. Наибольшее количество перекисей приходится на срок семимесячного хранения, за исключением опыта по хранению жира при температуре 25° в темноте, где максимум перекисей приходится на пятый месяц (рис. 26).

Полная сохранность витамина А при хранении жира в склянках коричневого и бесцветного стекла при температуре -2° в течение пяти месяцев соответствует количеству перекисей 0,2% J₂ (склянки коричневые) и 0,3% J₂ (склянки бесцветные).

В этот период (5 месяцев) кислотность жира с А-витаминной активностью 6750 инт. ед. уменьшилась в два раза (с 1,3 до 0,65). Это явление предположительно объяснено нами выше.

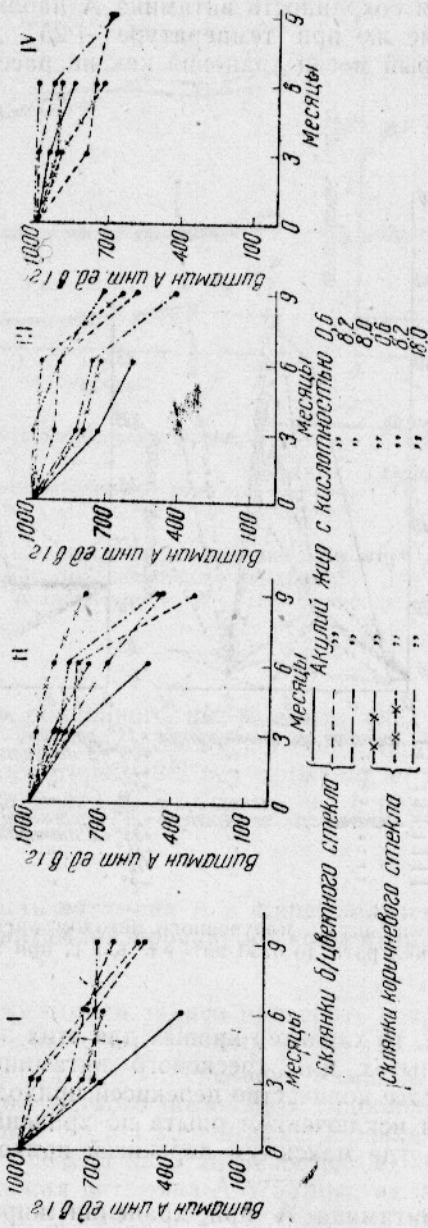


Рис. 27. Разрушение витамина А в жире печени акулы, полученного методом прессования с различной кислотностью: I — хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II — хранение в темноте при температуре +25°, III — хранение в темноте при температуре +15°, IV — хранение в темноте при температуре +15°. — 2.

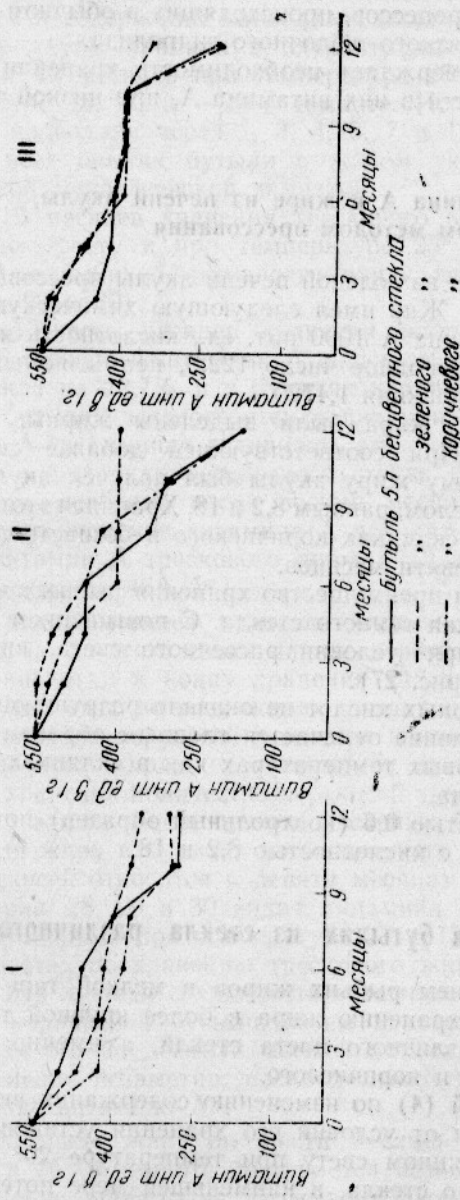


Рис. 28. Разрушение витамина А в тресковом витаминизированном жире при хранении в стеклянных бутылках различного цвета стекла: I — рассеянный свет — температура +25°, II — хранение в темноте — температура +25°, III — хранение в темноте — температура +15°.

Следовательно, при температуре -2° относительно незначительное увеличение перекисей не разрушает витамин А. Высокая же температура хранения жиров, рассеянный свет создают условия для уменьшения индукционного периода жира и дают толчок к образованию свободных кислот жира, перекисей и других продуктов окисления, что влечет за собой также и разрушение витамина А в жирах.

Добавка к акульему жиру концентрата витамина А из китовой печени не изменяет характера процессов, происходящих в обычном акульем жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза.

Этот опыт еще раз подтверждает необходимость хранения рыбьих жиров, для лучшей сохранности в них витамина А, при низкой температуре и в отсутствии света.

Сохранность витамина А в жире из печени акулы, полученном методом прессования

Подопытный жир получен из соленой печени акулы прессованием на лабораторном ручном прессе. Жир имел следующую химическую характеристику: содержание витамина А 1000 инт. ед., кислотность жира 0,6; количество перекисей 0,04 J_2 , иодное число 122,6, неомыляемых 11,6%, оксикислоты отсутствуют, рефракция 1,4720.

Из полученного акульего жира были выделены жирные кислоты (с кислотным числом 162). При соответствующей добавке свободных жирных кислот к подопытному жиру акулы был получен акулий жир, с повышенным кислотным числом, равным 8,2 и 18. Хранился этот жир при температуре 25, 15 и -2° в склянках коричневого и бесцветного стекла емкостью 50 мл в течение девяти месяцев.

Этот опыт также доказал преимущество хранения рыбьего жира при температуре -2° и в склянках темного стекла. С повышением температуры хранения жира и при условии рассеяного света, витамин А становится менее устойчив (рис. 27).

Введение свободных жирных кислот не оказало разрушающего действия на витамин А. Это явление отмечается главным образом для жиров, хранившихся при плюсовых температурах как в склянках коричневого, так и бесцветного стекла.

Акулий жир с кислотностью 0,6 (контрольный образец) потерял витамина А больше, чем жиры с кислотностью 8,2 и 18.

Хранение рыбьих жиров в бутылках из стекла различного цвета

Одновременно с хранением рыбьих жиров в мелкой таре (50 мл) были поставлены опыты по хранению жира в более крупной таре, т. е. в пятилитровых бутылках различного цвета стекла, а именно: бесцветного, зеленого (бутылочное) и коричневого.

Работой Е. А. Лаговской (4) по изменению содержания витамина А рыбьего жира в зависимости от условий его хранения установлено, что жир, хранившийся на рассеянном свету при температуре 20° в плотно закрытых бутылках из синего стекла, в наименьшей мере потерял свою витаминную активность. Наиболее же сильное разрушение витамина А наблюдалось в бутылках из зеленого стекла. Наши опыты показали, что в бутылках из зеленого стекла, витамин А сохраняется лучше, чем в бутылках из бесцветного стекла.

В наших опытах на хранении находился тресковый витаминизированный жир и акулий жир, полученный методом мягкого щелочного гидролиза (т. е. те жиры, которые применялись в предыдущих опытах).

Тресковый жир хранился в бутылках емкостью в 5 л, бесцветного, зеленого и коричневого цвета при температуре 25° в условиях рассеянного света и в темноте.

Хранение при температуре 15° осуществлялось в отсутствие света. Продолжительность хранения 12 месяцев. За время опытного хранения периодически, через 2, 4, 6, 8, 10 и 12 месяцев, отбирали из всех бутылей пробы жира и проверяли их на содержание витамина А, количество перекисей и содержание свободных кислот жира.

Жир акулы хранили в пятилитровых бутылках бесцветного стекла в течение 12 месяцев при температуре 25° на рассеянном свете, и при температуре 15, 10 и —2° в темноте. Испытание на сохранность витамина А проводили через 1, 3, 4, 5, 7 и 12 месяцев.

Во всех опытах бутылки с жиром укупоривали корковой пробкой с заливкой менделеевской замазкой.

За 12 месяцев хранения трескового витаминизированного жира на рассеянном свете и при температуре 25° отмечается постепенное снижение А-витаминной активности жира независимо от цвета бутылей (рис. 28, 29 и 30).

Через шесть месяцев хранения жира в бутылках из бесцветного стекла содержание витамина А снизилось на 16,4%, в бутылках из зеленого стекла на 22,7% и в бутылках коричневого стекла на 30,9%; после этого в бутылках зеленого стекла витамин А в жире как бы стабилизируется и А-витаминная активность его падает незначительно, в то время как жир в склянках бесцветного стекла быстро теряет А-витаминную активность, особенно после восьми месяцев хранения. К 12 месяцам хранения разрушение витамина А доходит до 49%. В бутылках зеленого стекла витамин А трескового жира к 12 месяцам разрушился до 36%, в коричневых до 46%.

До шести месяцев хранения кислотность жира изменялась незначительно, после этого срока началось резкое повышение количества свободных кислот и к концу хранения (12 мес.) кислотность увеличилась почти в два раза во всех жирах, независимо от цвета стекла тары.

Накопления перекисей в течение шести месяцев хранения не наблюдается во всех жирах, независимо от цвета стекла тары. После шести месяцев хранения количество перекисей увеличивается и достигает максимума для жиров в коричневых и зеленых бутылках к концу восьми месяцев, а для жира в бутылках из бесцветного стекла наивысшая точка кривой перекисей относится к девяти месяцам хранения.

На рис. 28, 29 и 30 видна динамика окислительных процессов жиров, хранившихся при температуре 25 и 15° в отсутствие света.

В опытах по хранению трескового жира в темноте в течение четырех месяцев лучшая сохранность витамина А наблюдается при хранении жира в коричневой бутылке, затем в зеленой и наконец в бесцветной.

С шестого по десятый месяцы витамин А как бы стабилизируется, и разрушение незаметно, после десятого месяца наступает дальнейшее разрушение витамина А.

Кислотность жира до шести месяцев его хранения при температуре 25 и 15° в темноте повышается незначительно. После шести месяцев хранения происходит нарастание свободных жирных кислот.

Количество перекисей при хранении жира в течение шести месяцев во всех видах тары (5-литровые) и при разных температурах не увеличивается. Это наглядно можно проследить на рис. 30.

Характер кривых перекисей такой же, как в опытах с мелкой тарой. Однако количество перекисей даже при температуре 25° и при условии рассеянного света в жирах, хранившихся в пятилитровых бутылках, не достигает больших величин.

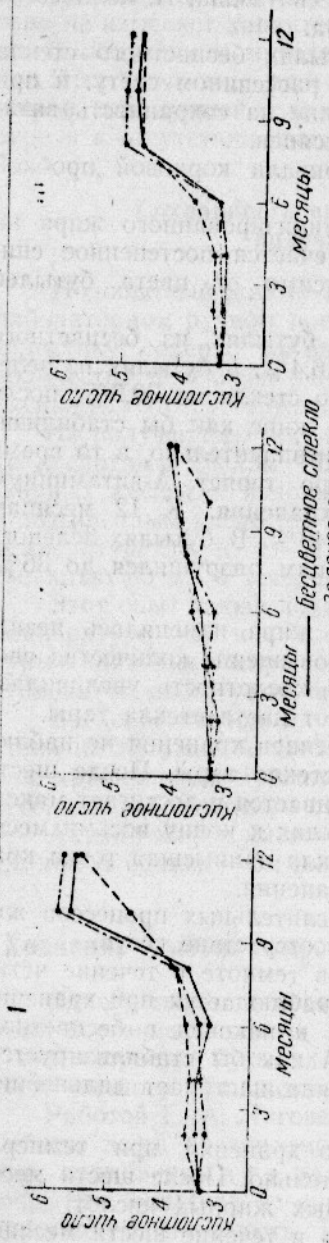


Рис. 29. Изменение кислотных чисел в тресковом витаминизированном жире. Хранение в 5-литровых бутылках различного цвета стекла: I — хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II — хранение в темноте при +25°, III — хранение в темноте при +15°.

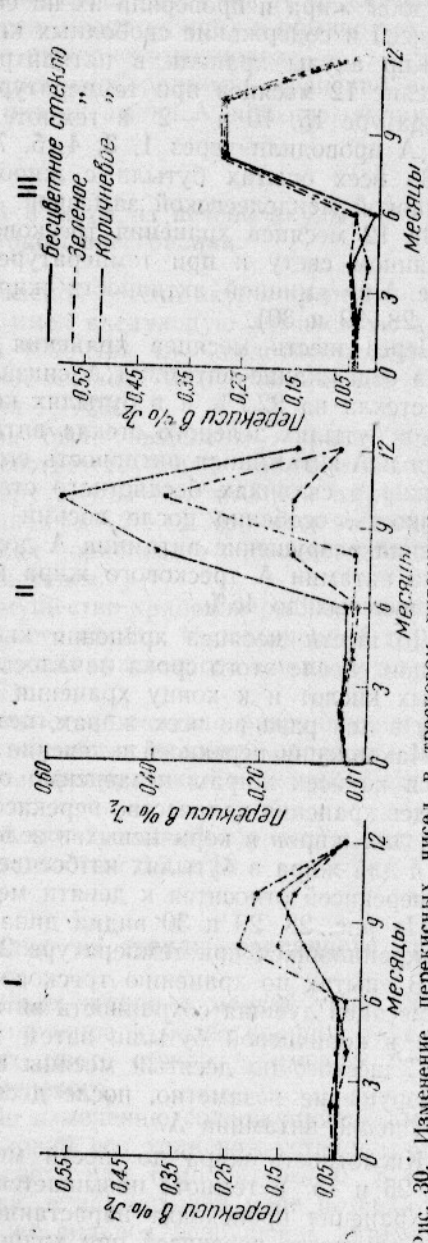


Рис. 30. Изменение перекисных чисел в тресковом витаминизированном жире при хранении в стеклянной таре различного цвета: I — хранение при рассеянном свете при температуре +25°, II — хранение в темноте при температуре +25°, III — хранение в темноте при температуре +15°.

В рыбьих жирах, хранящихся в крупной таре, окислительные процессы протекают медленнее чем в жирах, находящихся в мелкой таре. Это явление подтверждается также и менее резким снижением iodных чисел жира, хранившегося в крупной таре.

Подводя итоги опыта хранения рыбьего жира в пятилитровых бутылках, можно отметить, что все процессы в жире идут более медленно, чем в жирах, расфасованных в мелкую тару (50 мл). Накопление перекисей в жире, хранившемся в пятилитровых бутылках, достигает только 0,58%, в склянках же 50 мл оно доходит до 3%, а иногда и выше. То же можно сказать и о накоплении свободных жирных кислот. Поскольку окислительные процессы жира замедлены, разрушение витамина А также происходит медленнее.

Хранить рыбы жиры следует в крупной таре, соблюдая при этом соответствующие условия.

Для доказательства приводим сравнительные данные по хранению трескового витаминизированного жира в таре различной емкости и цвета (см. табл. 4), которые показывают преимущество хранения жира в крупной таре из зеленого стекла.

Таблица 4

Сравнительные данные по хранению трескового витаминизированного жира в таре различной емкости и цвета

Образец	Режим хранения		Активность витамина А инт. ед. на 1 г		% разрушенного витамина А			
	температура (°C)	освещение	тара	исходная	после 12 мес. хранения			
					в таре ем- костью 50 мл	в таре ем- костью 5 л	в таре емкостью 50 мл	в таре емкостью 5 л
Тресковый витаминизи- рованный жир	25	Рассеянный свет	Бесцветное стекло	550	Нет	280	100	49,0
То же	25	То же	Зеленое стекло	550	—	350	—	36,4
"	25	"	Коричневое стекло	550	Нет	300	100	45,5
"	25	Темнота	Бесцветное стекло	550	Нет	170	100	69,0
"	25	То же	Зеленое стекло	550	—	400	—	27,3
"	25	"	Коричневое стекло	550	Нет	170	100	69,0
"	15	"	Бесцветное стекло	550	Нет	220	100	60
"	15	"	Зеленое стекло	550	—	350	—	36,4
"	15	"	Коричневое стекло	550	Нет	230	100	58,0

Хранение жира печени акулы, полученного методом мягкого щелочного гидролиза, в пятилитровых бутылках бесцветного стекла

Храниению подвергался жир, полученный путем мягкого щелочного гидролиза.

Для того чтобы доказать преимущество хранения жира в крупной таре, были поставлены дополнительно следующие опыты с акульим жиром.

Опытное хранение проводилось при температуре 25° при условии рассеянного света и в темноте, а также при температуре 15, 10 и —2°. Наблюдение за образцами жира велось в течение 12 месяцев, а контроль образцов проводился через 1, 3, 4, 5, 7 и 12 месяцев. В жире определялось содержание витамина А, количество перекисей, кислотность и иодные числа.

Сравнивая полученные данные по сохранности витамина А в акульем жире, хранившемся в бесцветных склянках емкостью 50 мл (рис. 18), с данными по хранению такого же жира в пятилитровых стеклянных бутылках бесцветного стекла при температуре 25, 15, 10 и —2°, констатируем лучшую сохранность витамина А в жире, хранившемся в пятилитровых бутылках (см. рис. 18, 19, 31).

Для наглядности в табл. 5 приведены сравнительные данные по хранению акульего жира в таре различной емкости.

Таблица 5

Образец	Режим хранения			Активность витамина А инт. ед. в 1 г		% разрушенного вит. А.		
				исходная	после 12 месяцев хранения			
	температура (°С)	освещение	тара		в таре емкостью 50 мл	в таре емкостью 5 л	в таре емкостью 50 мл	в таре емкостью 5 л
Акульий жир	25	Рассеянный свет	Бесцветное стекло	2120	Следы	1000	100	52,9
То же	25	Хранение в темноте	То же	2120	290	1300	86,4	38,7
"	15	То же	"	2120	Нет	1340	100	36,8
"	—2	"	"	2120	515	1770	75,7	16,8

Из табл. 5 видно преимущество хранения жира в пятилитровых бутылках при температуре —2°. За 12 месяцев в склянках емкостью 50 мл витамин А почти полностью разрушился, в то время как в пятилитровых бутылках при той же температуре витамина А разрушилось лишь на 16,8%. Накопление перекисей и свободных кислот в течение трех месяцев не наблюдается (см. рис. 31). После этого начинается рост перекисей и максимум их накопления приходится на пятый, седьмой месяцы хранения, после чего их количество резко падает. В пятилитровых бутылках жир накапливает перекисей в три-четыре раза меньше, чем в склянках емкостью 50 мл. Следовательно, процессы окисления в склянках большой емкости протекают более медленно.

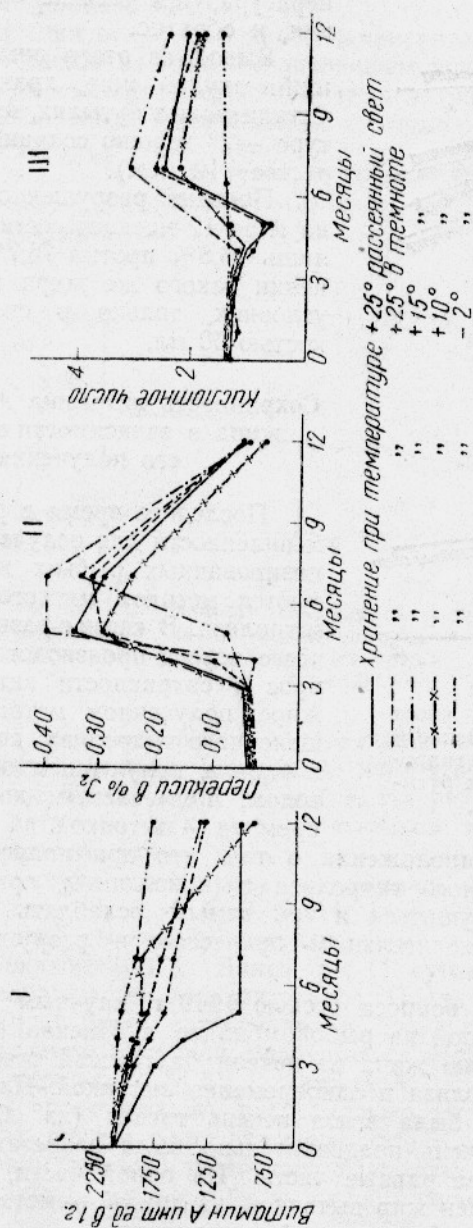


Рис. 31. Жир печени акулы, полученный методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в 5-литровых бутылках бесцветного стекла: I — разрушение витамина А, II — изменение перекисных чисел, III — изменение кислотных чисел.

Насыщение двойных связей в жире при температуре -2° , естественно, происходит гораздо медленнее, чем при температуре 25° (рис. 32).

Снижение иодных чисел, характеризующих насыщение двойных связей, наблюдается после одного месяца хранения, причем снижение иодных чисел идет пропорционально температуре, т. е. чем выше температура, тем больше скачок падения, и обратно.

Вывод из этого опыта следующий: акулий жир, хранившийся в пятилитровых бутылках, при температуре -2° хорошо сохранил свои качества (12 мес.).

Процент разрушенного витамина А за 12 месяцев составляет всего лишь 16,8% против 75,7% при хранении такого же жира в таких же условиях, только в склянках емкостью 50 мл.

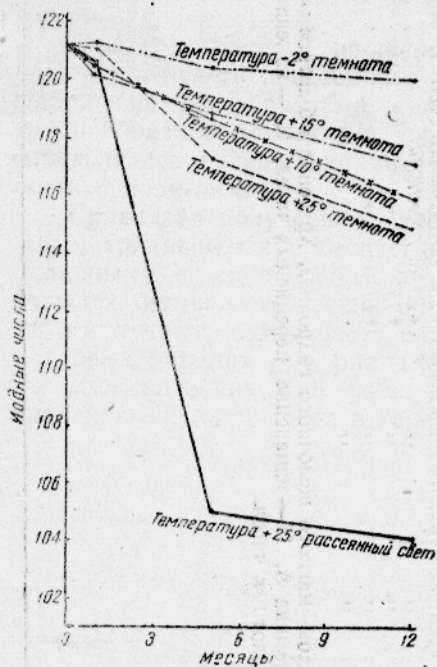


Рис. 32. Изменение иодных чисел жира печени акулы, полученного методом мягкого щелочного гидролиза. Хранение в 5-литровых бутылках бесцветного стекла.

Сохранность витамина А трескового жира в зависимости от способа его получения

Последнее время в рыбной промышленности для получения витаминизированных рыбьих жиров пользуются методом мягкого щелочного гидролиза. В связи с разворачиванием этого нового производства встал вопрос о сохранности витамина А в жире, полученном методом мягкого щелочного гидролиза, по сравнению с жиром, полученным обычным методом, применяемым до последнего времени — вытопкой.

Есть некоторые предположения о том, что при получении жиров методом мягкого щелочного гидролиза антиоксиданты, присущие данному жиру, могут разрушаться и тем самым ослаблять способность жира противостоять окислительным процессам и разрушению витамина А.

Для проверки этого вопроса осенью 1949 г. научным сотрудником ВНИРО М. Н. Румянцевой на рыбокомбинате в Лиенае была проведена работа по получению жира из печени балтийской трески методом мягкого щелочного гидролиза и одновременно вытопкой. Для получения жира двумя способами была взята печень трески (из общей бочки) в количестве 10 кг. Печень предварительно была разрезана на куски и затем поделена на две равные части. Из одной части, взятой для опыта, печени был получен жир вытопкой, из другой — методом мягкого щелочного гидролиза по общепринятой инструкции.

По всей вероятности, при разделении печени на две части оказалось, что эти части неодинаковы по содержанию витамина А в жире печени.

Вытопка производилась на водяной бане. Температура вытапливаемой массы поддерживалась 80° .

Жир, полученный методом мягкого щелочного гидролиза, содержал витамина А 480 инт. ед. в 1 г и имел кислотное число 0,1; жир, полу-

ченный вытопкой, содержал 1400 инт. ед. в 1 г и имел кислотное число 2,1.

Такая различная А-витаминная активность жира, как было выше указано, явилась результатом неоднородности сырья печени, из которой получен жир. Несмотря на разнородность полученных образцов, мы решили провести опыты по сравнению с относительной стойкостью витамина А при хранении жира.

Для решения вопроса, в каком жире витамин А более стоек, в полученном вытопкой или мягким щелочным гидролизом, жиры выдерживались в термостате с постоянной температурой 30°. Опыты проводились в чашках Петри (открытых), в которые жир был налит по 50 мл.

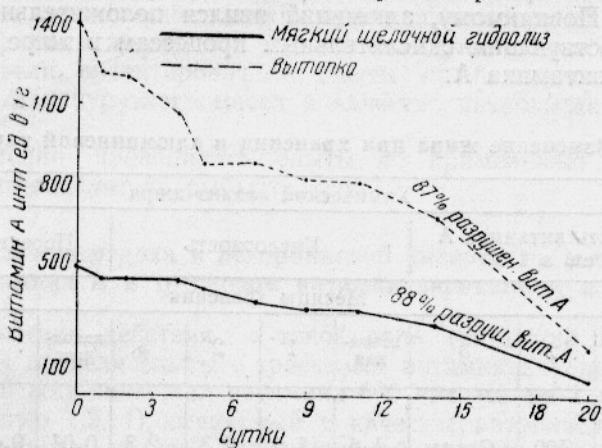


Рис. 33. Сохранность витамина А в тресковом жире (балтийская треска) в зависимости от способа его получения. Термостатная выдержка при температуре 30°.

Периодически жир проверялся на содержание витамина А. Опыт проводился до тех пор, пока в одном из жиров осталось количество витамина А, равное 50—100 инт. ед. в 1 г. На рис. 33 изображены кривые разрушения витамина А в жире балтийской трески при хранении его в течение двадцати суток.

На протяжении этого срока проводилась проверка на содержание витамина А через 1, 2, 4, 5, 7, 9, 11, 14 и 20 суток. На пятые сутки жир, полученный вытопкой, потерял витамина А 37,2%, а жир, полученный гидролизом 16,7%. Далее, до 11 суток падение А-витаминной активности наблюдается незначительное. После этого срока разрушение витамина А идет более интенсивно, в результате чего на 14-е сутки в жире, полученном вытопкой, разрушилось 44% витамина А, а в жире, полученном гидролизом, 51,5% витамина А.

Через 20 суток процент разрушенного витамина А достигает как в том, так и в другом жире примерно 88%. Следовательно, жир, полученный методом мягкого щелочного гидролиза, не отличается по способности сохранить витамин А от жира, полученного вытопкой.

Влияние алюминиевой тары на сохранность витамина А трескового витаминизированного жира

Тресковый витаминизированный жир расфасовывали в алюминиевую тару и оставляли на хранение. Жир в начале хранения имел следующие показатели: содержание витамина А 460 инт. ед. в 1 г, кислотность 1,6, количество перекисей 0,04% J₂. Для хранения применялись

алюминиевые бюксы емкостью 75 мл. Хранение проводилось при температуре 25 и 10°. Данные, представленные в табл. 6, показывают, что в жире, хранившемся в алюминиевой таре при температуре 25°, идет быстрое разрушение витамина А. Как видно из табл. 6, через три месяца хранения жира в нем обнаружены только следы витамина А. Количество свободных кислот, и особенно перекисей, сильно возрастает, достигая к концу третьего месяца 4,3% J₂. При температуре 10° происходит менее значительное разрушение витамина А, однако к концу третьего месяца оно достигает 37%. Накопление свободных кислот идет также интенсивно. Перекиси накапливаются, главным образом, в течение третьего месяца хранения, что совпадает с наибольшим разрушением витамина А. Повидимому, алюминий явился положительным катализатором, способствующим окислительным процессам в жире и тем самым разрушению витамина А.

Таблица 6

Изменение жира при хранении в алюминиевой таре

Температура (°С)	Химический анализ жира											
	Активность витамина А инт. ед. в 1 г				Кислотность				Перекиси (в % иода)			
	Месяцы хранения											
	исход- ная	1	2	3	исход- ная	1	2	3	исход- ная	1	2	3
25	460	270	100	Следы	1,6	1,6	2,3	2,3	0,04	0,04	2,4	4,3
10	460	404	400	290	1,6	1,6	2,3	2,3	0,04	0,04	0,5	2,3

Действие антиокислителей на сохранность витамина А в рыбьих жирах

α-токоферол является сложным одноатомным, насыщенным алко-голем состава C₂₉H₅₂O₂ (витамин Е). За последнее время многие авто-ры применяют его в качестве антиоксиданта, удлинняя тем самым сроки хранения жиров.

Рядом авторов были испытаны в качестве антиоксидантов α, β и токоферолы.

В результате опытов установлено, что токоферолы при высоких кон-центрациях являются антиокислителями для витамина А. Эффективность чистых токоферолов как антиокислителей для витамина А была повы-шена в случае применения их в соединении с лецитином.

Г. Х. Бунятян и Г. В. Комальян (5) применяли в качестве антиокси-данта аминоэтиловый алкоголь или коламин NH₂CH₂CH₂-ОН.

Авторы установили, что коламин сам по себе, при самоокислении жиров и витамина А, проявляет антиоксидантное действие, он является одним из естественных антиоксидантов наряду с токоферолом.

Сочетаясь с медью, коламин образует сильную прооксидантную комбинацию. Далее авторами был испытан коламин в комбинации с аскорбиновой кислотой. Эта комбинация дает более мощную анти-оксидантную систему, чем каждый из них в отдельности. Их совместное применение авторы рекомендуют для предотвращения жиров от само-окисления и для сохранения в них витамина А. При этом жир одно-

временно обогащается аскорбиновой кислотой, которая, как показали их исследования в жирах, так же хорошо сохраняется.

Коламин, применяемый в количествах 0,01—0,05 мг на 30 г жира, не влияет на качество жира и не может оказать вредного действия на организм.

По литературным данным известно, что некоторые растительные жиры, а главным образом масла семян зародышей некоторых злаков, а также хлопка, сои, кукурузы, содержат витамин Е. Так, масло пшеничных зародышей содержит до 0,3% витамина Е. Масло хлопковое содержит до 0,2% витамина Е (3). Следовательно, указанные растительные жиры содержат в своем составе естественные антиокислители, которые также можно использовать путем добавления их в небольшом количестве к рыбьим жирам для удлинения индукционного периода жира.

Мы провели ориентировочные опыты по использованию хлопкового, соевого и кукурузного масел в качестве антиокислителей рыбных жиров.

Одновременно проводились опыты по применению α -токоферола в качестве антиокислителя рыбьего жира.

Влияние α -токоферола и аскорбиновой кислоты на сохранность витамина А в тресковом витаминизированном жире

Для выяснения действия α -токоферола (витамина Е) как антиокислителя мы провели опыты с тресковым витаминизированным жиром.

Тресковый жир содержал витамина 690 инт. ед. на 1 г и имел кислотность, равную 1,2. Применяемый в качестве антиокислителя α -токоферол был получен, методом молекулярной дистилляции, из лаборатории проф. В. Н. Букина. В наших опытах α -токоферол мы добавляли к жиру в количествах 0,01, 0,05 и 0,1%.

Для усиления антиоксидантной системы к α -токоферолу добавляли аскорбиновую кислоту.

В работе Г. Х. Бунятына (5) не указана методика введения аскорбиновой кислоты в жир, поэтому после некоторых экспериментов мы решили вводить аскорбиновую кислоту при помощи глицерина. Глицерин как трехатомный спирт является одной из составных частей жира. Опытным путем было найдено минимальное количество глицерина, необходимое для растворения аскорбиновой кислоты.

Аскорбиновую кислоту для введения ее в жир в комбинации с α -токоферолом брали в количестве 1 мг на 1 г жира (по рекомендации Г. Х. Бунятына).

Нами найдено, что 100 мг аскорбиновой кислоты могут раствориться в 0,5 г глицерина. Следовательно, при дозировке аскорбиновой кислоты в 0,1% следует брать на 1 кг жира 1 г аскорбиновой кислоты, растворенной в 5 г глицерина. Техника введения аскорбиновой кислоты в рыбы жиры следующая: 0,1 г аскорбиновой кислоты добавлялось к 0,5 г глицерина. Растворение аскорбиновой кислоты в глицерине достигается при помощи нагревания на водяной бане в течение 2—5 минут до температуры 50—60°. После полного растворения аскорбиновой кислоты в глицерине, ее добавляют к 100 г жира.

Для сокращения сроков хранения испытуемые образцы витаминизированного трескового жира наливали в открытые чашки Петри и помещали в термостат с постоянной температурой 35°. В качестве контроля мы брали тресковый витаминизированный жир без добавки антиокислителей. Опыт термостатной выдержки проводился до полного разрушения витамина А во взятых образцах. В нашем опыте полное разрушение витамина А наступило через 200 часов пребывания жира в термостате.

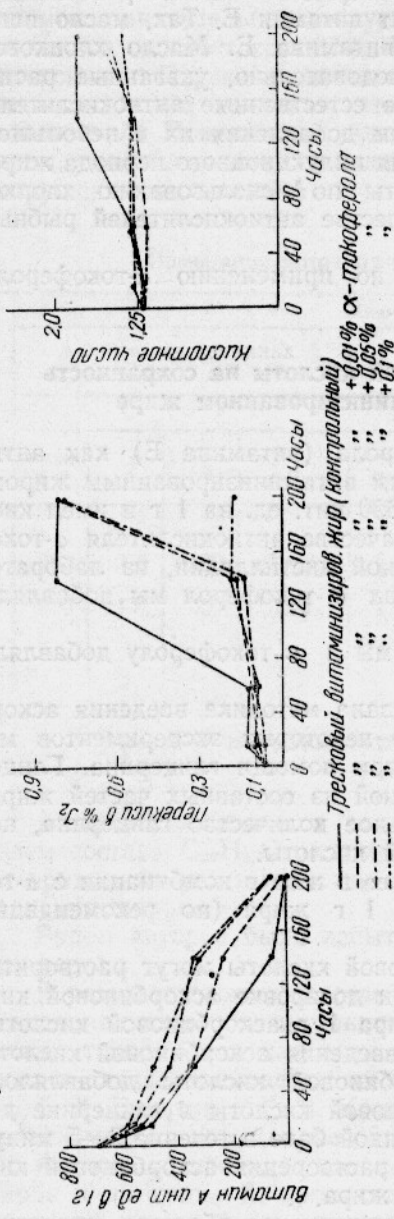


Рис. 34. Влияние α-токоферола на изменение трескового витаминизированного жира в условиях термостатной выдержки при температуре +35°.

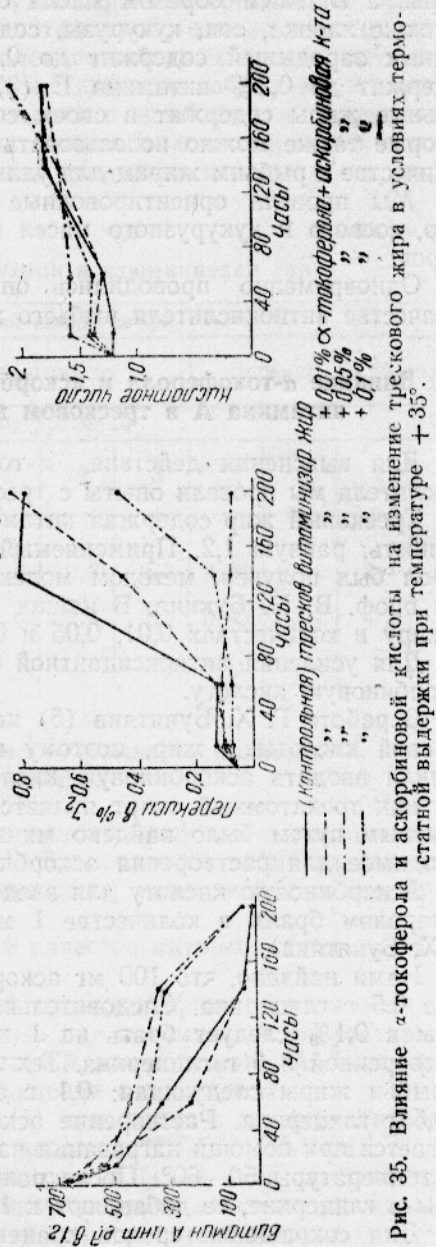


Рис. 35. Влияние аскорбиновой кислоты на изменение трескового жира в условиях термостатной выдержки при температуре +35°.

В период термостатной выдержки проводилась проверка жира на содержание в нем витамина А, количества перекисей и свободных жирных кислот через 18, 60, 140 и 200 часов. Результаты опытов по влиянию α -токоферола в концентрациях 0,01, 0,05 и 0,1% представлены на рис. 34.

Из рис. 34 видно, что добавление к тресковому витаминизированному жиру α -токоферола в количестве 0,05 и 0,1% дало хорошие результаты. Через 18 часов термостатной выдержки уже наметилась разница в сохранности витамина А в различных образцах жира (табл. 7). Через 60 часов эта устойчивость выявилась резче и по истечении 140 часов определилась полная картина, а именно — контрольный образец трескового витаминизированного жира полностью потерял А-витаминную активность, в то время как образец жира с добавкой 0,01% α -токоферола сохранил витамина А 33%. Что касается жира с добавкой α -токоферола в количестве 0,05 и 0,1%, то они дали совершенно одинаковые результаты, т. е. процент разрушенного витамина А составляет через 140 часов 52,5%.

Самое большое увеличение кислотного числа и количества перекисей за период термостатной выдержки приходится на контрольный образец.

Аскорбиновая кислота, добавленная в комбинации с α -токоферолом (во всех взятых концентрациях), не оказала влияния на сохранность витамина А в тресковом витаминизированном жире.

Полученные нами цифры, показанные на рис. 35 и табл. 7, еще раз доказывают, что прибавление к жиру, находящемуся на хранении, α -токоферола в концентрациях 0,5—0,1% оказывает значительное влияние на сохранность витамина А.

После 140-часовой выдержки в термостате тресковый витаминизированный жир с добавкой 0,05 и 0,1% α -токоферола и с прибавлением аскорбиновой кислоты вместе с α -токоферолом дал один и тот же результат, т. е. один и тот же процент разрушения витамина А в жире (52,5, 50, 53,7%).

Таблица 7

Разрушение витамина А трескового витаминизированного жира при добавлении к нему антиокислителей. Хранение в условиях термостата при температуре 35°

Антиокислитель	% разрушения витамина А			
	ч а с ы			
	18	60	140	200
Контрольный	27,6	50,8	100	100
α -токоферол 0,01%	21,9	49,7	67,0	100*
То же, 0,05%	18,9	37,7	52,5	Следы
" 0,1%	16,0	29,0	52,5	Следы
α -токоферол 0,01% }	21,0	67,0	100	100
Аскорбиновая кислота				
α -токоферол 0,05% }	23,7	34,8	50,0	Следы
Аскорбиновая кислота				
α -токоферол 0,1% }	15,3	44,8	53,7	Следы
Аскорбиновая кислота				

Менее наглядную картину дали опыты по длительному хранению жира с α -токоферолом и аскорбиновой кислотой при температуре 10 и 25° в склянках из коричневого стекла.

За семь месяцев хранения при температуре 25° тресковый жир по всем вариантам опыта потерял $\frac{2}{3}$ своей витаминной активности. Лучшие результаты получены при температуре 10° с добавкой α -токоферола в концентрации 0,05 и 0,1% (рис. 36).

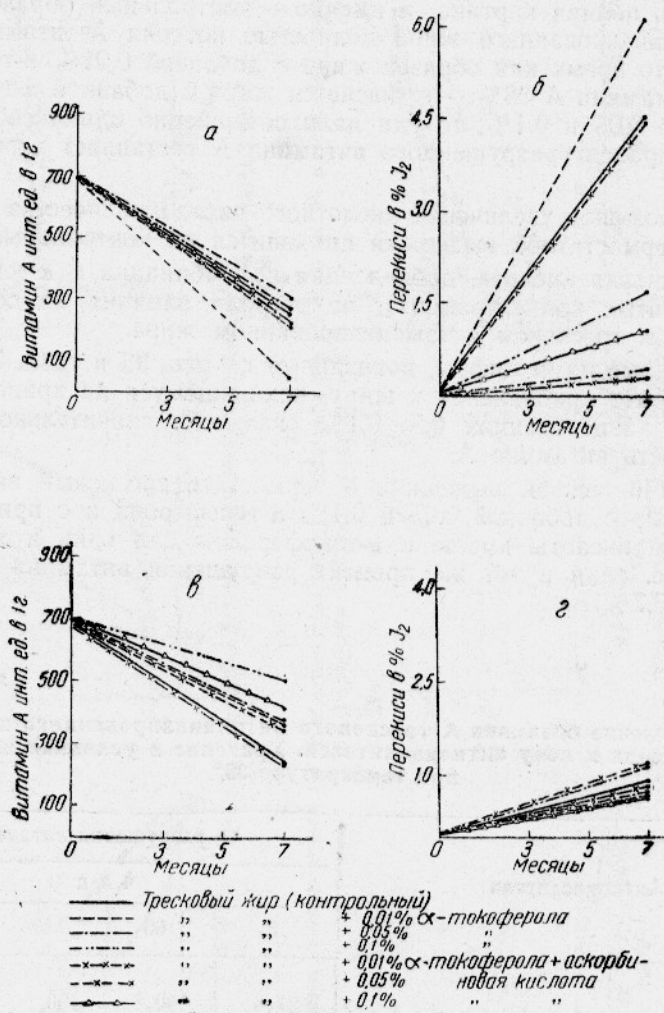


Рис. 36. Влияние α -токоферола и аскорбиновой кислоты на изменение трескового витаминизированного жира: а — изменение витамина А при хранении в темноте при температуре +25°, б — изменение перекисей при хранении в темноте при температуре +25°, в — изменение витамина А при хранении в темноте при температуре +10°, г — изменение перекисей при хранении в темноте при температуре +10°.

Добавка аскорбиновой кислоты в этих опытах также не создала более сильной антиоксидантной системы в тресковом жире (табл. 8).

Разрушение витамина А трескового витаминизированного жира при добавлении антиокислителей. Хранение при температуре 10 и 25°

Антиокислитель	% разрушения витамина	
	температура 10°	температура 25°
	через 7 мес.	через 7 мес.
Контрольный	65,3	68,0
α -токоферол 0,01%	47,9	92,8
То же 0,05%	46,4	56,6
" 0,1%	27,6	60,0
α -токоферол 0,01% Аскорбиновая кислота }	65,3	71,0
α -токоферол 0,05% Аскорбиновая кислота }	50,8	70,0
α -токоферол 0,01% Аскорбиновая кислота }	40,0	62,4

Применение хлопкового, соевого и кукурузного масла в качестве антиокислителей витамина А

Тресковый витаминизированный жир, содержащий витамина 380 инт. ед. в 1 г с кислотным числом, равным 1,8, и перекисным числом 0,05% J_2 находился на хранении с добавлением к нему в качестве антиокислителя хлопкового, соевого и кукурузного масел, которые были испытаны на присутствие в них витамина Е (токоферола). Определение витамина Е проводилось по методу Захаровой и Девятнина (3) Нами обнаружены следующие количества витамина Е (в %):

В хлопковом масле	0,05
В соевом "	0,04
В кукурузном "	0,06

Опытные образцы жира хранили в склянках бесцветного стекла емкостью 50 мл с завинчивающимися крышками, на рассеянном свете при температуре 25°. Опыт проводили до значительного разрушения витамина А во взятых жирах. Систематически проводилось испытание на А-витаминную активность жира, количество перекисей и кислотное число.

Хлопковое, соевое и кукурузное масла вводились в тресковый витаминизированный жир в количестве 1 и 5%. Эти количества выбраны нами из тех соображений, что практически больший процент растительных масел вводить в качестве антиокислителей в рыбы жиры нет смысла.

Вводя 1 и 5% хлопкового масла в рыбий жир, последний получает 0,0005 и 0,0025% витамина Е в качестве антиокислителя. Наблюдения показали, что в контрольном образце трехмесячного хранения витамина А не обнаружено. Образцы с добавкой 1% хлопкового, соевого и кукурузного масел сохранили витамин А больше, чем образцы с добавкой 5% масла (рис. 37).

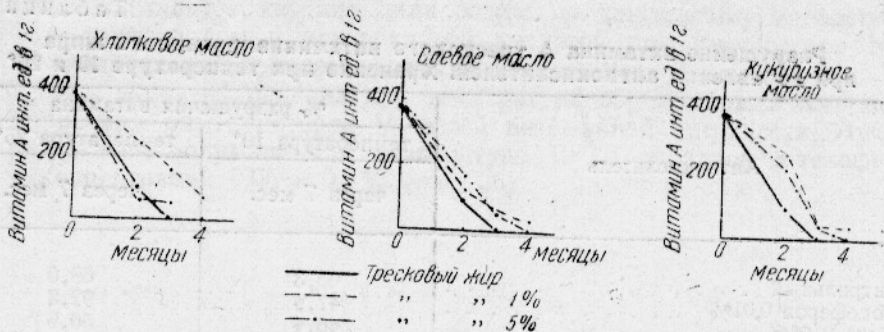


Рис. 37. Влияние естественных антиокислителей на сохранность витамина А в тресковом витаминизированном жире. Хранение при рассеянном свете и температуре $+25^{\circ}$.

После четырехмесячного хранения во всех образцах жира, в которых было добавлено 5% хлопкового, соевого и кукурузного масел, обнаружено полное разрушение витамина А. В жирах, в которые было добавлено 1% этих масел, за тот же срок оставалось еще некоторое количество витамина А. Объяснение этому явлению могли дать только дальнейшие исследования, которые мы, к сожалению, не проводили.

Выводы

1. В витаминизированных жирах при хранении происходят те же изменения (нарастание перекисей, увеличение кислотного числа, насыщение непредельных связей), как и в обычных рыбьих жирах.
2. Добавка концентрата витамина А до содержания 5000, 10 000 инт. ед. на 1 г к тресковому и акульему жиру не изменяет характера процессов, происходящих в жире при хранении.
3. Не рекомендуется хранить рыбьи жиры при температуре 25° , так как эта температура не обеспечивает сохранности витамина А.
4. Температура 15° и 10° обеспечивает сохранность витамина А рыбьих жиров в склянках (50 мл) из коричневого стекла только в течение одного месяца.
5. При длительном хранении трескового витаминизированного жира в пятилитровых бутылках из бесцветного, зеленого и коричневого стекла лучше всего витамин А сохранился в бутылках зеленого цвета.
6. Накопление перекисей при хранении жира при рассеянном свете и в таре бесцветного стекла идет в большинстве случаев, в два раза интенсивнее, чем в отсутствие света.
7. При длительном хранении рыбьих жиров накопление перекисей наблюдалось на седьмой или девятый месяцы хранения. После этого количество перекисей резко снижалось, достигая своего первоначального значения. В конце хранения наблюдалось вновь увеличение количества перекисей.
8. Максимум накопления перекисей в жире при хранении совпадает с наибольшим разрушением витамина А. Однако перекиси по своей лабильности не могут служить показателем сохранности витамина А в рыбьих жирах, находящихся на хранении.
9. Снижение иодных чисел рыбьего жира при хранении прямо пропорционально времени хранения и зависит от температуры хранения и степени освещения.

10. Лучшая сохранность витамина А в рыбьих жирах, находящихся на хранении при разной температуре (25, 15 и -2°), наблюдается при хранении в отсутствие света, а также в склянках из коричневого стекла.

11. Стойкость витамина А при хранении жира, полученного методом мягкого щелочного гидролиза, не отличается от стойкости витамина А жира, полученного вытопкой, так как жир, полученный методом холодного прессования, при длительном хранении изменяется так же, как и жир, полученный методом щелочного гидролиза.

12. Добавление к жиру в качестве антиокислителя 0,05 и 0,1% α -токоферола обеспечивает лучшую сохранность витамина А в рыбьих жирах. Разрушение витамина А в жире при добавлении 0,1% α -токоферола составляет за семь месяцев 27,6% против 65,3% в контрольном образце.

13. Аскорбиновая кислота в комбинации с α -токоферолом не создает более сильного антиокислительного действия для рыбьих жиров, чем только α -токоферол.

14. Добавление к тресковому витаминизированному жиру хлопкового, соевого и кукурузного масел, содержащих витамин Е (антиокислитель жиров), повышает устойчивость витамина А по сравнению с контрольным образцом.

15. Жиры с высоким содержанием витамина А более быстро теряют свою витаминную активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букин В. Н., Витамины, 1941.
2. Кудряшов Б. А., Биологические основы о витаминах, 1948.
3. Девятнин В. А., Витамины, 1948.
4. Лаговская Е. А., Изменение витаминности рыбьего жира в зависимости от условий его хранения, Изв. ТИНРО, 1947.
5. Бунятян Г. Х. и Камалян Г. В., Действие коламина и аскорбиновой кислоты на самбоксисление жиров и витамина А, «Биохимия», т. 13, вып. 2, 1948, стр. 109.
6. Измайлов Н. А., Определение температурных коэффициентов разрушения витамина С в жидких препаратах, как метод оценки их устойчивости при хранении, Биохимия, т. 10, вып. 3, 1945.
7. Козин Н. И., Химия и товароведение пищевых жиров, 1949, ГОСТ, 3880—47
8. Захарова и Девятнин В. Д., Метод определения витамина Е. Доклад на 3-й Всесоюзной конференции по витаминам. Тезисы, изд. Академии наук СССР, 1944.
9. А. А. Зиновьев, Химия жиров, 1939.