ДВ 486
Ж 736

НАУЧНЫЙ ИНСТИТУТ РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА
...acific Scientific Institute of Fisheries
ИЗВЕСТИЯ Том 7. Vol. 7. Bulletins

М. П. БЕЛОПОЛЬСКИЙ,
О. Б. МАКСИМОВ,
Е. Ф. КУРНАЕВ
Г. Г. КИРИЛЛОВ
В. И. РАЗУМОВСКИЙ

Жиры рыб и морских животных Дальнего Востока

Редакторы: В. Д. Болховитянов, М. П. Белопольский, Е. Ф. Курнаев

M. P. Belopolsky,
O. B. Maximoff,
E. F. Kurnaeff,
G. G. Kirilloff,
V. I. Razumovsky

The Far Eastern Fish and Sea Animal Oils

Editors: V. D. Bolhovitianoff, M. P. Belopolsky, E. F. Kurnaeff

ДАЛЬГИЗ
ХАБАРОВСК 1934 KHABAROVSK

ЭР02216

ДВГНБ

ЭР02216

Ав 486 + ДВ428+ДВ6131
ЯС7

ТИХООКЕАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ИНСТИТУТ РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА
The Pacific Scientific Institute of Fisheries
Известия Том 7 — Vol. 7. Bulletins

М. П. БЕЛОПОЛЬСКИЙ,
О. Б. МАКСИМОВ,
Е. Ф. КУРНАЕВ,
Г. Г. КИРИЛЛОВ,
В. И РАЗУМОВСКИЙ

ДВ государственная научная библиотека
88035
ЭЭГ
ДВГНБ

Жиры рыб и морских животных Дальнего Востока

Редакторы: В. Д. Болховитянов, М. П. Белопольский, Е. Ф. Курнаев

M. P. Belopolsky,
O. B. Maximoff,
E. F. Kurnaeff,
G. G. Kirilloff,
V. I. Razumovsky.

Д-ВКраевая Научная БИБЛИОТЕКА
Согласно списку КЗ Далькрайлита
0149.8662
V+V
Хабаровская краевая научная библиотека

The Far Eastern Fish and Sea Animal Oils

Editors: V. D. Bolbovitianoff, M. P. Belopolsky, E. F. Kurnaeff.

ДАЛЬГИЗ
ХАБАРОВСК 1934 KHABAROVSK

ЭР02216

ДВГНБ

ЭР02216

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Ощущаемый в настоящее время недостаток в жирах и маслах; роль их в питании населения и в промышленности вообще придают вопросам изыскания новых жировых источников значение первостепенной важности. Всякая возможность в этом отношении, выявляющаяся в той или другой отрасли народного хозяйства, должна быть учтена и использована.

Рыбная промышленность СССР—и дальневосточная в частности,—считавшая до последнего времени своей прямой обязанностью производство лишь специфически рыбных пищевых продуктов в виде соленых, копченых, свежемороженых рыбных товаров, рыбных консервов и пр., при достаточно рациональном использовании сырца может явиться источником весьма значительного количества жиров.

У некоторых рыб в известное время года жир составляет в весовом отношении большую часть сухого вещества тела, но из всего этого количества вследствие крайне нерациональных способов обработки используется иногда всего лишь 35-40 процентов; остальное количество его пропадает почти бесследно. За счет более полного использования подобного сырца рыбная промышленность может стать богатым источником новых пищевых и технических жиров.

Почти до последних лет в рыбе видели сырье исключительно пищевого значения и все внимание сосредоточивалось на с'едобных частях тела, на преподнесении их потребителю не только во вкусном, но и внешне красивом виде — с головкой и хвостом. Нес'едобные части и органы тела не вызывали никакого внимания. Внутренности, удаляемые у некоторых рыб перед обработкой, уничтожались—закапывались в землю или выбрасывались в море. Головки выбрасывались самим потребителем.

В последние годы вопрос о полной утилизации рыбных отходов был поставлен в порядок дня. Наряду с предложениями использовать для переработки на жир и тук рыбные отходы, получавшиеся на промыслах при укоренившихся способах обработки, намечаются новые способы, дающие возможность использовать сырец на 100 процентов или почти полностью. Однако и до сих пор 100-процентное использование сырца, несмотря на принципиальное признание совершенной его необходимости, фактически охватывает лишь очень незначительную долю улова. Пол'авляющее количество используется далеко не в полной

ЭР02216

мере, зачастую лишь на одну треть и менее. Такие способы обработки, как обезглавленные посолы, дающие большую экономию в расходовании материалов, затрате транспортных средств, дающие возможность получить большие количества новых видов продукции, крайне необходимых нашему народному хозяйству,—жиров, кормовой муки, удобрительных туков, клеевых веществ,—не только не встречают должной поддержки со стороны работников производства, но иногда даже вызывают неблагожелательное отношение.

Все это едва ли не в главной степени следует отнести на счет отсутствия конкретных цифр, наглядно иллюстрирующих все значение перехода к рациональным методам, отсутствия материалов, полно, ясно и верно характеризующих действительные ценность и значение новых видов продукции, которые могут быть получены из того же самого вида сырца и того же самого количества его при изменении методов обработки.

Жиры—важнейший продукт, получающийся из рыбных отходов, и правильное представление о действительном значении, свойствах и применении рыбьих жиров особенно поэтому важно, в первую очередь для тех работников, которые должны заниматься их производством.

Рыбьи жиры до настоящего времени имеют плохую репутацию, чем они обязаны почти исключительно неправильному, неумелому обращению с ними, вследствие которого они действительно приобретают дурные запах и вкус, делающие их пригодными почти только для кожевенной промышленности. Между тем по своим природным свойствам и качествам рыбьи жиры в большинстве случаев представляют весьма ценные продукты питания, каковыми они и являются в различных рыбных товарах—соленых, копченых, маринованных, свежемороженых, стерилизованных консервах и пр. Те же качества имеют и жиры, заключенные в отходах. И если у нас до сих пор они находят себе применение главным образом в кожевенном производстве, то, например, в Германии в 1930 году 645.000 центнеров жиров морского происхождения было потреблено в маргариновой промышленности. Использование их в этой отрасли Германия за последнее время все более увеличивает. По сравнению с 1929 годом в 1930 году применение их для производства маргарина увеличилось на 37 процентов*). В западно-европейской, американской и японской практике рыбьи жиры находят широкое применение в самых разнообразных отраслях хозяйства.

Однако для правильного и рационального использования различных рыбьих жиров необходимо знание их химической природы.

---

*) «Маслобойно-жировое дело», № 11, 1931 год.—Германская жировая промышленность в 1930 году».

ЭР02216

Не так давно еще все жиры, которые добывались из морских источников — различных пород рыб и морских млекопитающих, носили собирательные названия «рыбьих жиров» или «ворванней», без указания на точное видовое происхождение. Между тем даже поверхностное изучение жиров различных рыб и морских млекопитающих обнаруживает чрезвычайное разнообразие их химической природы, причем нельзя не только об'единять под одним общим названием «рыбий жир» или «ворвань» жиры отдельных представителей рыб и млекопитающих, но, по существу, нельзя даже говорить «селедочный жир», «тресковый», «нерпичий» и т. д., а следует называть их «селедочные», «тресковые», «нерпичьи» и т. д. жиры. Значительные колебания химического состава наблюдаются не только для жиров различных частей тела и органов животных, но и для одного и того же вида жира свойственна изменчивость химической природы, обусловливаемая рядом факторов биологического порядка, к которым предположительно можно относить характер питания, возраст, физиологическое состояние организма (напр.: нерест, щенка, период нагула) и другие. При практическом же использовании жиров правильность направления их для тех или иных хозяйственных нужд решают физико-химические свойства и состав этих жиров. Поэтому детальное изучение почти совершенно не исследовавшихся у нас д.-в. морских жиров, возможность добычи которых в ближайшем будущем может выражаться в сотнях тысяч центнеров, имеет чрезвычайно большое значение.

В настоящем сборнике помещены данные как собственные, полученные в результате работ химико-технологических лабораторий, так и заимствованные из русской и иностранной литературы, касающиеся рыбьих жиров в части возможности их добычи по Дальнему Востоку, химического их состава и рациональных путей использования. Надеемся, что выпуск сборника является вполне своевременным и он в известной степени раз'яснит действительное значение д.-в. рыбьих жиров и тем самым послужит к скорейшему переводу рыбной промышленности на рациональные методы. Считаем необходимым отметить, что, работая вдали от центра, не имея возможности регулярно следить не только за иностранной литературой, но зачастую и за отечественной, авторы данного сборника могли в отдельных случаях не учесть ценных указаний или цифр, имеющих отношение к работе. Поэтому за все указания и отзывы, какого бы характера они ни были, авторы заранее приносят благодарность.

Публикуемые работы выполнялись на протяжении двух с лишним лет и, например, исследование химического состава жира иваси, начатое в момент организации лаборатории химии и технологии жиров, в условиях крайнего недостатка оборудования и литературы, имеет уже двухлетнюю давность. Сроки окончания других работ указаны в тексте.

ЭР02216

В заключение авторы выражают глубокую признательность уважаемому профессору Сергею Леонидовичу Иванову, взявшему на себя труд просмотреть в рукописи работу по изучению химического состава жиров. Существенная помощь в аналитической части публикуемых работ была оказана Е. А. Лаговской и Е. И. Калетиной—сотрудницами лаборатории химии и технологии жиров Тихоокеанского научного института рыбного хозяйства, которым авторы приносят сердечную благодарность.

Май 1933 г.
Владивосток.

АВТОРЫ.

ДВГНБ

ЭР02216

Е. Ф. Курнаев

I. Дальневосточная рыбная промышленность как источник жиров.

Жиры являются одной из главнейших составных частей тела животных организмов как суши, так и моря. Имея, физиологически, значение основного запасного питательного материала, зачастую они занимают в весовом отношении больше половины сухого вещества тела.

В течение жизни животного эти отложения жировых запасов претерпевают все время закономерные колебания, находящиеся в прямой зависимости, с одной стороны, от состояния и периодических изменений окружающей среды (природы), которая в определенные сезоны года предоставляет животному богатые возможности для накопления пищевых запасов, а в другие почти, или совершенно, лишает этих возможностей, и с другой стороны—от происходящих в организме животного различных физиологических процессов, которые в свою очередь находятся в определенной связи с изменениями окружающей среды.

У морских животных, в широком смысле этого слова,—морского зверя, рыбы, беспозвоночных—основным фактором, влияющим на колебания в содержании жира, являются процессы, совершающиеся в связи с половыми физиологическими изменениями. Запасы жировых веществ, накопленные в периоды нагула, с началом усиленного развития половых желез начинают постепенно расходоваться, а во время икрометания рыб, щенки и линьки морского зверя растрачиваются организмом иногда почти целиком. В эти последние периоды многие виды рыб и морской зверь или совершенно перестают питаться или питаются в значительной мере более ослабленно. С окончанием же их (если эти периоды не связаны с гибелью организма, как у некоторых лососей) вновь начинается усиленное питание и жировые запасы постепенно восстанавливаются, достигая через некоторое время снова высших своих пределов.

Как известно, промышленная добыча рыб и морского зверя производится обычно в те периоды или моменты и в тех местах, когда животные, движимые тем или другим инстинктом, собираются большими массами. Добыча их в это время становится особенно удобной и выгодной.

Значительная доля уловов рыбы совершается при нересто-

ЭР02216

вых скоплениях. В это время, как мы отметили, рыба сильно тощает и в отношении добывания жира обычно не представляет почти никакого интереса. Некоторые виды наших промысловых рыб, напротив, добываются при скоплениях в местах питания, в периоды усиленной кормежки и максимального накопления пищевых запасов (например—дальневосточная иваси). Уловы этих рыб могут представлять богатейшие возможности для добывания жиров.

Основными источниками морских жиров являются рыбы и млекопитающие. Беспозвоночные, как правило, или вообще бывают бедны жиром или встречаются сами в небольших количествах, хотя некоторые из них, как, например, кальмар, представляют в этом отношении также известный интерес.

У морских млекопитающих—китов, ластоногих—запасы жира в главнейшей своей массе откладываются в виде слоя подкожного сала. При убое животного оно легко может быть изолировано простым срезанием от остального тела.

У рыб—отдельных видов их—скопления жира бывают в разных частях и органах тела. У тресковых, у акул почти все запасы жира собираются в печени; остальные части тела бывают совершенно тощими. У лососевых значительно более жирными являются голова, кости, плавники. У сельдей, дальневосточной иваси в периоды нагула наиболее высокое содержание жира наблюдается во внутренностях, но и в головках, самом мясе содержание его в это время также весьма значительно. У крупных частиковых пород рыб—сазана, дальневосточного толстолобика и др.—в особо значительных количествах жир откладывается во внутренностях (в виде «внутреннего сала»), хотя и у них мясо тушки и остальные органы и части тела—в первую очередь головки и кости—в периоды нагула обладают также высоким содержанием его.

За исключением разве печени (тресковых, акул и некоторых др. видов) и внутреннего сала (крупных частиковых и др.) во всех остальных случаях характер отложения жировых веществ в тканях тела рыб делает извлечение жира из них значительно более сложным, чем это имеет место для подкожного сала морского зверя.

Добыча морского зверя в нашем Союзе производилась до последнего времени почти исключительно для технических целей—ради добывания жира, из подкожного и головного сала, и кожи. Остальное тело животного, в том числе и мясо туши, если и использовалось, то только для изготовления кормовой муки и удобрительных туков. Лишь только теперь начинаются попытки применения мяса морзверя для изготовления различных пищевых продуктов—колбас, стерилизованных консервов и пр., что можно приветствовать, т. к. оно издревле служит для туземного населения Севера обыденной пищей, а в наше время с успехом идет на пищевые цели (мясо кита) в Японии.

ЭР02216

Жировые запасы млекопитающих издавна признавались законным сырьем для жировой промышленности.

Добыча рыбы, напротив, до самых последних лет производилась у нас почти исключительно для пищевых целей. Полезные вещества тела рыбы (белки и жиры) использовались в обычном виде рыбного мяса—свежем, соленом, консервированном в жестянках и т. д.

В довоенное время промышленники все внимание сосредоточивали на использовании наиболее ценных, съедобных частей тела и на превращении их в продукт не только вкусный, но и внешне красивый—с головкой и хвостом. Несъедобные части не служили предметом внимания и коэфициент использования полезных веществ всего тела рыбы в отдельных случаях не превышал 35—40 проц. Отходы промысловой разделки, применявшиеся для подлежащих засолке крупных рыб, в большей части или закапывались в землю или вывозились в море*). Между тем многие из них более чем наполовину состояли из жира. Вопросу утилизации этих отходов начали уделять должное внимание только в послереволюционное время. На рыбу, служившую ранее источником почти исключительно пищевых, специфически рыбных продуктов, доставляемых потребителю в виде разных рыбных товаров вместе с головами и хвостами, а для мелких рыб—вместе с внутренностями, стали смотреть до некоторой степени и как на источник известного количества технических жиров, кормовой муки и удобрительных туков.

Однако первые подсчеты возможной добычи жиров из объектов непосредственно рыбного промысла приводили к малоутешительным результатам.**) Да и позднейшие подсчеты***) принципиально мало отличались от первых. Причиной этому являлось то обстоятельство, что все авторы в своей оценке рыбной промышленности, как источника жировых ресурсов, исходили главнейшим образом из установки определить реальные возможности для существующего положения вещей. Вопрос о возможных количествах добычи жиров при переходе ее к раци-

---

*) *Ю. Балталон*—«Очерк добывания жира и исследования жиротопления в Каспийско-Волжском районе». Астрахань, 1909 г.

**) См. по этому поводу: 1) *В. Склабинский*.—«О добывании морских жиров в СССР», «Маслобойно-жировое дело» № 12 (29), декабрь 1927 года. 2) Проф. *М. Назаревский*.—«К вопросу о заготовке рыбьего и звериного жира» «Маслобойно-жировое дело», № 2 (43), февраль, 1929 г.; 3) *А. Шибалов*.—«Отбросы рыбных промыслов Астраханского района и их использование». «Маслобойно-жировое дело», № 7 (48), июль, 1929 г.

***) *А. Шибалов*.—«Утилизация отбросов рыбной промышленности», журнал «За социалистическое рыбное хозяйство», № 7, 1931 г. и *В. Мышленников* и *А. Микеев*.—«Состояние утилизации рыбных отходов по Волго-Каспийскому району», № 8-9 того же журнала за 1931 год.

ЭР02216

ональным методам использования сырца затрагивался лишь в общей форме.

В. Мышленников и А. Минеев, определяя фонды утильсырья по Волго-Каспийскому району для тех программных наметок по направлению сырца в обработку, которые были сделаны для годов первой пятилетки, касаются частично количественной стороны этого вопроса, но идут от обратного. Придя к выводу, что для запроектированной В.-К. госрыбтрестом утильустановки в г. Астрахани при существующих способах разделки и обработки рыбы получается большой недобор утильсырья для полной годовой загрузки завода, они заключают: «Это говорит за то, что рыбохозяйственным организациям В.-К. района, в связи с постройкой утильзавода необходимо будет переходить на новый ассортимент соленых рыбных товаров (обезглавленных), дабы создать необходимый фонд утильсырья, могущий обеспечить работу завода круглый год».

Переход к обезглавленным товарам признается здесь вполне допустимым, но необходимость его обосновывается не стремлением внедрять более рациональные методы работы, а потребностью утильзавода в утильсырье.

Таким образом, все расчеты возможных количеств добычи жиров из рыбного сырца производились у нас до сих пор лишь применительно к тем способам разделки и обработки, которые фактически имели место в промысловой обстановке. А так как в нашей промысловой действительности до сих пор в основном*) применяются еще издавна укоренившиеся способы, которые несут за собой потери, достигающие в конечном счете 50 % полезных веществ и выше**) (от содержания их во всем теле рыбы), то все эти расчеты могли привести лишь к сильно преуменьшенным цифрам против действительно возможных.

В самом деле, в настоящее время мы имеем в отдельных случаях до преступности расточительные способы использования сырца, уживающиеся на наших промыслах до последних лет только благодаря слабой еще изученности процессов, слабому контролю производства по рыбообрабатывающей промышленности. Посол иваси в неразделанном виде (основной способ ее обработки) приводит в итоге, по нашим подсчетам,***) к потере до 65 проц. жира, заключающегося во всем ее теле, т. к. потребитель из всей соленой рыбки в действительности использует только одни филейчики.

---

*) По крайней мере—на Дальнем Востоке.

**) Считая фактически использоваемой только ту часть тела рыбы, которая в действительности попадает в организм человека (хотя при этом необходимо было бы учесть еще и усвояемость).

***) Подробные расчеты приведены в подлежащей опубликованию нашей работе: «Пути рационализации обработки иваси». *К. А. Башкирова и К. Ф. Курнаева.*

ЭР02216

Для одного только 1932 года эти потери выразились фактически почти в 100.000 центнеров. (Подобные потери, надо думать, имеют место и в других районах, где применяются посолы неразделанной рыбы—сельди и др.). Ясно, что такое положение не может быть дальше терпимо. В ближайшие же годы обычный посол иваси должен быть заменен посолом разделанной рыбы, консервированием и др. А при переходе к обезглавленным посолам роль рыбной промышленности, как источника жировых ресурсов, резко изменится.

Основываясь в своих расчетах на имевшем место характере нашей промышленности, и В. Склабинский и проф. М. Назаревский*) неизбежно пришли к выводу о слабой значимости у нас в Союзе рыбьих жиров в общем балансе жиров из морских источников. Основное возможное количество их добычи связывалось с об'ектами зверобойного промысла—китами и ластоногими. Даже А. Потяев**)—смело уже подошедший к решению вопроса — придерживаясь, в основном, современного использования рыбы (программы направления сырца в обработку по 1331 году). в заключение хотя и приходит к очень солидной цифре—700-800 тысяч центнеров ежегодной добычи морских жиров (по Союзу), но, судя по всему характеру изложения статьи, выводит ее, главным образом, за счет убоя морского зверя.

Такие оценки могли признаваться справедливыми только с точки зрения старых взглядов на рыбу и морского зверя и старых методов их обработки. Современный же взгляд и на рыбу и на морзверя—полное, 100%-ое их использование: основные (с'едобные) части и органы тела—на пищевые цели, а все остальное (нес'едобное)—на пищевые, медицинские и технические жиры, кормовую муку, удобрительные туки, клей, жемчужный пат и пр.

Значение собственно-рыбной промышленности, как источника жировых ресурсов, только тогда и будет правильно определено, когда расчеты будут произведены применительно к наиболее рациональным и целесообразным путям использования и способам обработки сырца. Необходимость их внедрения признана и является директивой руководящих органов, и претворение их в жизнь—лишь вопрос времени. С каждым годом физиономия рыбной промышленности все более и более будет изменяться в сторону наиболее полного использования сырца. С каждым годом оценка рыбной промышленности, как источника жировых ресурсов, будет давать все более и более благоприятные результаты. Но расчеты, производимые для всякого текущего года, будут неверны для следующего, являясь всегда преуменьшенными,—пока процесс реорганизации ее не будет закончен.

---

*) См. выше.

**) Статья «Жировая проблема и рыбная промышленность», журнал «За социалистическое рыбное хозяйство», № 3, 1931 г.

ЭР02216

При таком положении вопрос о том, что мы можем ждать от рыбной промышленности в смысле добывания жиров при использовании всех ее возможностей, приобретает существенное значение. Этот материал необходим, как вообще для распределения программ жировой добычи по отдельным отраслям промышленности, так и для определения темпов перестройки рыбообрабатывающей промышленности.

Надо признаться, что отсутствие цифр, наглядно выражающих все конкретное значение перехода к наиболее рациональным методам, является невольным тормозом коренного изменения существующих способов обработки.

Когда конечная цель не является достаточно охарактеризованной в своих деталях, во всем своем значении, необходимость движения к ней не осознается с должной глубиной и личная инициатива, активные действия непосредственных проводников такого коренного изменения — работников производства —заменяются в достаточной мере пассивным выполнением такого задания, смысл которого для них не ясен, и процесс рационализации идет замедленными темпами.

Отсутствие подобных расчетов по различным промысловым районам, возможно, об'ясняется недостаточной изученностью самого сырца со стороны его ценности в пищевом и техническом отношении. В части об'ектов ДВ рыбной промышленности также не во всех случаях имеются точные материалы, но все же характер ее, как источника жировых ресурсов, при полной ее рационализации может быть выражен для практических целей в достаточной мере удовлетворительно.

Задаваясь вопросом о размерах возможной добычи жиров по ДВ рыбной промышленности, при переходе к рациональным методам обработки, было бы весьма интересно определить их с этой точки зрения не только для современных размеров уловов, но и для максимально возможных. Однако в этом последнем случае прямого ответа пока вопрос о допустимых пределах вылова по ДВ является еще предметом дискуссии, мы дать не можем. Но это не помешает нам произвести расчеты на круглые цифры уловов, например на 10000, 100000 центнеров сырца того или другого об'екта. Выведя коэфициент по возможной добыче жира для 10 тысяч центнеров сырца, все расчеты легко будет произвести и для других его количеств. По мере уточнения наших знаний о пределах уловов с помощью этих коэфициентов мы сможем уточнять и наши расчеты в отношении максимально возможной добычи жиров.

Прежде чем взяться за самые подсчеты, нужно условиться о том, какие способы обработки следует признать рациональными.

Для разных об'ектов эти способы, вообще говоря, могут быть принципиально разными, и для отдельных видов рыб их тело может служить источником для добывания жира в чистом виде в весьма различной степени.

ЭРДЛБ
ЭР02216

Сухое вещество тела рыбы состоит почти исключительно из белковых и жировых веществ—основных элементов нашей пищи. И главнейшее назначение рыбы—пищевое. Жир, заключающийся как в с'едобных, так и нес'едобных частях ее тела, по природе своей должен быть признан имеющим пищевое значение и практически почти весь может быть использован для пищевых целей*).

Из белковых же веществ в пищевом направлении практически могут быть использованы только те, которые заключены в с'едобных частях.

Наиболее рациональным путем использования рыбы и будет, как правило, использование максимальной части ее тела в пищевом направлении—в свежем состоянии или законсервированном тем или другим способом без коренного нарушения структуры и формы тела или, по крайней мере, без коренной его переработки (таковы соленые рыбные товары, свежемороженые, копченые, филе, жестяночные консервы и т. п.). В некоторых случаях достаточно рациональной может оказаться только более глубокая переработка тела рыбы — на пищевой и технический жир, пищевую и кормовую муку. Использование в основном здесь также будет пищевое, но с изолированием жира в чистом виде. Для некоторых об'ектов более рациональным, а иногда и единственно целесообразным путем будет переработка целиком на жир и кормовую муку (мелкая жирная рыба), или только на муку (мелкая тощая рыба).

В отдельных случаях, следовательно, сырьем для извлечения жира может являться все тело рыбы. Но при решении вопроса о рациональных способах использования того или другого вида рыбы необходимо иметь в виду специальное значение рыбьего мяса в нашем Союзе в настоящее время. Если взять наши рыбные уловы в масштабе всего Союза, то в весовом отношении основная масса полезных (питательных) веществ рыбьего мяса будет состоять из белковых веществ, и рыба расценивается нами прежде всего как источник белкового питания. Белки рыбы—полноценные, животного происхождения. В настоящее время, когда в скотском мясе, основном источнике существенно необходимых для человеческого организма животных белков, ощущается большой дефицит, недостаток их должен быть покрыт главным образом за счет рыбных белков. При таком положении самый термин «рациональный путь использования» надо понимать не только с точки зрения наибольшей выгодности переработки, но и с точки зрения удовлетворения наших потребностей в особо дефицитных продуктах, хотя бы эффект от использования всего тела рыбы в этом случае и явился ниже возможного.

Следовательно, твердыми источниками для получения жи-

*) Имея в виду возможность превращения в пищевое сало и утильного жира путем рафинации к последующей гидрогенизации.

ЭР02216

ров в изолированном виде, как правило, можно считать лишь те части и органы тела, которые не пригодны для употребления в пищу.

Однако «нес'едобные части и органы тела» не представляют из себя вполне определенного понятия. При различных способах обработки нес'едобными оказываются и уходят в отход различные части, как в смысле общего весового их количества, так и по своему ассортименту. Так, например, кожа и кости иваси, сельди и других рыб в соленых продуктах являются нес'едобными, при переработке же в жестяночные (стерилизованные) консервы превращаются во вполне с'едобный материал.*). Но некоторые части тела остаются нес'едобными при всех способах обработки. И эти, вполне определенные части тела должны быть признаны тем нижним пределом сырьевого фонда для изготовления жиров и рыбной муки, который станет вполне доступным для освоения при полном переводе рыбной промышленности на наиболее рациональные способы обработки. К таким, являющимся нес'едобными при всех видах рациональной обработки, частям тела, относятся, например, весьма существенные с точки зрения содержания жира головки и внутренности дальневосточной иваси и летней и осенней сельди.

При современном значении рыбы в нашем пищевом балансе мы должны стремиться максимальную часть ее тела, могущую иметь пищевое значение, использовать исключительно в пищевом направлении. Этот принцип мы выдержим, если, во-первых, сразу же при направлении данного об'екта в обработку применим к нему тот способ, который в отношении именно данного об'екта даст возможность максимальную часть его тела превратить в действительно с'едобный продукт; во-вторых — максимальную часть отходов, получившихся при разделке данного об'екта под наиболее рациональный для него способ обработки, в свою очередь превратим в пищевой продукт (например, молоки, печень, сердца лососевых и т. п.).

Относительно понятия «с'едобный продукт» необходимо, однако, тоже сделать замечание. Не все то, что может быть с'едено, должно быть признано 100-процентным использованием его в пищевом направлении и признаваться наилучшим видом использования. Необходимо всегда иметь в виду, что в конечном счете ценность всякого пищевого продукта определяется степенью его усвояемости организмом, а не тем, что этот продукт целиком может быть с'еден, в физическом смысле этого слова — разжеван и направлен по пищеварительному тракту. Например, при разделке лососевых для закусочного консерва на филе или под шведский пласт наряду с прочими органами и частями тела в отходах оказываются также головки и кости. Следуя общему

*) Хотя подобная обработка не делает костей в то же время и полностью усвояемыми.

ЭР02216

нашему принципу, мы должны были бы по возможности и их превратить в с'едобные продукты. В действительности из головок лососевых на некоторых заводах изготовляются уже в небольших количествах жестяночные консервы. По известным нам отзывам такие консервы отличаются очень высокими вкусовыми качествами.

Равным образом можно было бы предложить использовать подобным же путем и кости лососевых (вырезаемые при промыслово-заводской разделке—под закусочный консерв, под шведский пласт, под филе—с некоторым слоем мяса), перемалывая их в мясорубке и стерилизуя в баночке в таком раздробленном состоянии. В процессе стерилизации, как и при изготовлении обычного пищевого консерва из тушек лососевых*), косточки настолько хорошо размягчатся, что станут также с'едобными. Обладая сравнительно с самим мясом тушки значительно более высоким содержанием жира, такие стерилизованные косточки возможно также имели бы относительно высокую оценку потребителя (подобные консервы могли бы пойти, например, для изготовления ухи). Однако фактическое использование организмом содержимого таких консервов (усвояемость их) будет невелико и целесообразность использования их таким путем будет чисто внешняя.

В этом отношении мы приведем заключение нашего авторитета в оценке пищевых достоинств рыбных продуктов—профессора М. Д. Ильина. В своей работе «Назначение и изготовление фарша из мелкой рыбы»**) он пишет:

«Головы, хотя и ценны по содержанию в них экстрактивных (сокогонных) веществ, а отчасти жира и липоидов, но содержат слишком много костей. Ввиду этого целесообразнее употреблять их не целиком, а готовить из них для других видов консервов навар, в который перейдет большая часть экстрактивных веществ и жиров с липоидами, особенно при отжатии под прессом остатков после сцеживания навара.

Хвосты ценны клейдающими веществами, которые при хорошем развариваний частично переходят в навар, но сами по себе они мало ценны вследствие большого количества содержащегося в них костного вещества.

Большое количество в фарше костей, хотя и измельченных в волчке, к тому же полностью размягченных стерилизацией и почти не замечаемых в кушаньях из фарша, как котлеты, рулеты, фаршмаки и другие, однако нежелательно потому, что вследствие большого содержания в них кальциевых солей долгое и значительное потребление такого фарша может вызывать нежелательные запоры (завалы), особенно при недостаточном введении об'емистой пищи—хлеба, овощей и прочего».

---

*) При выделке пищевых лососевых консервов в отличие от закусочных кости из тушки не вырезаются.

*) Журнал «За социалистическое рыбное хозяйство» № 8-9 1931 г.

ЭР02216

Из всего сказанного следует, что, выдерживая принцип — максимальную часть тела рыбы превращать в с'едобный продукт, мы не должны особенно увлекаться и всегда помнить второй принцип—давать потребителю наиболее полноценный продукт,—не только вкусный и полностью с'едобный, но также и максимально усвояемый организмом. Рекомендуемое проф. М. Д. Ильиным лучшее использование головок и хвостов—для изготовления навара для заливки различных консервов—возможно там, где имеются консервные заводы и где вырабатывается подходящий ассортимент консервов. В основной же своей массе они должны пойти в переработку на жир и кормовую муку обычными методами утилизации.*)

Что касается костей, то при современных способах изготовления многих видов консервов они из рыбы не вынимаются (консервы из иваси, пищевые—из лососевых и др.) и, следовательно, в этом случае сырьем для добычи жира служить не могут. Вместе с тем переработка рыбы в подобные консервы признается одним из наиболее рациональных методов,—наравне с таким, как переработка на филе.

Из последних двух способов пищевой консерв удовлетворяет принципу: максимальную часть тела рыбы—в пищевой с'едобный продукт, и дает поэтому минимальное количество отходов; филе удовлетворяет другому принципу—дать потребителю не только полностью с'едобный, но и максимально усвояемый продукт, поэтому количество отходов он дает максимальное. А так как и тот и другой способы считаются рациональными, то мы, следовательно, не можем определить возможный фонд сырья для переработки на жир и муку как какую-то более или менее константную величину. Этот фонд, а следовательно и возможная добыча жира из отходов (нес'едобных частей тела) ДВ рыбной промышленности, для одного и того же количества и вида сырца будет строго зависеть от ассортимента изготовляемой продукции и будет колебаться между определенными минимумом и максимумом.

При подсчете общего итога возможной добычи жира из об'ектов ДВ рыбного промысла мы даем, поэтому, две цифры: минимальную и максимальную. Первая подсчитана из расчета применения к каждому об'екту таких рациональных способов обработки, которые дают минимальное количество отходов. Для лососевых, например, таким способом является переработка на пищевой консерв, при котором в отход идут только головки, внутренности и плавники, а кости делаются с'едобными. Вторая подсчитана, наоборот, по каждому об'екту для тех способов, также вполне рациональных, которые дают наибольшее коли-

*) При соблюдении надлежащих санитарных условий жир из голов и хвостов может получаться пищевым без всякой дополнительной обработки.

ЭР02216

чество отходов. Для лососевых это будет шведский пласт, свежее и мороженое филе, закусочный консерв, при которых в отход идут также и кости. Практически такой максимальной цифры мы, надо думать, никогда не достигнем, т. к. вряд ли обработка каждого об'екта будет когда-нибудь производиться только такими способами, которые дают максимальное количество отходов. Рынок требует различного ассортимента продукции и, вероятно, всегда будет потребность, например, как в пищевом лососевом консерве, так и в свежем или мороженом филе.

Учтя все высказанные выше соображения, обратимся теперь к самому подсчету возможной добычи жиров из источников ДВ рыбной промышленности при переходе ее к рациональным, с современной точки зрения, способам использования сырца. Для того, чтобы все эти расчеты были по возможности ближе к жизни, мы произведем их прежде всего для фактического улова 1932 года. Разница между нашими подсчетами и фактической добычей жира в 1932 году даст нам наглядное представление о том, насколько современные пути использования ДВ сырца далеки от совершенства.

Добыча рыбной промышленности Дальнего Востока за 1932 год составлялась из следующих основных пород, со следующим их удельным весом:

Таблица 1.

№№ по пор.	Название пород	Улов в * тыс. центн.	% от всего улова по Д.В. (удельный вес)	Суммарные значения удельных весов
1	Лососевые	1447,0	41,9	41,9
2	Иваси	942,0	27,3	69,2
3	Сельдь	368,0	10,7	79,9
4	Крупные частиковые	161,0	4,7	84,6
5	Тресковые	152,0	4,4	89,0
6	Камбала	108,0	3,1	92,1
7	Мелкий частик	76,0	2,2	94,3
8	Акула	3,0	0,2	94,5
9	Скумбрия	3,0		
10	Осетровые	2,5		
		3262,5	94,5	
11	Крабы	164,0	4,8	99,3
12	Прочие	23,5	0,7	100,0
	Итого . .	3450,0	100,0	

* По данным отдела учета и отчетности Востокрыбы с округлением до 0,5 тыс. центнеров.

ЭР02216
Дальневосточная краевая библиотека
ДВГНБ

Произведя расчеты для количества и ассортимента сырца по фактическому улову 1932 года, мы одновременно вычислим возможную добычу жира для 10 000 и 100 000 центнеров сырца каждого промыслового об'екта при различных рациональных способах их обработки,—для того, чтобы этими данными (о чем выше уже упоминалось) можно было бы воспользоваться при подобных же расчетах, в случае потребности в них, для программ вылова и обработки по отдельным годам второй пятилетки и последующих лет.

Эти коэфициенты не по всем видам сырца одинаково полноценны (например, по частиковым и по сельди), так как не для всех об'ектов они учитывают достаточно точно и полно все влияющие на них факторы (за отсутствием достаточных данных исследования), но при отсутствии других каких-либо материалов пользоваться ими для ориентировочных расчетов можно. В дальнейшем, с получением новых данных исследования, они могут быть уточнены.

Все эти подсчеты мы поместили в таблицу № 2 (см. приложение).

Из нее мы видим, что при рациональной обработке улова 1932 года ДВ рыбная промышленность могла бы дать не менее 130.000 центнеров жира (в том случае, если бы к каждому из об'ектов был применен такой способ, из рациональных, который дает минимальное количество отходов), но и не более 156.500 центнеров (если бы каждый из об'ектов был обработан способом, дающим максимальное количество отходов). Практически же следовало бы ожидать какой-то средней цифры.

Если эти минимальную и максимальную цифры выразить в процентном отношении ко всему весу собственно-рыбного сырца, фактически добытого в 1932 г. (3262,5 тыс. центн.), то они будут равны приблизительно 4 % для минимальной и 5 %—для максимальной.

Руководствуясь этими общими коэфициентами, мы можем достаточно просто оценивать ориентировочно ДВ рыбную промышленность, как потенциальный источник жиров, и для плана улова всякого последующего года, вводя лишь некоторые поправки на изменение ассортимента улова. Так как главное изменение ассортимента в будущем намечается в направлении увеличения уловов иваси — об'екта, дающего, по нашим выводам, наибольшее относительное количество жира как в сравнении с общей добычей его по ДВ (51,7 % от всей добычи жира), так и относительно собственного веса тела (7,13 % от сырца минимально),—то в будущем эти общие коэфициенты не только не будут ниже, но должны даже возрасти.

При приведении всех этих расчетов совершенно естественно ожидать вопроса, в какой мере они являются осуществимыми в наших условиях. В этом отношении следует еще раз отметить, что необходимость перехода в обработке всего сырца на

ЭР02216

все те рациональные методы, на основе которых мы произвели расчеты, признана нашими руководящими органами и осуществление этого перехода—лишь вопрос времени. Устанавливать твердые сроки такого осуществления не является предметом нашей компетенции, но ряд соображений по поводу их, а следовательно и по поводу возможного времени достижения приводимых нами цифр добычи рыбьих жиров по ДВ, мы считаем не только уместным, но и необходимым сделать.

Коснемся прежде всего вопроса о достижимости нижнего предела возможной добычи жиров. Из чего складывается эта цифра—130000 цент.? Для 1932 г. 67200 цент., или 51,7 проц. ее, составляется жиром иваси при условии утилизации только головок и внутренностей, 10,2% —жиром сельди, также при условии использования только головок и внутренностей.

В сумме иваси и сельдь дают 61,9%.

Основные способы обработки иваси—консервирование в жестянках и посол, сельдь—целиком засаливается. При консервировании отходы сейчас полностью используются, при посоле в настоящее время не используются. Посол же занимает в настоящее время основную долю сырца. Поэтому для того, чтобы наши расчеты получили свое осуществление, необходимо, чтобы вся иваси и сельдь засаливались только в разделанном виде.

Мы уже отмечали, что посол иваси в неразделанном виде приводит к потере до двух третей жира, заключающегося во всем ее теле. Потери эти для фактического улова 1932 года выразились приблизительно в 100.000 центн. жира. Такого же характера явление имеет место и для «жировой» сельди. Повторять, что это положение с государственной точки зрения должно быть признано далее недопустимым, нет надобности. Полный переход на обезглавленный посол, если бы это позволили наши ресурсы, нужно было бы совершить немедленно, т. е. хотя бы в текущем году, ибо слишком велики и тяжелы потери при современном способе посола.

Практически же, по нашему мнению, мы имеем все основания требовать полного перехода к обезглавленным посолам в ближайшие 2-3 года.

Ценность отходов иваси и жировой сельди заставляет ставить вопрос именно так.

Не должно быть исключения и для нерестовой сельди. Посолы ее в обезглавленном виде дают целый ряд положительных результатов.

Для того, чтобы полное осуществление посолов в разделанном виде стало возможным, нужны следующие условия:

1) с технологической стороны, по опытам К. А. Башкирова, —крепкая тара;

2) соответствующее увеличение и приспособление рыборезок;

ЭР02216

3) установка нескольких новых утильзаводов типа California Press C°.

(Значительная доля новых отходов может быть переработана на имеющихся уже утильустановках за счет более полного использования их мощности).

Таким образом для осуществления обезглавленных посолов не требуется сооружений, связанных с особо большими затратами, а учитывая возможность получения весьма больших количеств жира (свыше 50.000 центн.) и целый ряд других крупнейших положительных факторов при осуществлении обезглавленных посолов, потребные затраты, по нашему мнению, должны быть признаны сверхочередными* .

Далее, для получения жира трески (2600 цент.) новых сооружений не надо. Получение жира из об'ектов, стоящих в нашей таблице под №№ 6—12 (всего около 3.000 центн.), может совершаться или на имеющихся уже заводских утильустановках или, в крайнем случае, на кустарных.

Для крупного частика, если не ставить даже для ближайших лет вопроса о сколько-нибудь значительном изменении существующих способов его обработки, требовать потрошения и утилизации внутренностей во всех случаях его обработки (даже и перед заморозкой) можно и нужно уже теперь. Это не потребует никаких особых затрат, но даст возможность получить по меньшей мере 5.000 центн. жира, т. к. во внутренностях крупного частика заключены основные запасы жира отходов.

Если далее учесть, 1) что известная доля улова лососевых в настоящее время уже перерабатывается на консервы и отходы этой части уже используются, 2) что значительную долю лососевых безусловно рационально перерабатывать на шведский пласт, что не требует также сооружения каких-либо особых установок,—то мы придем к выводу, что реализация примерно 80 % приведенной минимально возможной (при полной рационализации обработки) цифры добычи рыбьих жиров на ДВ действительно может быть осуществлена в ближайшие годы.

Использование остальных 20 проц., составляемых жиром лососевых и крупного частика,—если рассчитывать только на переработку их или в виде лищевого и закусочного консерва, или в виде филе,—потребовало бы более солидных капиталовложений и было бы связано с более длительным сроком.

Однако можно и нужно поставить вопрос о внедрении и для лососевых и для крупного частика посолов в виде обезглав-

---

* Посол иваси или сельди в разделанном виде не является идеалом, т. к., давая возможность полностью утилизировать головку и внутренности, он несет с собой еще значительные потери в виде косточек, кожи и плавников. Но все же он является значительным шагом вперед, и мы относим его, для настоящего времени, к оригинальным методам.

ЭР02216

ленной калории и расширения посолов типа шведского пласта. Если встать на такой путь, тогда и эти последние 20 % окажутся доступными для реализации в ближайшие уже годы. Поэтому мы склонны считать, что полное достижение возможного нижнего, при рациональных методах обработки, предела по добыче жира зависит в большей степени от наших желаний и нашей активности, чем от каких-либо других причин.

Что касается мыслимой высшей возможной добычи жира из отходов (для фактического улова 1932 года это было бы около 155.000 центн.), то ее, из-за приведенных нами уже соображений относительно требуемого рынком ассортимента продукции, нельзя считать практически достижимой, но мы ее все же отмечаем как высший предел, выше которого выходов жира ожидать нельзя ни при каких условиях (при незыблемости основного нашего условия—рассчитывать только на отходы). Но известный переход за нижний предел в сторону высшего должен быть. Это будет осуществляться, как следует из таблицы № 2, при применении тех способов обработки, которые дают возможность помимо прочих отходов утилизировать также и кости. Эти способы—соленые филейчики из иваси, сельди (имеется в виду засолка в мелкую тару—жестяные банки и пр.), свежемороженое филе, бескостные консервы, посолы типа шведского пласта—для лососевых и крупного частика.

Если изготовление свежемороженого филе для ДВ рыбной промышленности из-за отдаленности рынков сбыта, связано с сооружением соответствующей холодильной сети и если изготовление соленых филейчиков из иваси или сельди (с извлечением позвоночной кости) связано еще с разработкой подходящих конструкций разделочных машин, и эти способы не могут, поэтому, рассматриваться как возможные к осуществлению в ближайшие 2-3 года,—то такие способы, как шведский пласт или закусочные консервы из лососевых (бескостные) имеют уже место в нашей промысловой действительности. Идя временно по более легкому пути—внедрению посолов типа шведского пласта (для разработки технологического процесса таких посолов можно было бы поставить опыты хотя бы в текущем году), можно было бы для лососевых и крупного частика достигнуть полной утилизации отходов значительно скорее, т. е. также в течение ближайших лет. Таким образом, и в этом случае многое зависит больше от нашей активности, чем от соображений финансового порядка.

Таково, следовательно, значение ДВ рыбной промышленности, как источника жиров, при полной рационализации обработки и при использовании для добывания жира только нес'едобных частей.

В действительности же в 1932 году ДВ рыбная промышленность дала только около 10.000 центнеров жира, т. е. было ис-

ЭР02216

пользовано из отходов только около 8 проц. жира; остальное количество пропало бесследно. Это сравнение должно в еще большей степени убедить нас в необходимости скорейшей ликвидации многих из существующих способов обработки. Мы прилагаем огромное количество труда, чтобы выполнить план добычи рыбы, но плоды этой работы используем недопустимо расточительно.

Следует отметить, что приблизительно до двух третей или даже трех четвертей возможной добычи рыбьих жиров могло бы быть превращено при нашем желании путем гидрогенизации в пищевое сало, годное как для непосредственного пищевого потребления, так и для переработки на маргарин.

В заключение этой части наших рассуждений мы должны остановиться еще на одном важнейшем моменте.

В своих расчетах мы исходили из установки—максимальную часть тела рыбы направлять в переработку на пищевые продукты. Однако в некоторых случаях (для некоторых рыб) более рациональной и целесообразной может оказаться иная позиция. Япония, например, находит более целесообразным основную массу сельди (до 80 %) и половину улова иваси перерабатывать на жир и туки* . Американские промышленники (до кризиса еще) также стремились перерабатывать калифорнийскую сардину на жир и кормовую муку. Такой способ использования ее приносит значительно большие выгоды, хотя в этом последнем случае промышленники встречали сопротивление со стороны правительства, запрещавшего перерабатывать на жир и муку свыше 50 % сырца, считая в том числе и отходы** . В Канаде же в переработку на жир и муку уходит в настоящее время 95 % вылавливаемой сардины***, при чем подобный характер эта промышленность носит еще с 1925 года—с начала организации крупной добычи канадской сардины.

У нас нет никаких оснований копировать японские и американские методы работы во всех случаях,—потребности и стремления нашего Союза и, например, Японии не одинаковы,—но приведенные примеры все же весьма характерны и дают право на постановку вопроса о целесообразности использования известной доли улова иваси на жир и кормовую муку и у нас.

В жаркое время года, когда иваси отходит от берегов далеко в море, где лов ее с помощью парусного и маломощного моторного флота становится невозможным, надо думать, вполне возможной и рациональной была бы организация добычи ее с

* См. «Несколько цифр о рыбной промышленности Японии».—«Рыбное хозяйство СССР», № 8-9 1932 года.

** См. «Краткий обзор рыбопромышленной техники Северо-американских Соединенных Штатов». — Предварительный отчет комиссия ВСНХ РСФСР по изучению техники рыбной промышленности Германии и САСШ.

*** The biological Board of Canada, Bulletin № XXXVI. The pilchard Fishery of British Columbia, by John Lawson Hart (Pacific Biological Station). Ottawa, 1933

ЭР02216

помощью специальных судов—пловучих утильзаводов—для переработки на жир и муку. Этот способ допускает наибольшую механизацию и требует наименьшей затраты труда, что очень важно в условиях пловучего промысла. Утильустановка, например, типа California Press C° требует дежурства всего лишь нескольких человек. Организация же пловучего консервного ивасевого завода хотя и выполнима, но встречает целый ряд справедливых возражений.

Выделенный жир путем гидрогенизации может быть целиком превращен в пищевое сало, и, по существу, из пищевого баланса ушли бы только белковые вещества. Однако и они, будучи скормлены домашним животным в виде кормовой муки, в конечном счете попали бы к населению на стол в виде животных же белков, но только скотских. Поэтому и в условиях береговых промыслов этот способ должен получить права гражданства. Если нельзя пропагандировать его, основываясь на примере Японии или Канады, в отношении большей части улова иваси, то для некоторой части ее добычи этот способ использования безусловно должен быть рекомендован. Другое дело, какую долю ивасевой добычи было бы целесообразно перерабатывать на жир и муку. Решение этого вопроса должно быть произведено Народным комиссариатом снабжения с учетом всех данных и потребностей нашего хозяйства.

Подобным же образом в некоторых случаях в переработку на жир и муку могут быть направлены и другие виды рыб—сельдь, камбала. Первая может также оказывать значительное влияние на повышение общего выхода жира по ДВ рыбной промышленности, вторая—тощая и интерес представляет главным образом как источник кормовой муки.

Если мы для известных промысловых рыб встанем на путь переработки всего их тела на жир и муку, возможности ДВ, как источника жирового сырья, могут возрасти весьма значительно. Каждые 100.000 цент. иваси, например, дали бы при полной утилизации около 17.000 цент. жира, 1.000.000 центнеров—170. 000 цент. жира.

Несколько слов нужно сказать теперь относительно возможностей добычи жиров из беспозвоночных. Из них нам известны в настоящее время, как источники, дающие жир, крабы и кальмар. И тот и другой жир в Японии давно используется. Никаких препятствий в этом отношении нет и у нас,—дело только за надлежащей организацией сбора их жиросодержащих отходов. У того и другого об'екта жир содержится в больших количествах в печени. У краба содержание его в этом органе доходит до 20% и выше; в расчете на промысловые отходы — внутренности — это составляет около 10 %.

Что касается кальмара, то содержание жира в его печени в пробе, уловленной в сентябре 1932 года у берегов Приморья, по данным исследования Е. А. Волощенко (ТИРХ), оказалось рав-

ЭР02216

ным почти 42 %. Сама печень весила около 11 % общего веса. По японским данным,* содержание жира в печени кальмара достигает 30 %. Судя по японской промышленности и нашим дальневосточным опытам, добыча кальмара в наших водах имеет большие перспективы.

По другим беспозвоночным нужных сведений у нас нет.

Перейдем теперь к оценке в качестве жировых источников морского зверя Дальнего Востока.

Авторы, трактовавшие ранее вопрос об источниках морских жиров, оценивали всегда Дальний Восток как район богатейших жировых возможностей, причем особенно большое значение придавалось возможностям промысла китов. Основанием для таких выводов служили данные о результатах работы у наших берегов в Беринговом море норвежской компании «Вега», упромыслившей в 1925 году 286 китов и в 1926—283 кита, а также результаты более старого русского китобойного промысла, проводившегося лейтенантом Дыдымовым и промышленным обществом Кейзерлинга** . В сравнении с источниками жиров из рыбных об'ектов источники морского зверя оценивались несравненно более высоко. Как мы выше уже отмечали, такая оценка могла признаваться обоснованной лишь при больших оговорках.

Нисколько не умаляя абсолютной значимости дальневосточных ресурсов морских млекопитающих, мы все же считаем, что при надлежащей постановке дела в рыбной промышленности первенство в добыче жиров морского происхождения на Дальнем Востоке останется за об'ектами собственно-рыбного промысла.

Если иметь в виду только современное состояние рыбного и зверового промысла, то мы должны будем отметить следующее.

В собственно-рыбной промышленности сырье для добывания весьма значительных количеств жира уже имеется; дело только за соответствующим его использованием. Так, фактическая добыча рыбы в 1932 году, выразившаяся цифрой в 3.262,5 тысячи центнеров,*** дала бы возможность, как мы видели, получить только из отходов (нес'едобных частей тела), при полной рационализации обработки, около 130.000 центнеров жира. Для использования значительно большей части этих возможностей не потребуется даже почти никаких особых переоборудований промыслов.

---

* Энциклопедия рыбного хозяйства,—Токио, 1925 г., рукописный перевод с японского К. П. Феклина (ТИРХ).

** В. Склабинский.—О добывании морских жиров в СССР (см. выше).

*** Если исключить крабов и моллюсков—не рыбные объекты.

ЭР02216

Что же касается современной добычи морзверя, то она позволила получить в 1932 году только 7—8.000 центнеров жира, каковое количество при более совершенных методах вытопки можно было бы увеличить лишь незначительно. Если же мы пожелали бы от зверобойной промышленности иметь такое же количество жира, какое в 1932 году имели бы от собственно-рыбной промышленности при рационализации ее обработки (130.000 центнеров), то мы прежде всего должны были бы позаботиться о соответствующей добыче самого сырца морзверя. А без весьма солидных капиталовложений развитие зверобойного промысла до таких пределов невозможно.

В этом основное различие источников рыбного и зверового жира для современного положения вещей—для получения первого сырье уже имеется, для получения второго в том же количестве нужно еще создать соответствующую добывающую промышленность.

Это в достаточной мере ярко подтверждается подсчетами В. И. Разумовского, даваемыми им в главе «Ориентировочные соображения о цифрах годового выхода жира морских животных на ДВ», помещаемой в настоящем сборнике. Итоговая цифра, которую приводит В. И. Разумовский, рассчитанная все же на известное расширение добывающего флота и орудий промысла (против современного состояния), выражается всего лишь в 57.344 центн., из которых почти половина падает на только-что вошедшую в состав ДВ промыслового флота китобойную матку «Алеут».

Что касается будущего как зверобойной, так и собственно рыбной промышленности ДВ, то оснований рассчитывать на то, что зверобойная промышленность имеет больше шансов на относительно большее развитие, нет, и собственно-рыбная промышленность и впредь, при условии полного использования сырца, останется на ДВ главным источником морских жиров.

К сожалению, эти возможности на ДВ до сего времени мы используем крайне слабо. Не лучше обстоит дело и в других промысловых районах нашего Союза. Вместе с тем полное использование в этом отношении рыбных отходов по всем районам могло бы действительно оказать солидную поддержку жировой промышленности Союза.

Мы надеемся, что приводимые здесь расчеты, основанные, в целом, на достаточно точных данных исследования, в известной мере послужат основанием для изжития недооценки собственно-рыбной промышленности, как источника жиров, и в то же время в той или другой степени ускорят переход на полное 100-процентное использование рыбного сырца.

ЭР02216

Май 1933 года.

E. F. Kurnaeff.

THE FAR EASTERN FISH INDUSTRY AS A SOURCE OF OILS.

The value of the Far Eastern Fish Industry as a source of getting oils depends entirely on the character of the utilisation of the raw material. The modern methods of treating fish on the Far East make it possible for us to get insignificant quantities of oils. In the year 1932 out of 3450 thousand hundred-weight of fish (see table 1) only about 10.000 hundred-weight of oil was extracted. Such a low yield can be explained by the fact, that up till now the main bulk of fish reached the consumer in an uncleaned condition—with the heads and intestines present and consequently lost altogether.

By rationalising the Far Eastern Industry methods and utilising the nonedible parts of the fish on the spot of catch and treatment —the output of oils on the Far East will stand and immence increase.

The actual catch in 1932 could have given no less than 130 thousand hundred-weight of oils. This makes about $4^0/_0$ of the total weight ot the catch (Table 2). The main bulk of oils on the Far East must be obtained from the pilchards—the Japanese sardine (Sardinella melanosticta). If the realisation of this proposal be urged, up to $80^0/_0$ of the above mentioned quantity of oil could be extracted within the next 2-3 years.

The proper organisation of the extraction of the Far Eastern sea oils will always put the fish industry on the first place, leaving to the blubber of the sea animals a secondary role as far as production of oils is concerned.

ЭР02216

(Приложение к стр. 18).

ВОЗМОЖНАЯ ДОБЫЧА ЖИРА ИЗ НЕСЪЕДОБНЫХ ЧАСТЕЙ ТЕЛА РЫБЫ ПРИ РАЦИОНАЛИЗАЦИИ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ

Таблица № 2.

№№ по порядку	Название пород рыбы	Фактический улов в 1932 году: В тыс. центн.	Фактический улов в 1932 году: В %% от всего улова	Способ обработки	Части тела, остающиеся после разделки рыбы в пищевом продукте: Все	Части тела, остающиеся после разделки рыбы в пищевом продукте: Из них остаются после обработки несъедобными	Части тела, извлекаемые на промысле при разделке рыбы: Все	Из них служат сырьем для добывания жира: Названия их	% от всего тела рыбы	Колич. в расчете на улов 1932 г. в центн	Содерж. в них жира: В %%	Содерж. в них жира: В центн в расчете на улов 1932 г.	Возможная добыча жира при рационализации способов обработки сырца: В расчете на факт. улов 1932 г	Выражен. в %% от веса всего тела	В расчете: На 10000 центн. сырца в центн. жира	В расчете: На 10000 центн. сырца в центн жира	В расчете на улов 1932 г. в центн. жира: Минимальная	Максимальная	Уд. вес миним.-возмож. добычи жира по отдел. объектам при рационализации обработки в расчете на улов 1932 г.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	ЛОСОСЕВЫЕ	1447.0	41.9	а) пищевой консерв	Мясо тушки с костями и кожей, но без плавников	Нет	Головы с жабрами, плавники, икра, молоки, печень, сердце, пр. внутреин.	Головы с жабрами и плавники	16.0	231520	16.0	37040	31500	2.17	217	2170	31500	—	24.2
				б) закус. конс., в) филе св.-морож., г) посолы разделанной рыбы по типу шведского пл.	Мясо тушки без костей и плавников	Нет	То же плюс кости	То же плюс кости	20.0	289400	16.0	46300	39300	2.72	272	2720	—	39300	
2.	ИВАСИ	942.0	27.3	а) консервы	Тушка с костями и кожей, но без хвоста	Нет	Головки, внутрен., хвосты	Они же, плюс рвань	35.0 5.0	376800	21.0	7900	67200	7.13	713	7130	67200	—	51.7
				б) посол разделанной рыбы	Тушка с костями, кожей и плавник.	Кости, плавники, кожа	Головки, внутренности	Они же плюс рвань	То же										
				в) соленые филейчики	Мясо тушек кожей	Кожа	Головки, внутрен. кости, часть плавников	Они же, плюс рвань	45.0 5.0	471000	21.0	98900	84000	8.92	892	8920	—	84000	
				г) переработка цельной рыбы на жир и муку	—	—	—	Все тело рыбы	—	—	19.7	185500	157700	1670	16.70	16700	—	—	
3.	СЕЛЬДЬ . . .	368.0	10.7	а) консервы	Тушка с коетями и кожей, но без хвостов	Нет	Головки, внутрен., хвосты	Они же	35.0	128800	Ок. 12.0	Ок. 15500	Ок. 13200	3.58	358	3580	13200	—	10.2
				б) посолы разделан. рыбы	Тушка с костями, кожей и плавник.	Кости, плавники, кожа	Головки, внутренности	Они же	То же										
									45.0	165600	12.0	19900	16900	4.59	459	4590	—	16900	
4.	КРУПНЫЕ ЧАСТИКОВЫЕ	161.0	4.7	а) пищевой консерв	Мясо тушки с кожей и кост., но без плавников	Нет	Остальные части и органы тела	Внутрен. сало, голов. плавн., некот. внут орг.	3.5 4.0	Ок. 6000	Ок. 80.0	Ок. 4800	Ок 9200	5.71	571	5710	9200	—	7.1
									Ок. 30.0	Ок. 50000	Ок. 12.0	Ок. 6000							
				б) закус. конс., в) свежеморож. филе, г) соленое филе	Мясо тушки без костей и плавников	Нет	Остальные части и органы тела	Внутрен. сало, голов. плавн ,кости, некот. внут. орг.	3.5 4.0	Ок. 6000	Ок. 80.0	Ок. 4800	10000	6,25	625	6250	—	10000	
									Ок. 35,0	Ок. 56000	Ок. 12.0	Ок. 6.700							
5.	ТРЕСКОВЫЕ	152.0	4.4					Печень	5.0	7.600	45.0	3420	2600	1.71	171	1710	2600	—	2.0
6.	КАМБАЛА . .	108.0	3.1																
7.	МЕЛК. ЧАСТИК	76.0	2.2										Ок. 3.000	—		—	3000	3000	2.3
8.	АКУЛА . . .	3.0																	
9.	СКУМБРИЯ . .	3.0	0.2																
10.	ОСЕТРОВЫЕ .	2.5																	
11.	КРАБЫ . . .	164.0	4.8																
12.	Проч. об'екты																		
				Кроме того нужно ожидать тузлучного, ожирочного (иваси) и бульончого (иваси) жира не менее												3300	3300	2.5
				ИТОГО													130000	156500	

ПРИМЕЧАНИЯ. 1) Расчеты составлены на основании данных исследования химической лаборатории ТИРХа. Приводимые расчеты по иваси—вполне точные, по лососевым и тресковым также достаточно точные, по сельди и крупным частиковым—приблизительные. Дать точные подсчеты по этим последним в настоящее время затруднительно, т. к. на ДВ нет еще точного учета вылова этих пород по размерам, по состоянию половых продуктов и др. факторам в момент вылова.

2) Икра, молоки, печень, сердце являются с'едобными: внутренности—тощие и жира при обработке не дают; перед направлением отходов на утильзавод они должны отделяться от головок плавников, костей, иначе, поглощая жир из жирных отходов, они только вредят делу.

3) При расчете выходов жира мы считали, что общие потери его вследствие несовершенства самого процесса утилизации могут достигнуть не более 15%, имея в виду, что в ближайшее время на Дальнем Востоке будет сооружена центральная экстракционная установка, через которую будут пропускаться все туки, содержащие значительное количество жира, а также имея в виду полную возможность усовершенствования системы отстойников на современных утильзаводах без сколько-нибудь значительных затрат. Если будут применяться центрофуги, этот процент потерь может быть еще снижен.

Для внутреннего сала мы принимаем выход жира также в 85% (потери—15%), для печени трески—в 75%.

ЭР02216

ДВГНБ

ЭР02216

В. И. Разумовский.

II. Ориентировочные соображения о цифрах годового выхода жира морских животных на Дальнем Востоке.

Жировая продукция морских животных обычно исчисляется, исходя из общих количественных итогов промысла. Зная средний вес сала-сырца тюленя, моржа, белухи или другого зверя, зная процент выхода жира из сырца, не трудно получить и общую цифру того или иного продукта от всего количества упромышленного зверя. Нужно поэтому только знать количество общей добычи в какой-то определенной единице счета или веса.

Так исчисляется жировая продукция в наших крупных центрах добычи морского зверя, т. е. на Белом и Каспийском морях, так же определяют выходы жира и в рыбной промышленности. Это не представляет трудности там, где статистика добычи поставлена надлежащим образом и к тому же имеет за собою более или менее длинный ряд предыдущих годовых цифр.

На Дальнем Востоке полного учета добываемого морского зверя до сих пор нет, потому что большая часть промысла находится в руках туземного населения, являющегося в то же время и потребителем продукции промысла. Главным образом это относится ко всему Чукотскому району, где мясо и жир моржей и тюленей составляют основные продукты питания для всего прибрежного промыслового населения, шкуры же имеют широкое применение: идут на одежду, обувь, ремни, заменяющие на севере веревки; моржовые шкуры — на обтяжку лодок (байдары), на крыши жилищ, отчасти в пищу. Жир, кроме питания, в большом количестве идет на отопление и освещение яранг, а также и в корм для собак. Помимо этого шкуры и жир морского зверя частично выменяются береговым населением у кочующих чукчей на оленьи шкуры для зимней одежды и обуви. Поэтому в хозяйственные и кооперативные организации поступает не вся продукция промысла, а лишь излишек ее, остающийся за удовлетворением собственных нужд населения. Что касается жира, то он, имея такое широкое потребление, почти весь уходит на потребности населения и в кооперацию попадает в случайных и крайне небольших количествах.

Все это, конечно, в значительной степени осложняет исчисление общей массы жировой продукции по зверобойной промышленности

ЭР02216

Дальнего Востока, особенно в районах действия промысловой кооперации; государственный же промысел, начавший работу лишь с 1932 г., не успел еще развить свою промысловую деятельность до существенных результатов.

Тем не менее в основу нашего ориентировочного исчисления общего годового выхода жира морских животных по Дальнему Востоку мы все же должны положить планы по добыче ластоногих и белухи двух основных хозяйственных организаций — Дальневосточного треста морской зверобойной промышленности и Дальневосточной интегральной кооперации.

Совокупность обоих планов на 1932 г. устанавливала добычу зверя в следующих количествах: белухи—8950, нерпы—38547, лахтака—2720 голов.

Предполагаемая добыча Чукотского района выделена, пока, особо.

В отношении плановых цифр добычи нужно иметь в виду следующее: средний вес сала-сырца белух принимается в 200 кг. Средний вес сала нерп определяется в 20 кг. Надо сказать, что промысловое значение на Дальнем Востоке имеют два вида тюленей: кольчатый тюлень или акиба (Phoca hispida Schreb) и пятнистая нерпа или ларга (Phoca vitulina largha Pal.). Имея значительную разницу в размерах и общем весе, в отношении сала-сырца оба эти вида тюленей довольно близки между собою благодаря хорошей упитанности акибы. Средний вес сала лахтака (Erignathus barbatus Farb.) принят в 60 кг.

Таким образом, выполнение приведенных планов, составленных, кстати сказать, без явного преувеличения цифр, должно было дать следующее количество:

Сала-сырца		Жира *	
белухи	17900 центнеров	13425	центнеров
нерпы	7709 »	6782	»
лахтака	1632 »	1224	»
ВСЕГО:	27241 »	21431	»

Плановые задания на 1933 год, по сравнению с планами 1932 года, были по обеим организациям снижены. Однако это снижение не вызвано недостатком сырьевых запасов, а поэтому полученные и приведенные выше итоги мы можем рассматривать как возможный ежегодный выход жировой продукции Дальневосточных зверобойных промыслов.

Понятно само собой, что промыслы, недавно организованные и оперирующие в местности, где до них зверобойных промыслов почти не существовало, не могут быть стабильными, поэтому рассмотрим те пути, по коим может пойти их развитие. Таких путей намечается два: во-первых—рационализация методов добычи и увеличение орудий промысла, во-вторых—обращение всего количества жира, идущего на промысловом побережьи Чукотки на отопление и освещение яранг, на

* Выход жира принят следующий: белухи—150 кг, нерпы—15 кг, лахтака—45 кг.

ЭР02216

нужды советской промышленности путем замены этого жира керосином.

Для удобства последующих расчетов рассмотрим сначала, какое количество жира, расходуемого до сих пор на отопление и освещение, может дать Чукотское побережье.

Прежде всего нужно условиться, что, говоря о Чукотке, мы имеем в виду не все ее побережье, т. е. от Чаунской губы до зал. Креста, а лишь промысловый район от с. Инчаун на севере и до с. Нулигран (б. Преображения) на юге.

Мы делаем это потому, что указанный район представляет собою в настоящее время хорошо кооперированный участок с наиболее развитым зверобойным промыслом.

В основу исчисления добычи ластоногих на Чукотке мы опять-таки берем плановые предположения туземной кооперации, выражающиеся в следующих цифрах: нерпы—20740, лахтака—1000, моржа—3000 голов.

Цифры эти нуждаются в следующем пояснении: они определяют собою только количество шкур, имеющих поступить в кооперацию, а жир, за небольшим исключением, остается у населения. Затем добыча зверя в приведенных количествах предположена только имеющимся оборудованием промысла, т. е. без каких-либо капиталовложений на его развитие.

Применяя те же цифровые показатели выхода сала и жира, получаем:

	Сала-сырца	Жира
нерпы	6148 центнеров	4611 центнеров
лахтака	600 »	450 »
моржа	3300 »	2400* »
ВСЕГО	10048 »	7461 »

Полученные итоги указывают жировую продукцию лишь с излишка шкур, поступающего в кооперацию, без учета выхода жира со шкур, остающихся у населения.

Известно, что туземная семья или яранга расходует на одежду и обувь в среднем 20 нерпичьих шкур в год; известно, что в пределах береговой полосы от с. Инчаун до б/х Преображения имеется 442 яранги, поэтому личная потребность населения определяется в 8840 шкур. Если к этой цифре добавить 1160 шкур, идущих на меновой торг с оленными чукчами, то увидим, что у населения остается 10000 шкур, и, значит, еще 2000 ц сала или 1500 ц жира.

Всего, таким образом, у населения остается жира нерпы 6111 ц. Сало моржей и лахтаков мы не берем во внимание потому, что оно потребляется населением как пищевой продукт и на отопление почти не употребляется.

Подробный расчет количества жира, идущего на Чукотке на отопление и освещение яранг, и расчет количества керосина, способного заменить туземному населению жир, помещен в журнале «Социали-

* Средний вес сала принимается в 110 кг., выход жира—80 кг.

ЭР02216

ДВГНБ

стическая реконструкция рыбного хозяйства ДВ»*, поэтому здесь мы укажем лишь итоговую цифру сжигаемого жира, именно — 3712,8 центнера. Это и есть та цифра, на которую претендует наша промышленность; остальное же количество нерпичьего жира (около 2400 ц) остается у населения для питания, менового торга (до того времени, пока он не будет ликвидирован) и на корм собак.

Если к последней цифре для округления прибавить еще 100 ц жира для потребностей населения, то вся жировая продукция промысла сверх 2500 ц, добываемая и имеющая получиться как результат развития существующего промысла, должна поступить на склады кооперации.

Развитие Чукотского промысла должно пойти, во-первых, за счет наиболее широкого применения сетей, во-вторых—за счет увеличения зверобойного флота, по крайней мере, тремя шхунами.

Считая, что каждая из этих шхун добудет в год 500 ц жира, т. е. эквивалент 3300 гол. нерпы, и расширение сетевого промысла даст также 500 ц жира, общее развитие зверобойного промысла на Чукотке, в пределах только указанного района, даст выход жира: от замены отопления 3712,8 ц, от развития промысла 2000 ц, а всего 5712,8 ц.

Обращаясь к развитию зверобойного дела в прочих районах Дальнего Востока за счет рационализации методов добычи и увеличения орудий промысла, а главное за счет увеличения зверобойного флота, нужно сказать, что и здесь, как и на Чукотке, мы имеем в виду всемерную популяризацию и распространение среди промыслового населения добычи тюленей ставными объячеивающими сетями, заградительными сетями в узких заливах и горлах бухт и закидными неводами в местах скопления нерп, т. е., главнейшим образом, в предустьевых пространствах рек.

Расчет исчисления добычи зверя сетями выражается в 50 нерп и лахтаков на одну ставную сеть в период времени с июня, примерно, по ноябрь. Этот расчет, сам по себе вполне реальный, найдет свое подтверждение, конечно, только при условии применения сетей в надлежащих пунктах прохождения и посещаемости тюленей.

Развитие промысла белух должно пойти за счет увеличения числа тоней, применения ставных неводов, а главным образом путем интенсификации существующих промыслов, путем увеличения моторных единиц.

Совокупность этих мероприятий должна отразиться на общей цифре добычи, и мы это повышение в добыче определяем в 1500 голов.

Увеличение зверобойного флота мыслится, главным образом, в увеличении числа зверобойных ботов норвежского типа, при чем на каждый из них определяется нормальная добыча в 5000 голов.

Таким образом, жировая продукция за счет развития промыслов на Дальнем Востоке, за исключением Чукотского района, выражается в следующем:

* В. И. Разумовский.—Ластоногие Чукотки. Журнал «Социалистическая реконструкция рыбного хозяйства ДВ» № 11—12 1931 г.

ЭР02216

200 ставных сетей дадут 10000, 2 норвежских бота—10000, заградительные сети и невода—5000, а всего—25000 тюленей, что определяет готовую жировую продукцию в 3750 ц. Помимо этого 1500 голов белухи дают 2250 ц. Общая же цифра по этому разделу составляет 6000 ц.

В области китобойного дела на китобойный флот Дальморзверпрома, состоящий из китобазы «Алеут» и 3 китобойцев, планом на 1933 г. возложена добыча 180 китов. Считая выход жира от каждого кита 70 ц., количество всего жира определяется в 12600 ц.

Принимая во внимание общее количество китов, наблюдаемое в водах ДВ, в частности в Беринговом море и Беринговом проливе, а также, что весьма важно, продолжительность китобойного сезона, в чем мы имеем значительные преимущества перед оперировавшей здесь компанией «Вега», работавшей у чужих берегов,—возможную добычу китов можно увеличить до цифры 360 китов в год. Увеличение этой цифры должно пойти за счет увеличения китобойных судов до 6 единиц, из коих 4 остаются при китобойной базе, а два выделяются для берегового промысла, как это предполагалось осуществить Дальморзверпромом.

Таким образом, общая продукция жира морских животных по всему Дальнему Востоку выразится в следующих цифрах:

Основная добыча жира	21431 ц
Чукотский	5713 »
Развитие зверобойных промыслов	6000 »
Китобойный промысел	12600 »
Развитие китобойного промысла	12600 »
Всего	58344 ц

Февраль 1933 г.

ДВГНБ

ЭР02216

ДВГНБ

ЭР02216

М. П. Белопольский и О. Б. Максимов.

III. О химическом составе жиров японской сардины (иваси), сельди, трески и ластоногих.

Жиры рыб и морских животных ДВ морей являются редким об'ектом исследования европейских химиков и, в частности, химиков СССР. Между тем глубокие и весьма содержательные работы многочисленных японских и американских ученых не могут не привлекать самого пристального внимания к этой крайне сложной и сравнительно мало изученной области жировой химии.

В настоящем сообщении кратко изложены некоторые литературные сведения о химическом составе жиров японской сардины, приморской сельди, трески и большинства ластоногих, обитающих в ДВ морях, а также результаты собственных работ.

А) О химическом составе жира японской сардины.

Общая часть.

1. M. Tsujimoto [1], исследовавший жир японской сардины (Sardinella melanosticta)—не известного происхождения,—дает следующие его константы:

Таблица 1.

Район лова	Уд. вес	n_D^{20}	К. к.	К. ом.	И. ч.	Жирные кислоты: t° плавления	Жирные кислоты: Выход нераств. в эфире бром.
г. Аиди (о. Хонсю)	0,934(15)	1,4808	1,32	195,8	180,7	35,4°	47,09 %
г. Циба (о Хонсю)	0,9318(15,5)	1,4802	8,22	196,2	180,6	36,2°	44,24 %
о. Хоккайдо . .	0,9316(15,5)	1,4807	5,15	194,8	187,3	35,8°	44,88 %

Бромиды имели 70,0—70,2 проц. брома, что соответствует 13—14 проц. высоконенасыщенных кислот. По M. Tsujimoto содержание брома в бромидах отвечает формуле $C_{18}H_{28}Br_8O_2$;

ЭР02216

ДВГНТ

отщеплением брома действием Zn-пыли на суспензию бромидов в спирте, подкисленном HCl, выделена кислота с иодным числом 344 (теорет.—367,7).

2. Riedel(2), бромируя в петролейном эфире жирные кислоты японского сардиночного жира, имевшего иодное число 195, получил выход нерастворимых бромидов, равный 140 — 150%; кислоты, выделенные из бромидов обычным путем (Zn-пыль, спирт), представляли собой желтое масло с рыбным запахом и имели иодное число 365—370 (теорет.—368—384,3).

3. M. Hirose(3) приводит следующие константы проб сардиночного жира, собранных в 1929 году:

D 15°	0,9315— 0,9326
К. к.	2,6 — 7,5
К. ом.	189,5 — 190,4
И. ч.	190 — 194,4
n_D^{20}	1,4783— 1,4790
Неомыл. в-в	0,7% — 0,9%

4. H. Ikuta u S. Ueno(4) исследовали предельные кислоты корейского сардиночного жира с константами:

	Жир	Жирные к-ты
t° плавл.	—	35,0°—35,6°
D15°	0,9297	—
К. К.	1,4	196,7
К. ом.	193,8	197,4
И. ч.	179,1	180,2
Р. И. ч.	90,2	90,8

Выход твердых кислот по эфирно-свинцовому методу равен 26,5 проц., они имели t° плавления 52,0°—52,5°, иодное число—24,5, коэфициент нейтрализации—207,3. Метиловые эстеры твердых кислот в количестве 660 г разогнаны в вакууме. Из отдельных фракций эстеров фракционированной кристаллизацией и фракционированным осаждением выделялись чистые предельные кислоты; титрованием и количественным сжиганием выделенных индивидуумов были идентифицированы миристиновая, пальмитиновая и стеариновая кислоты.

5. Большое количество работ японских химиков в последнее время посвящается исследованию высоконенасыщенных кислот жиров морского происхождения и особенно жира японской сардины (иваси).

Можно считать установленным наличие в жире иваси высоконенасыщенных кислот: $C_{16}H_{26}O_2$(5), $C_{18}H_{28}O_2$(5), $C_{20}H_{32}O_2$(6), $C_{20}H_{30}O_2$(6), $C_{22}H_{34}O_2$.

В одной из последних работ M. Tsujimoto(7) дает для кислоты $C_{22}H_{34}O_2$ два варианта структурной формулы ее:

1) $CH_3—CH_2—CH=CH\ (CH_2)_2—CH=CH—(CH_2)_2—CH=CH—(CH_2)_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_2—COOH$.

ЭР02216

ЛВГНБ

2) $CH_3—CH_2—CH=CH—(CH_2)_2$ $CH=CH$ $(CH_2)_2—CH=CH—$ $—CH_2—CH=CH—(CH_2)_2—CH=CH$ $(CH_2)_2—COOH$.

Экспериментальная часть.

6. С целью получения образцов жира, возможно менее изменившихся, с константами возможно более близкими к константам природного жира, нами было заготовлено около 20 проб (иваси улова 12—23 октября 1930 г.), причем применялись следующие способы извлечения его из рыбы:

1) выварка с водой в закрытом котле с двойными стенками (без давления);

2) выварка с водой в автоклаве (давление 2—3 atm.);

3) вытопка открытым паром;

4) экстракция органическими растворителями.

Не вдаваясь в подробную сравнительную оценку этих способов, как методов технического получения жира, мы заметим только, что первые три способа дают жир приблизительно одинаковый по качеству.

Экстракция бензином дает значительно худшие результаты, так как, во-первых, извлекается много веществ нежирового характера, освободить от которых жир весьма затруднительно, и, во-вторых, жир получается очень измененным, что видно из следующей таблицы:

Метод получения	К. к.	И. ч.
Варка в котле с двойными стенками	0,31 — 0,37	175,3
Варка в автоклаве	0,32 — 0,69	177,5
Вытопка паром	0,65	—
Экстракция растворителем.	3,50	169,8

Отдельно заготавливались образцы жиров как из разных частей тела (головок, тушек, внутренностей), так и из целой рыбы.

Полученные образцы жиров обезвоживались прокаленным сульфатом и фильтровались в воронках с подогревом. Все образцы содержат при комнатной температуре (15 град. С.) обильный осадок твердых глицеридов, занимающий по отстаивании от ½ до ¾ об'ема жира.

При 24—25 град. твердые части плавятся и жир совершенно прозрачен, при быстром охлаждении до t° ниже +5 град. С. жир застывает весь, принимая мазеобразную консистенцию, и даже при продолжительном стоянии не происходит отделения твердой фазы. Если медленно охлаждать расплавленный жир, то твердые глицериды выделяются в виде мелких кристаллов, оседающих на дно, а жидкая часть остается прозрачной до —12 град. С.

ЭР02216

В нижеследующей таблице приводятся результаты определений некоторых констант четырех образцов жира:

Таблица 2

	Тушечный	Головной	Ожирочный	Целой рыбы
	ж и р			
$D\frac{25^\circ}{15^\circ}$	0,9267	0,9289	0,9292	0,9276
К. кисл.	0,31	0,25	1,40	0,70
К. омыл.	191,44	191,45	193,76	192,41
Ч. Генера	96,51	90,50	94,50	94,73
Оксикислот %	0,07	1,50	0,70	0,25
Неомыл. в-в %	0,21	3,11	0,50	1,10
Иод. ч.	175,69	185,32	175,79	172,96
% предельных к-т по Bertram'у	25,34	19,99	—	23,45
	Ж и р н ы е к и с л о т ы.			
t^0 пл. в капил.	31,5°—35,0°	30,5°—35,0°	31,5°—33,0°	32,5°—35,5°
t^0 застывания по Жукову	31,0°	29,5°	30,0°	28,9°
% предельных по Bertram'у	26,42	22,76	23,03	25,20

Как видно из таблицы, жиры различных частей тела иваси имеют близкие величины констант, за исключением жира головок.

Последний отличается высоким иодным числом и значительным содержанием оксикислот и неомыляемых. Несколько пониженное иодное число жира целой рыбы, повидимому, об'ясняется тем, что этот жир получен вываркой рыбы с внутренностями, присутствие которых всегда вредно отзывается на качестве жира.

Следует отметить, что при весьма высоком иодном числе жиров мы имеем в них от 20 до 25% предельных кислот, при этом жирные кислоты представляют собой твердую, пронизанную кристаллами массу со сравнительно высокой температурой плавления 30—35 град.

7. Жирные к-ты жира тушки иваси исследовались по общепринятой для растительных масел методике определения гекса-тетра-бромных чисел.

Учитывались нерастворимые и растворимые в этиловом и петролейном эфире фракции бромидов и определялось содержание брома в них по методу Степанова.

Ход исследования может быть представлен приведенными на стр. 37 схемами.

ЭР02216

СХЕМА I.

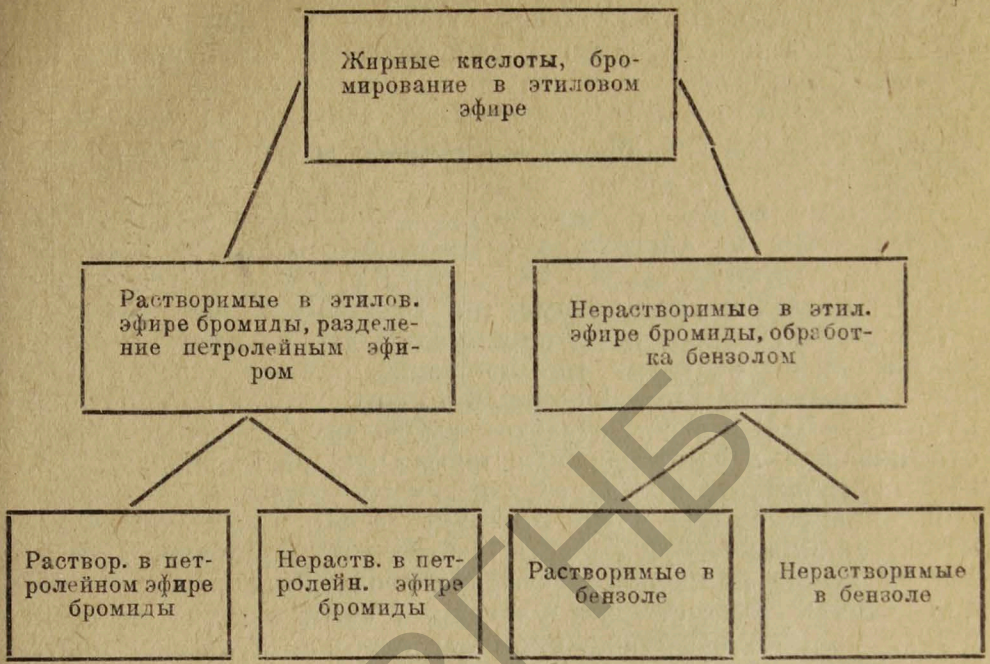
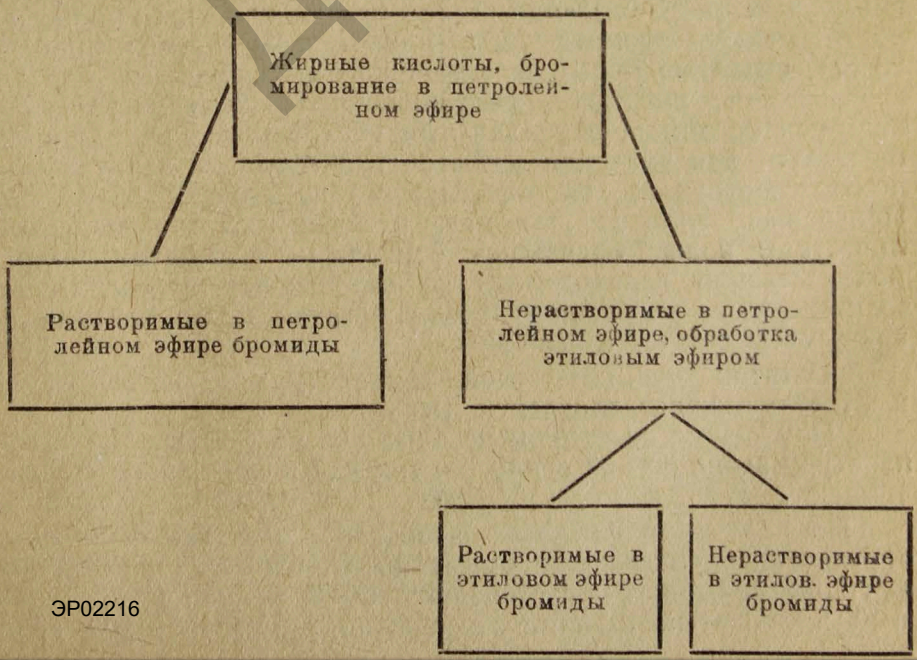


СХЕМА II.



ЭР02216

ДВГНБ

Легкая окисляемость ненасыщенной части жирных кислот и склонность к полимеризации не позволяют работать с непредельными кислотами. Разделяя кислоты по методу Варрентраппа, даже при соблюдении максимальной осторожности при отгонке растворителя и удалении последних следов его (ток промытого, сухого нейтрального газа, вакуум) не удается получить непредельных кислот с должным «внутренним» иодным числом.

Поэтому во всех наших опытах бромировались навески свежевыделенных из тщательно сохраняемого жира жирных кислот и учитывалось количество взятых с навеской предельных кислот; последних содержалось по Бертраму 26,42%, по Фарнштейнеру—26,26%, и нами принималась во внимание величина, полученная по Бертраму. Бромирование производилось в обычных условиях определения «гексабромного числа» по Tolman'у[8]: навески — 0,4—1,2 г тщательно выделенных жирных кислот отвешивались в центрофужных пробирках, растворялись в 10—15 сс. абсолютного этилового или сухого петролейного эфира и при температуре от—10 до—15 градусов насыщались бромом до интенсивно-коричневой окраски; в случае бромирования в петролейном эфире применялся свежеприготовленный раствор брома в последнем. После стояния в течение 3 часов при той же температуре обильно выпавшие бромиды отделялись на центрофуге. Растворитель — эфир, содержащий избыток брома, растворимые бромиды и предельные кислоты, сливался в делительные воронки, а плотный осадок бромидов тщательно взмешивался палочкой со свежими порциями охлажденного растворителя. Промывание продолжалось до удаления следов брома, который вполне и легко отмывается минимальным количеством растворителя (15—25 сс). Отмытые бромиды осторожно высушивались при 70—80 град. С. или в вакууме до постоянного веса. Раствор брома, растворимых бромидов и предельных кислот последовательно обрабатывался для удаления избыточного брома в делительных воронках растворами 10-проц. иодистого кали и гипосульфита. Прозрачные слои два-три раза промывались минимальным количеством воды, осушались безводным сульфатом натрия и количественно переводились во взвешенные колбы. Растворитель отгонялся на водяной бане и остаток, после досушивания в вакуум-термостате, взвешивался.

Остаток при комнатной температуре представляет собой желтоватую кристаллическую мазь.

При сушке растворимых фракций не следует держать температуру выше 50—60 градусов, так как в противном случае они темнеют.

По получении фракций бромидов в них, как было сказано, определялось содержание брома по Степанову. Нерастворимые фракции бромидов представляют собой весьма слабо окрашенный желтоватый порошок, чернеющий при 195—200 градусах

ЭР02216

и не плавящийся при 210 градусах. Растворимые фракции—желтоватая мазь, пронизанная кристаллами. Результаты бромирования даны в таблице:

Таблица 3.

Метод бромирования	Фракции бромидов	Выход фракции %	% % Br_2 во фракции	Соответствующее содержание к-т
В этиловом эфире	Нераствор. . .	62,91	71,64	17,84
	Раствор. и пред. к-ты	161,28	45,95	81 78
				99,62
В петролейном эфире	Нераствор. . . .	123,72	70,02	37,01
	Раствор. и пред. к-ты	91,49	30,65	63,45
				100,46

Так как мы не имели указаний о возможности применения метода Степанова к анализу бромидов жирных кислот, то считаем необходимым привести подробные аналитические данные:

Таблица 4.

Бромиды	Навеска	$AgNO_3$ T=0,005438 г. Br_2	NH_4CNS T=0,005229 г. Br_2	Br_2%	
Нерастворимые в этиловом эфире	0,0722 г	20 cc	10,90 cc	71,69	71,64
	0,1008 г	25 cc	12,20 cc	71,59	
Нерастворимые в петролейном эфире	0,0815 г	25 cc	15,10 cc	69,93	70,08
	0,1195 г	30 cc	15,15 cc	70,23	
Растворимые в этил. эфире . .	0,1608 г	30 cc	17,05 cc	45,88	45,95
	0,1733 г	30 cc	16,00 cc	46,02	
Растворимые в петрол. эфире .	0.1734 г	30 cc	21,02 cc	30,61	30,65
	0,1939 г	30 cc	19,85 cc	30,69	

Следующее сравнение результатов бромирования к-т с их иодным числом, определенным по Wijs'y, подтверждает приводимые нами величины:

ЭР02216

Таблица 5.

Фракции бромидов	Выход бромидов из 100 г жирных к-т	% Br_2 в бромидах	Граммов Br_2 в бромид.	Бромное число	Вычислен. иод чис.
Нерастворим. в этиловом эфире	62,91 г	71,64 %	45.07 г	114,58	181,99
Растворимые в этиловом эфире	151,28 г	45,95 %	69,51 г		
Нерастворим. в петролейн. эфире	123,72 г	70,08 %	86,70 г	114,74	182,27
Растворимые в петролейн. эфире	91,49 г	30,65 %	28,04 г		

Вычисленные таким образом величины иодных чисел—181,99 и 182,27—прекрасно совпадают с величиной, определенной по Вийсу—182,04.

8. Продолжая работу по схеме II, мы ожидали получить, обрабатывая «нерастворимые в петролейном эфире» бромиды этиловым эфиром, выход «нерастворимых в этиловом эфире» бромидов, близкий по величине к 62,91 проц., полученной при работе по схеме 1, а выход «нерастворимых в петролейном эфире, растворимых в этиловом эфире» близким к 123,72—62,91=60,81 %. Но данные многочисленных опытов, из которых мы приводим в нижеследующей таблице только часть, не подтвердили наших ожиданий:

Таблица 6

Навеска бромидов, нераствор. в петрол. эфире	Количество этил. эфира	Отношение объема эфира к навеске	t° обработки	% бромид. на жир. к-ты	
				Раствор. в этилов. и нераств. в петр. эфире	Нераствор. в этиловом и петрол. эфире
0, 6899 г	40 сс.	58-кратн.	0°C	78, 51%	45, 21%
0, 8002 „	„ „	50 „ „		77, 67 „	46, 05 „
0, 6320 „	„ „	63 „ „	от—15°C до—10°C	78, 18 „	45, 53 „
0, 7814 „	„ „	51 „ „		75, 35 „	48, 37 „
1, 0581 „	„ „	38 „ „		72, 32 „	51, 40 „
1, 2222 „	„ „	33 „ „		69, 71 „	54, 01 „

Из таблицы видно, что выход «нерастворимых в этиловом, нерастворимых в петролейном эфире» бромидов повышается с понижением температуры обработки эфиром и с уменьшением количества этилового эфира, употребляемого для извлечения. Значительные колебания выходов «нерастворимых в этиловом

ЭР02216

эфире» бромидов — от 45,21% до 54,01% — не позволяют считать эти выходы константами.

9. При разделении «растворимых в этиловом эфире» бромидов, полученных по схеме 1 с постоянным выходом 161,28 % и 45,95% Br_2, также не удается добыть твердых цифр. Количество бромидов, «растворимых в этиловом и нерастворимых в петролейном эфире», колеблется, в зависимости от условия извлечения петролейным эфиром, от 51,28% до 56,48%, считая на жирные кислоты, и, соответственно, «растворимых в этиловом и петролейном эфире»—от 73,58% до 68,38%.

10. При обработке как «нерастворимых в этиловом эфире» (выделенных по схеме I), так и «нерастворимых в петролейном эфире» (по схеме II) бромидов бензолом по Левковичу обнаружилась значительная растворимость обеих фракций бромидов, затруднявшая точное, количественное разделение их по признаку растворимости в кипящем бензоле. Так, «нерастворимые в петролейном эфире бромиды» (выделенные по схеме II) в 50-кратном количестве кипящего бензола растворимы почти нацело,—остается легкая муть.

В тех же условиях «нерастворимые в этиловом эфире» бромиды (схема I) переходят в раствор в весьма значительных количествах, не растворяясь нацело, однако добавление бензола вызывает дальнейшее растворение.

11. На основании данных бромирования, приведенных в таблице, мы считаем возможным сделать следующее заключение о составе жирных кислот жира тушки иваси:

Высоконенасыщенных кислот, образующих нерастворим. в этил. эфире бромиды	17,84%	37,01%
Высоконенасыщенных к-т. не образующ. растворим. в этил. и нераств. в петр. эфире бромиды	19,17%	
К-т, образующ. раств. в петр. эф. бромиды	37,03%	
Предельных к-т	26,42%	
	100,46%	

Таким образом, жирные кислоты жира иваси путем бромирования в двух растворителях разделились на три группы (не считая предельных кислот). Кислоты первой группы дают нерастворимые в этиловом эфире бромиды; ко второй группе относятся кислоты, образующие растворимые в этиловом, но выпадающие из петролейного эфира бромиды; эта группа определяется как разность между смесью кислот, выпадающих в виде бромидов из петролейного эфира, и первой группой.

Высокие проценты брома в обеих нерастворимых фракциях бромидов показывают, что обе группы кислот относятся к высоконенасыщенным.

ЗР02216

К третьей группе относим кислоты, образующие растворимые в петролейном эфире бромиды.

Зная процент брома в получающейся по ходу работы смеси бромидов и предельных кислот и содержание последних в смеси, легко перечислить найденный процент брома на собственно бромиды—91,49×30,65 : (91,49—26,42)=43,09. Высокое значение вычисленной таким путем величины указывает на присутствие кислот, имеющих большую непредельность по сравнению с олеиновыми (так, $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ — 38,60% Br_2, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ — 36,18% Br_2). Правдоподобнее всего предположить, что бромиды высоконенасыщенных кислот обладают некоторой растворимостью в петролейном эфире и при отмывании в небольшой своей части переходят в растворимую фракцию.

12. Предельные кислоты жира тушки иваси, выделенные по Варрентраппу, представляют собой белую, твердую, кристаллическую массу со следующими свойствами:

t^0 пл. в капил.	49,1—52,0°
t^0 заст в капилл.	48,8°
К. нейт.	228,1
Сред. молек. вес	246,0

Метиловые эстеры предельных кислот, полученные обычным путем, имели:

to пл. в капил.	17,8°
t^0 заст. в капил	17,3°
К. ом.	213,9

Разгонкой 12,47 г метиловых эстеров в вакууме при 16—17 мм получены следующие фракции:

Таблица 7

t^0 кипения при 16—17 мм	Выход фракций в г	Выход фракции в %%	t^0 плав.	t^0 заст.	К. ом.
172°—174°	1,70	13,03	17,9°	12,7°	222,1
176°—178°	1,62	12,99	20,1°	14,8°	218,8
185°—196°	7,28	58,37	23,6°	20,3°	213,8
202°—206°	0,77	6,18	25,4°	23,6°	213,3

Как видно из коэфициентов омыления, все фракции являются смесями эстеров,: величины коэфициентов омыления отдельных фракций лежат между таковыми для метилового эстера миристиновой кислоты (231,82) и пальмитиновой (207,83), что находится в согласии с данными Ikuta u Ueno(4).

Литература:

1. J. Coll. Eng., Tokyo, Imper. Un. 4 (1906), 1
2. Chem. Zntrbl. 1, 1882, 1914
3. Chem. Umschau . . . . . H. 18, 1930

ЭР02216

ДВГНБ

4. Chem. Umschau . . . . . H. 19, 1930
5. Toyama u Tsuchiya, Bul . Chem. Soc. Jap., . 4, 1929
6. Они же, J. Soc. Chem. Ind. Jap. Suppl.-Bd., 27, 1929
7. Bull. Soc. Jap. 3, 12, 1928
8. J. Ind. Eng. Chem. 340, 1909

1 мая 1931 года

M. P. Belopolsky and O. B. Maximoff

ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE OILS OF THE JAPANESE SARDINE.

Summary

An investigation of the oils of the different parts of the body (heads, carcasses and limbs) of the japanese sardine (Sardinella meanostica. Tem. &. Scleg.) took place. The sardines were caught in October 1930 in the Peter the Great Bay.

The physico-chemical properties of oils are given in table № 2.

Acids of the carcass oils with I. V. equal to 182,04 were brominated in the ethyl-and petroleum ether solutions. The yields of the soluble and insoluble fractions and the percentage of bromine in these fractions were determined by Stepanoff's method (tables №№ 3 and 4).

1. The composition of the acids could be expressed in the following table:

Highly unsaturated acids, forming insoluble bromides in the ethyl ether	17,84%	37.01
Highly unsaturated acids, forming bromides soluble in the ethyl-,but insoluble in the petroleum ether .	19,17%	
Acids, forming soluble bromides in the petroleum ether	37,03%	
Saturated acids	26,42%	
	100,46%	

The saturated acids consist chiefly of the palmitinic and miristinic acids.

ЭР02216

Б) О химическом составе жира приморской весенней сельди.

Общая часть.

1. Существенные колебания химического состава сельди различных рас и возрастов (1) позволяют ожидать аналогичной изменчивости и химического состава их жиров.

Действительно, японские химики различают два сорта жира—крупной и мелкой сельди (O-nishin и Ko-nishin).

В таблице 1 приводятся, по M. Hirose (2), колебания констант жиров крупной сахалинской сельди и мелкой сельди о. Хоккайдо а также данные, заимствованные из японской «Энциклопедии рыбного хозяйства» (3).

Таблица 1

	d^{15}	К. к.	К. ом.	И. ч.	n^t_D	Неомыл. в-в.	Жирных к-т		
							t^0 пл.	Бромиды, нераств. в эфире	Br_2%
Крупная улов 29г.	0 9175	9,2—10,8	186,1—	101,4	1,4678	1,17	—	—	—
М. Hirose	0,9180		186,2	102,1	1,4680 (30°)	1 27			
Мелкая, улов 29 г.	0,9210	6,2—9,6	183,3—	131,3	1,4716	1,35	—	—	—
М. Hirose	0,9230		184,9	147,2	1,4732 (30°)	1,52			
Крупная, Энц. рыб. хоз.	0,9182	10,4	185,9	103,09	1,4720 (20°)	1,81	30,0°	12,68	69,30
Мелкая „	0,9234	8,4	189,3	143,55	1,4754 (20°)	—	28,5°	26,11	69,35
Жир, получен. Ток. ин-том рыб. хоз. Энц р. х.	0,9251	2,02	190,46	123,44	1,4770 (20°)	0,87	31,5°	21,7	—

2. M. Tsujimoto (4) исследовал предельные кислоты и кислоты олеинового ряда жира крупной японской сельди, имевшего константы:

d^{15}_4 — 0,9163, n^{15}_D — 1,4731; К. К. — 6,53; К. Ом. — 185,0

И. ч. — 100,0; Ч. Генера—95,4; Ч. Р.-М. — 0,73; Неом. в-в — 1,01%

Автор пришел к выводу, что пальмитиновая кислота образует главную часть насыщенных, выход которых равен 19,0%. Стеариновая и высшие кислоты присутствуют в незначительных количествах.

3. Ненасыщенные кислоты состоят преимущественно из кислот олеинового ряда (свыше 80 проц. ненасыщенных); идентифицированы четыре следующие кислоты: $C_{16}H_{30}O_2$ — зоомариновая; $C_{18}H_{34}O_2$ — вероятно олеиновая; $C_{20}H_{38}O_2$ — гадолеиновая; $C_{22}H_{42}O_2$ — вероятно идентична цетолеиновой кислоте Toyama. Автор придает большое значение, как отличительному признаку, тому факту, что в жире крупной сельди (O-nishin) встречаются кислоты олеинового ряда с числом атомов углерода C_{20} и C_{22}, что их количество достигает 30—40% всего количества жирных кислот.

ЭР02216

4. S. Ueno и H. Ikuta(5), исследовавшие твердые кислоты крупной японской сельди, констатируют кроме трех кислот, найденных M. Tsujimoto(4), присутствие небольших количеств арахиновой и бегеновой кислот; обнаружены также воднорастворимые жирные кислоты (масляная и валериановая?).

Экспериментальная часть.

5. Нами были получены две серии проб жиров сельди (Clupea harengus Pall.)—мартовского и майского хода 1931 г. в зал. Петра Великого.

Первая серия жиров, состоящая из четырех проб, получена непродолжительной (в течение 40 мин.—1 часа) выварокой с водой в сосуде с плотно закрытой крышкой измельченных на мясорубке тушек и голов мартовской сельди.

Мартовская сельдь по анализу химико-аналитической лаборатории ТИРХа имеет следующий состав:

Таблица 2

Название пробы	Влага	Сырой жир	
		Во влажном	В абсол. сухом
Головы самцов	69,70 %	9,24 %	30,50 %
Тушки „	74,30 %	6,09 %	23,67 %
Головы самок	69,82 %	8,42 %	27,90 %
Тушки „	75 56 %	5,48 %	22,44 %

По возрастному составу преобладают 4- и 5-летки.

Половые продукты—в четвертой стадии зрелости.

Так как мартовская сельдь, из которой получена первая серия жиров, бедна жиром, то последний извлекался эфиром из всплывшего наверх и неразделявшегося при стоянии слоя, состоявшего из мелкораздробленного разваренного мяса и вытопившегося жира. Эфирный раствор осушался безводным сульфатом и растворитель удалялся отгонкой в вакууме. Все полученные пробы представляют собой светло-желтое масло с обычным рыбным запахом. При комнатной температуре 17—20 градусов не выделяют твердой части.

В нижеследующей таблице приведены некоторые константы жира мартовской сельди.

Таблица 3

Название пробы	К. к.	n_D^{20}	И. ч.	Р. и. ч.
Жир голов самцов	4,24	1,4731	100,40	60,31
„ тушек „	2,34	1,4721	101,59	62,91
„ голов самок	1,99	1,4726	98,75	62,35
„ тушек	1,64	—	—	61,55

ЭР02216

ДВГНБ

6. Сельдь майского хода отличается большим содержанием жира, что видно из анализа следующих трех проб:

Таблица 4

Название пробы	Влага	Сырой жир	
		Во влажном	В абсол. сухом
Головы самцов и самок	69,34%	13,38%	43,65%
Тушки самцов	66,00%	15,58%	45 84%
Тушки самок	64,03%	18,10%	50,33%

По возрастному составу преобладают 2-и 3-летки.

Половые продукты—в первой стадии зрелости.

Жир извлекался непродолжительной выварокой с водой. По отстаивании слой жира счерпывался и профильтровывался через сухой фильтр с безводным сульфатом. Полученные пробы жиров майской сельди по внешнему виду не отличаются от проб мартовской.

Далее приводим результаты их исследования:

Таблица 5

Название пробы	$d\frac{15}{15^0}$	К. к.	К. ом.	$n\frac{20}{D}$	И. ч.	Р.и. ч.	Число Генера	Окси кислот	Неомыляемых в-в%
Жир голов самцов	0,9191	0,33	183,55	1,4744	124,06	69,18	94,94	0,81	0,70
" тушек „ (1-я проба)	0,9187	0,15	185,36	1,4745	120,5	69,98	—	0,71	0,69
Жир тушек „ (2-я проба)	—	0,17	—	1,4740	120,9	—	—	—	—
Жир голов самок	—	0,43	183,83	1,4745	124,8	69,25	94,68	0,86	0,70
" тушек „ (1-я проба)	0,9188	0,17	185,22	1,4739	118,5	69,35	94,30	0,67	0,67
Жир тушек „ (2-я проба)	—	0,18	—	1,4745	122,04	—	—	—	—

Из таблиц видно, что:

1) константы жиров, полученных из разных частей тела и из рыб разного пола, близки между собой и

2) пробы жиров молодой (2—3-летки), неполовозрелой майской сельди отличаются большей непредельностью по сравнению с жирами более старой, нерестующей мартовской сельди.

7. Затем были подвергнуты бромированию жирные к-ты жира тушек самок майской сельди с иодным числом 118,5; жирные к-ты имели:

ЭР02216

t° пл. в капил.	16,3°—20,2° С.
К. нейтр.	194,58
Ср. молек. вес	288,3
Иод. число	124,50
Предельных к-т (Бертрам)	17,06%

Полученные результаты выражены в таблице 6.

Таблица 6

Метод бромирования	Фракции бромидов	Выход фракции %	% Br во фракциях	Отвечает кислотам
Бромирование в этилов. эфире	Нерастворимые	29,40	69,82 %	8,87
	Раст.+пред. к-ты	146,82	38,28	90,62
	Сумма бромидов и пред. к-т	176,22		99,49
Бромирование в петролейном эфире	Нерастворимые	52,60	70,15 %	15,70
	Растворимые	106,63	—	65,20
	Растворимые + пред. к-ты	123,69	33,49	82,27
	Сумма бромидов и пред. к-т	176,29 %		97,97 %

Сравнивая данные бромирования жирных к-т с их иодным числом, имеем результаты сопоставления в таблице 7.

Таблица 7

Фракции бромидов	Выход бромидов	% брома во фракции	Граммов брома в бромидах	Бромное число	Соответств. иодное чис.
Нерастворимые в этиловом эфире	29,40%	69,82	20,53 г	76,75	121,90
Растворимые в этиловом эфире	146,82%	38,28	66,22 „		
Нерастворимые в петролейном эфире	52,60%	70,15	36,90 „	78,31	124,30
Растворимые в петролейном эфире	123,69%	33,49	41,41 „		

В обоих случаях наблюдаем достаточно хорошее совпадение величин иодных чисел.

ЭР02216

Результаты исследования заставляют отнести жир сельди к группе малоненасыщенных рыбьих жиров (содержание кислот высокой непредельности около 16 проц.), поэтому наиболее экономически и технически рациональным путем его использования следует считать гидрогенизацию.

Литература:

1. Е. Ф. Курнаев. Рыбное хозяйство ДВ, 1930 г. № 2
2. Journ. Soc. Ch. Ind. Jap., 172 B, 1930.
3. Изд. Дайнихон Суисанкай, Токио, 1925 г.
4. Chem. News. 38, 3484, 1927.
5. Journ. Soc. Chem. Ind. Jap. 1930, 62.

7 июля 1931 г.

M. P. Belopolsky and O. B. Maximoff

ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE SPRING HERRING OIL

Summary

A study was made of the physico-chemical properties of oils of the heads and carcasses of the Primorie herring (Clupea harengus Pallasi) of the March migration in the Peter the Great Bay. Results are given in table 2. The herring oil of the May migration was also given due consideration (see table 5).

1. The constants of oils extracted from the different parts of the body and the different sexes are alike.

2. Oils of a young (2—3 years old) herring, bred in May and as yet not fully mature, differ by a higher unsaturateness if compared with the oils of an older (3—4 years old) March herring.

The composition of the fatty acids with the I. V.—124.50 is given in table 6.

ДВГБ

ЭР02216

B) Химическая характеристика дальневосточных тресковых печеночных жиров

Жировой лабораторией ТИРХа произведен анализ свыше 70 образцов тресковых печеночных жиров, поступавших от различных хозяйственных организаций с октября 1930 г. до декабря 1931 г. Учитывая то обстоятельство, что к фундаментальному исследованию жиров дальневосточной трески ТИРХ только приступает, мы сочли желательным опубликовать накопившийся цифровой материал, а также сделать несколько замечаний о положении добычи медицинских жиров на ДВ.

Исследованием трескового жира химики занимались уже с половины прошлого столетия и к настоящему времени из всех рыбьих жиров он является, пожалуй, наиболее изученным.

M. Tsujimoto (1) дает следующие константы для печеночного жира японской трески (о. Хоккайдо).

Таблица 1

№ №	d 15°	К кисл.	К. ом.	Иод. ч.	$n\frac{20}{D}$
1	0,9290	1,88	188,10	159,17	1,4792
2	0,9263	0,55	183,83	160,83	1,4795

Выхода нерастворимых в эфире бромидов и %% брома в них имеем в след. таблице:

Таблица 2

№ №	Выход нерастворимых в этил. эфире бромид.	%% брома в бромидах	Соответствует кислотам *)
1	34,4 %	70,91	10,01 %
2	36,17%	70,41	10,70 %

Весьма отличающиеся цифры дает M. Hirose(2) для проб печеночного жира трески, выловленной в 1929 г. у о. Хоккайдо.

Таблица 3

d 15°	К. кисл.	К. ом.	Иод. ч.	$n\frac{20}{D}$	Неом.в-в
0,9268— --0,9283	4,7—10,1	184,9— —187,5	170,6—180,5	1,4800— 1,4808	1,04 %— 1,45 %

Обращаясь к таблице 8 (см. приложение), наблюдаем следующие крайние колебания констант наших камчатских тресковых жиров.

*) Вычислено Ред.

ЭР02216

АВГНБ

Таблица 4

d 15°	К. кисл.	К. ом.	Иод. ч.	$n\frac{20}{D}$
0,924—	0,68—	183,47—	161,00—	1,4782—
—0,929	—37,88	—191,54	—169 50	—1,4795

Выхода нерастворимых бромидов, определенные для образцов № 15 и № 31 (См. табл. 8), приводим в след. таблице:

Таблица 5

№ №	Нерастворим. бромидов	Выход в % %	% % брома в бромидах	Соотв-тств. кисл.
15	в этилов. эф.	44,82 %	72,04 %	12,53 %
	в петрол. „	88,20 „	71,01 „	25,57 „
31	в этилов. „	48,47 „	72,54 „	13,30 „
	в петрол. „	89,45 „	71,90 „	25,13 „

Г. Г. Кирилловым были исследованы две пробы жира, полученные в лаборатории из свежей печени трески, выловленной осенью 1931 г. в зал. Петра Великого. Иодные числа этих проб, как видно из прилагаемой таблицы, значительно выше значений, найденных для камчатских образцов, и близки к максимальным цифрам Hirose:

Таблица 6

№ №	d 15°	К. кисл.	К. ом	Иод. ч.	$n\frac{20}{D}$	Неом. в-в %
1	0,9295	1,02	187,9	183,5	1,4817	—
2	0,9283	1,72	183,5	180,4	1,4811	0,74

Таблица 7

№ №	Нерастворимых бромидов	Выход в %	% брома	Соотв. кисл.
1	В этил. эфире	54,55	71,26	15,68
	„ петр. „	112,62	71,45	32,15
2	„ этил. „	48,87	71,05	14,15
	„ петр. „	—	—	—

ЭР02216

РБ НБ

Приведенный цифровой материал убедительно доказывает, что химический состав тресковых жиров подвержен значительным колебаниям.

Причина этого явления нам пока не ясна; систематический сбор проб печеночных жиров трески по районам ее обитания с биологическим анализом и учетом об'ектов питания несомненно поможет разобраться в факторах, обусловливающих изменчивость химического состава жира.

Переходя ко второй части настоящей статьи, а именно к оценке качества тресковых жиров, следует заметить, что работники рыбных организаций имеют весьма смутное представление о том, каким требованиям должен удовлетворять настоящий медицинский жир. Жировая лаборатория ТИРХа наводняется образцами тресковых жиров, причем ¾ их уже при поверхностном осмотре могут быть отнесены к техническим жирам.

Поэтому считаем полезным привести ниже главные требования, которым должен удовлетворять тресковый медицинский жир:

1. Цвет — от лимонно-желтого до насыщенно-желтого,
2. Запах — нормальный рыбный без следов гнилостного,
3. Вкус — не должен быть прогорклым или пригорелым.
4. Прозрачность — при комнатной температуре жир должен оставаться совершенно прозрачным. При охлаждении до О градусов С—в течение 30 мин. не должно происходить помутнения.
5. Коэфициент кислотности не должен быть выше 3 (точнее—2,81).

Относительно пункта 4 следует оговориться: жиры, поступающие с промыслов, могут содержать осадок твердых глицеридов (рыбий стеарин), но в дальнейшем жир должен быть отделен от этого осадка вымораживанием и фильтрацией.

Если строго подойти к оценке приведенных в таблицах 8 и 9 (см. прилож.) 65-ти образцов, то все они, в том виде, в каком присланы для анализа, должны быть признаны не медицинскими. Все образцы при комнатной температуре содержат большее или меньшее количество твердых глицеридов, а в некоторых содержатся также белковина и вода. Правда, по удалении отстоя ряд образцов может быть отнесен к медицинским, но в отношении остальных следует признать, что эти ценнейшие продукты моря, в которых так нуждаются лечебные учреждения, должны быть отнесены к техническим жирам.

Среди промысловых работников очень распространен взгляд, будто бы низкое качество тресковых жиров всецело зависит от примитивных условий добычи. Безусловно, наиболее распространенная у нас огневая вытопка не может дать должного количества полноценных жиров и давно пора переходить к добыче тресковых жиров если не паровой вытопкой, то хотя бы варкой печени в двустенных котлах. Однако внимательное рассмотрение таблиц 8 и 9 приводит нас к заключению, что не в одном оборудовании лежит причина столь низкого качества тресковых жиров. Целый ряд образцов жиров имеет явно гнилост-

ЭР02216

ный запах, т. е. либо они получены из лежалой (подкисшей) печени, либо после вытопки не были своевременно и достаточно тщательно отделены от белковины и воды.

Особенно показательна в этом отношении следующая таблица:

Годы.	Ср. коэф. кислотн.	Жиров с коэф. кисл. выше 15 в %% к общ. числу образцов	Жиров с явно гнил. запахом	Жиров, годн. для медиц. целей
1930 г.	5,35	3%	13%	18,8%
1931 г.	8,15	12,1%	50%	12,1%

Как видно из таблицы, качество проб жиров 1931 г. по всем пунктам уступает таковому в 1930 г.

Несомненно, что относительное сокращение числа проб жиров, годных для медицинских целей, 1931 года, по сравнению с 1930 г., не случайно и до известной степени отражает действительное положение с тресковыми жирами в целом. Причина ухудшения качества трескового жира повидимому лежит в том, что рыбохозяйственные организации уделяют мало внимания этому вопросу. Необходимо помнить, что мы испытываем недостаток в медицинском тресковом жире и не так давно принуждены были ввозить его из заграницы. Между тем сырьевые возможности позволяют отказаться от импорта.

Отмечая понижение качества трескового жира в 1931 г., мы считаем необходимым предложить придерживаться установившихся правил для получения высокосортного продукта.

Надо установить два момента в добыче жира.

Первым из них является вытопка жира из печени на промыслах. Эта вытопка дает нам жир-сырец.

Вторым моментом—охлаждение жира и отделение от осадка путем фильтрования. В результате этой операции мы получаем из жира-сырца тресковый медицинский жир. Такая очистка должна производиться во Владивостоке или другом центральном пункте.

Для вытопки медицинского жира следует употреблять только совершенно свежую печень. Для этого необходимо ее отделять от рыбы по возможности тотчас же после улова. Повидимому печень в теле рыбы разлагается скорее, чем вне его. Отделенную печень надо хранить в холодном месте, иначе она портится, начинает бродить и «распускается». Такое сырье пригодно только для технических сортов жира.

Перед загрузкой в котел печень следует промыть в чистой воде, отделив желчный пузырь.

Вытопка жира на голом огне не допускается. Надо при-

ЭР02216

менять либо паровую вытопку, либо двойные котлы (с водяной рубашкой).

Во время вытопки котел должен быть закрыт крышкой, дабы над жиром был пар, предохраняющий от действия воздуха.

Температуру следует поднимать постепенно, т. к. из перегретой печени жир плохо вытапливается.

Обычно производят двойную вытопку. Остатки печени (гракcу) отделяют и прессуют, получая добавочное количество технического жира.

При вытопке необходимо следить за тщательным отделением от жира воды и белковых частичек печени, т. к. их присутствием об'ясняется порча жира при хранении. Поэтому время для отстаивания жира после вытопки должно быть достаточное. Жир при сливании надо пропускать через марлю и фланель.

Бочки для медицинского жира и жира-сырца должны быть сухие и чистые. Хранить бочки с жиром надо в холодном и закрытом от солнца месте. Если при охлаждении жира-сырца появляется осадок, то последний не является признаком порчи—он представляет твердую часть жира, исчезающую при подогревании.

Тресковый медицинский жир представляет собою ценный лечебный препарат, и небрежное отношение к добыче его совершенно недопустимо. Надо уделить лишь немного внимания этому вопросу и безусловно жира будет получаться больше и лучшего качества.

Причина ухудшения качества лежит в недопустимо небрежном отношении промысловых работников, часто рассматривающих печеночный жир как второстепенный продукт трескового промысла и вследствие этого недостаточно тщательно соблюдающих необходимые предосторожности при вытопке и хранении жиров.

23 февраля 1932 г.

Литература:

1) Chem Revue 72, 1913
2) J. Soc. Chem. Ind. Jap. Suppl. Bd, 172B, 1930.

ЭР02216

Приложение 1.

АНАЛИЗЫ ТРЕСКОВЫХ ПЕЧЕНОЧ

№№ п/п	Организации, приславшие образцы для анализа	Цвет	Запах****)
1	Союзрыба	светло-янтарный	Н.
2	„	светло-желтый	Н.
3	„	„	Н.
4	„	янтарный	Нпр.
5	„	„	Нпр.
6	„	светло-желтый	Н.
7	„	„	Н.
8	„	темно-янтарный	Г.
9	А. К. О., пр. Лавровские	янтарный	Н.
10	„ о. Медный	светло-желтый	Н.
11	„ пр. Верхотуровские . . .	янтарный	Н.
12	„ пр. Азачинские	светло-желтый	Н.
13	„ пр. Кикчик-Кольский . .	янтарный	Н.
14	„ пр. Корфовские*)	красно-бурый	Н.
15	„ пр. Озерновские	светло-желтый	Н.
16	„ пр. Ичинские**)	янтарный	слаб. рыбн.
17	„ пр. Большерецкие	красно-бурый	резкий
18	„ пр. Воровские	„	„
19	Всекопромрыбаксоюз, пр. Лавровск.	желтый	Н.
20	„ „	„	Н.
21	„ „	„	Пр.
22	„ „	янтарный	Нпр.
23	„ „	„	Нпр.
24	Фирма, И. Р. Рубинштейн пр. Жупанова . . .	темно-янтарный	Нпр.
25	„ „ . .	„	Нпр.
26	„ „ . .	„	Нпр.
27	Дальрыбопродукт	янтарный	Г.
28	„	„	Нпр.
29	„	„	Н.
30	Фирма „Бр. Люри', пр. Озерная .	темно-янтарный	Нпр.
31	„ пр. Митога***)	светло-желтый	Н.
32	„ пр. Пымта . .	красно-бурый	Н.

*) Дает слабо выраженную реакцию Либермана-Фохта.

**) Не дает реакции Либермана-Фохта; при пробе на вкус во рту остается ощущение специфической саловатости дельфиньего жира.

***) Вероятно жир налит в тару из-под нефтепродуктов.

****) Н.—нормальный; Нпр.—неприятный; Г.—гнилостный; Пр.—прикорел.

ДВГНБ

ЭР02216

Таблица 8

НЫХ ЖИРОВ ВЫРАБОТКИ 1930 ГОДА

Вкус****	Удел. вес 15°С	Коэфиц. кислотности	Коэфиц. омыления	n_D^{20}	Иодное число (Вийс)
Н.	0,927	4,93	187,13	—	—
Н.	0,927	3,83	187,01	—	—
Н.	0,926	3,69	184,13	—	—
прогорклый	0,927	14,31	186,73	—	—
„	0,928	6,62	182,23	—	—
Н.	0,928	3,97	187,70	—	—
Н.	0,927	3 68	187,30	—	—
прогорклый	0,928	28,16	187,64	—	—
постор. привк.	0,929	4,07	186,60	1,4782	166,92
Н.	0,928	3,22	187,50	1,4795	167,89
Н.	0,929	2,50	187,89	1,4783	162,66
Н.	0,929	0,68	188,35	1,4792	168,48
Н.	0,928	2,23	187,93	1,4790	164,97
Н.	0,926	7,03	185,24	1,4770	154,42
Н.	0,929	1,31	188,05	1,4782	169,50
специфическ.**	0,925	0,56	203,26	1,4732	136,82
Г.	0,927	14,32	187,06	1,4788	167,92
Г.	0 928	7,35	188,20	1,4787	162,08
Н.	0,925	3,34	185,39	1,4786	158,46
Н.	0 924	3,61	186,19	1,4788	166,41
Пр.	0,929	4,42	189,31	1 4790	167,23
Нпр.	0,928	8,05	191,54	1,4791	167,82
Нпр.	0,928	11,36	188,58	1,4787	167,44
Пр.	—	3,70	—	—	—
Пр.	—	2,31	—	—	—
Пр.	—	3,57	—	—	—
Нпр.	0,924	8,01	183,35	1,4790	168,92
Н.	—	0,88	—	—	—
Н.	—	0,81	—	—	—
слабо-прогорк.	0,926	5,79	187,76	1,4786	166,24
Н.	0 926	2,00	183,47	1,4789	161,00
привкус нефти	0,926	2,88	188,02	1,4793	161,19

ЭР02216

Приложение II. *Таблица 9.*

АНАЛИЗЫ ТРЕСКОВЫХ ПЕЧЕНОЧНЫХ ЖИРОВ ВЫРАБОТКИ 1931 ГОДА

№№ по порядку	Организации, приславшие образцы для анализа	Цвет	Запах	Вкус	Коэффициент кислотности
1	Всекопромрыбаксоюз .	светложелтый	неприятный	неприятный	3.38
2	„ .	„	„	„	3.38
3	„ .	„	пригорелый	пригорелый	3.06
4	„ пр. Воровские .	желтый	гнилостный	неприятный	6.84
5	„ пр. Воровские .	темно-янтарный	„	„	13.46
6	„ пр. Шлюпочные	„	„	„	4.86
7	„ пр. Лавровские	темно-желтый	„	„	5.89
8	Дальрыбопродукт, пр. Инские . .	светло-коричнев	прогорклый	прогорклый	7.31
9	„ пр. Ем-Етские .	светло-желтый	нормальный	нормальный	4.08
10	„	„	гнилостный	неприятный	2.09
11	„ пр. Воровского	„	„	„	7.39
12	„	„	„	„	4.91
13	„ пр. Жупанова	„	„	„	3.52
14	„	„	„	„	3.62
15	„ пр. Большерецкие	темно-желтый	„	„	4.15
16	„	темно-желтый	пригорелый	неприятный	8.76
17	А. К. О.	светло-коричнев.	неприятный	прогорклый	37.88
18	„	„	„	„	38.32
19	„	желтый	нормальный	нормальный	1.08
20	„	янтарный	гнилостный	гнилостный	8.34
21	„	желтый	„	„	2.65
22	„	темно-янтарный	пригорелый	пригорелый	5.48
23	„	„	гнилостный	отвратител.	30.42
24	„	темно-бурый	сильно приг.	сильно приг.	11.20
25	„	желтый	нормальный	нормальный	2.78
26	„	темно-желтый	гнилостный	гнилостный	5.82
27	„	янтарный	пригорелый	пригорелый	3.53
28	„	светло-желтый	нормальный	нормальный	1.85
29	„	темно-желтый	гнилостный	гнилостный	16.65
30	„	светло-желтый	нормальный	нормальный	4.34
31	„	„	„	„	4.14
32	„	янтарный	гнилостный	слабо приг.	3.56
33	„	светло-желтый	нормальный	нормальный	5.18

1) Аналитическая часть выполнена Е. А. Лаговской и Е. И. Калетиной.

ЭР02216

ДВГНБ

M. P. Belopolsky and O. B. Maximoff

THE CHEMICAL CHARACTERISTIC OF THE FAR EASTERN COD LIVER OIL.

Summary.

The physico-chemical properties of the Kamchatka commercial oils, extracted in 1930 and 1931, are the object of our investigation, dealt with in the present paper.

Results are shown in tables 8 and 9. Apart from that, two samples of cod liver oils extracted from the cod liver of the autumn catch of 1931 in the Peter the Great Bay were subject to a special examination and in the course of the investigation it was disclosed that the cod liver oils of that Bay have a higher I. V. (180.4 and 183.5) if compared with the I. V. (161,0 and 169,5) of the Kamchatka cod liver oils.

ДВГНБ

ЭР02216

Г) О химическом составе жиров ластоногих

Нам неоднократно случалось отмечать, анализируя поступавшие в лабораторию промысловые образцы жиров нерпы, сивуча и др. животных, крайнее непостоянство состава их, выражавшееся в значительных колебаниях иодных чисел. Вместе с тем жиры дальневосточных ластоногих, по сравнению с жирами других животных и рыб, привлекали к себе внимание исследователей в значительно меньшей степени. Указанные обстоятельства побудили предпринять более детальное изучение названной группы жиров, и настоящая работа представляет собой попытку несколько восполнить имеющийся пробел.

Участниками экспедиций ТИРХа и ЦНИРХа за 1929—32 гг. в различных пунктах Тихоокеанского побережья было собрано около 30 проб жиров ластоногих. Будучи безупречными по своим качествам как в смысле вполне точного определения вида животного, от которого взята проба, так и по способу получения жира, не изменявшего его природу,* некоторые из них имеют один весьма существенный недостаток—нет уверенности в том, что доставленная в лабораторию проба является действительно «средней пробой» жира данного животного. Известно, что жиры из разных мест шкуры и из разных слоев сала по физико-химическим свойствам несколько разнятся между собой. Таким образом, отмечаемые далее колебания состава в некоторой своей доле могут быть приписаны отсутствию единообразной методики взятия пробы сала-сырца и, следовательно, жира. Однако это существенно не искажает конечного вывода о колебаниях химического состава жиров ластоногих в весьма широких пределах.

В приводимой ниже табл. 1 помещены результаты исследования 2 проб жира чукотского моржа, 2 проб — сахалинского сивуча, 10 проб жиров акибы различных районов, 12 проб — ларги и 4 проб жира лахтака; пробы жиров сахалинской ларги расположены по возрастным группам, которым отвечают следующие туземные названия:

орныш	—	возраст до 1 года	—	№№ 17, 18, 19, 20
пакар	—	» 2 лет	—	№№ 21, 22
насхыл	—	» 3—4 года	—	№ 23
пыги	—	» больше 4 лет	—	№ 24

Под № 3 и № 6 помещены данные M. Tsujimoto, заимствованные из японской «Энциклопедии рыбного хозяйства» (1).

Все исследованные жиры имели желтый цвет различных оттенков, от лимонно-желтого до насыщенно-желтого, обладали слабовыраженным рыбным запахом и при комнатной температуре выделяли некоторое количество твердого стеарина. Если стеарина в какой-либо пробе выпадало сравнительно много, то удельный вес ее определялся при 25°. Невысокие коэфициенты кислотности и незначительные количества выборочно определявшихся не растворимых в петролейном эфире оксикислот доказывают полную сохранность проб. (См. табл. 1).

* В большинстве случаев жир извлекается непродолжительным вытапливанием измельченного сала и после отстаивания от шквары сливался в склянки теплым, т. е. денатурации жиров в результате потери выпадающего при охлаждении твердого стеарина не происходило.

ЭР02216

Величины иодных чисел жиров моржа (№№ 1 и 2) — 168,7 и 162,0—высоки и могут сравниваться с явно измененной пробой № 3 только условно.

Иодные числа проб жиров сивуча значительно разнятся между собой; жир с более высоким иодным числом (№ 4) взят от самца средних размеров, самка (№ 5) принадлежала к весьма крупным экземплярам; исследованная M. Tsujimoto проба (№ 6), судя по невысокому коэфициенту кислотности, была вполне доброкачественна, и иодное число ее заметно не отличается от найденного нами для № 5.

Большой интерес представляют жиры акибы; собранные в весьма отдаленных друг от друга районах, они обнаруживают исключительные колебания иодных чисел. Так, три пробы сахалинской «матченги» (№№ 7, 8 и 9) имеют крайние значения иодных чисел 168,4 и 188,8 т. е. разнятся друг от друга на 20 единиц. Жиры акибы района Тауйской губы (№№ 15, 16) отличаются на 14 единиц. Более постоянные величины найдены для проб жиров чукотской серой нерпы (№№ 10, 11, 12) — от 175,9 до 178,4. Значение иодных чисел жиров, собранных в устье р. Кухтуя и на о. Большой Шантар (№№ 13, 14), превосходят все встречавшиеся нам в литературе величины для жиров ластоногих; наивысшие иодные числа дают Schneider u. Blumenfeld (2) для жира архангельского кольчатого тюленя (Ringelrobbe)—191 3 и 193,3.

Отметим, что и приведенные в «Энциклопедии рыбного хозяйства» (1) крайние значения иодных чисел «тюленьего жира» сильно разнятся между собой:

d 15°—0,9240—0,9264.
Коэф. кисл.—3,1.
Коэф. омыл.—190,6—193,7.
Иодное число—119,70—154,58 (Wijs)

Жиры ларги, представленные наибольшим числом проб, дают столь же резкие колебания: для проб Тауйского района (№№ 25—28) имеем иодные числа от 150,2 до 175,8, жиры сахалинской ларги (№№ 17—24) с иодными числами от 138,3 до 156,4 не обнаруживают явной зависимости между составом жира и возрастом животного.

Четыре пробы жира лахтака (№№ 29—32) имеют иодные числа в пределах от 152,0 до 173,4.

Резюмируя все сказанное выше, приходим к заключению, что:

1) у 30 исследованных безусловно доброкачественных и не денатурированных проб жиров ластоногих величины иодных чисел колеблются в необычайно широких пределах—от 138,3 до 198,0, причем для 15 проб иодные числа лежат между 150 и 170;

2) значения иодных чисел двух проб жира серой нерпы — 193,9 и 198,0 — являются наибольшими из всех до сих пор известных для жиров млекопитающих; исследование химического состава этого жира представляет большой интерес, и мы намерены посвятить ему отдельное сообщение.

ЭР02216

Название животного	Место и время взятия пробы	№№	Пол
Odobaenus rosmarus divergens Yll. (сем. Trichechidae)—морж	п/о Чукотка, с. Уэлен, В. И. Разумовский, 1931 года.	1 2 3*	— — —
Eumetopias jubatus Schreb.(сем.Otariidae)—сивуч	о. Сахалин, зал. Тык, С И. Гакичко, весна 1931 года.	4 5 6*	самц. самк. —
Phoca hispida Schreb(сем. Phocidae).—серая нерпа, акиба, матчинга, кольчатый тюлень	о. Сахалин, зал. Тык,	7	самк.
	весна 1931 г.,	8	самц.
	С. И. Гакичко.	9	самк.
	п/о Чукотка, М. Чаплин,	10	самц.
	1931 г. В. И Разумовский,	11	,,
	,, ,, ,, ,,	12	,,
	р. Кухтуй, Охотское море.	13	—
	о Больш. Шантар.	14	—
	Тауйская губа, март—апрель,	15	—
	1932 г. Г. Г. Кириллов.	16	—
Phoca vitulina largha Pal (сем. Phocidae)—пятнистая нерпа, ларга	о. Сахалин, зал. Тык,	17	самц.
	весна 1931 г.	18	самк.
	С. И. Гакичко.	19	,,
	,, ,,	20	,,
	,, ,,	21	самц.
	,, ,,	22	,,
	,, ,,	23	,,
	,, ,,	24	самк.
	Тауйская губа, март—апрель	25	—
	1932 г., Г. Г. Кириллов.	26	—
	Там же 25-27 августа 1932 г.	27	самц.
	,, ,, ,, ,,	28	,,
Erignathus barbatus Fabr (сем. Phocidae)—лахтак, морск. заяц.	м. Дежнева. 21 августа 1931 г.	29	—
	Тауйская губа, март—апрель,	30	—
	1932 г. Г.Г. Кириллов,	31	—
	Там же, 25 августа 1932 г.	32	—

ЭР02216

ДВГНБ

Таблица 1

$d\ t^{\circ}/_{15}$	Коэф. кислот.	Коэф. омыл.	Иодное число	n_D^{20}	Окси к-т %%	Глицер. по Жук. и Шест.
—	1,21	193,7	168,7	1,4787	—	—
0,9263(15°)	1,19	191,9	162,0	1,4780	—	—
0,9267(15°)	9,6	195,3	151,9	1,4776	—	—
0,9221(25°)	0,55	194,3	169,0	1,4789	0,58	10,57
0,9215(25°)	0,35	195,7	159,5	1,4775	0,10	—
0,9278(15°)	0,58	189,8	156,37	1,4783	—	—
—	0,75	195,7	168,4	1,4787	—	—
0,9322(15°)	0,32	194,4	178,6	1,4796	0,22	—
0,9248(25°)	0,57	196,2	188,8	1,4807	0,33	—
0,9293(15°)	1,53	192,4	178,4	1,4800	—	—
0,9298(15°)	1,18	195,8	176,9	1,4799	—	—
—	0,98	192,3	175,9	—	—	—
0,9311(15°)	2,05	192,6	193,9	1,4814	—	—
0,9327(15°)	0,74	193,1	198,0	1,4837	—	—
0,9245(25°)	3,76	194,4	167,6	1,4789	—	—
—	1,57	189,9	153,8	1,4772	—	—
—	0,55	194,0	156,4	1,4772	—	—
—	0,85	193,7	141,1	1,4759	—	—
0,9173(25°)	0,76	192,4	152,4	1,4767	0,39	10,19
0,9183(25°)	0,72	194,0	138,3	1,4752	0,37	10,35
—	0,59	195,7	147,2	1,4762	—	—
—	0,42	194,7	143,4	1,4761	—	—
—	0,34	193,1	142,0	1,4754	0,20	—
0,9171(25°)	0,55	188,1	142,1	1,4760	0,29	10,28
0,9252(25°)	2,80	191,5	175,8	1,4804	—	—
—	1.63	191,0	161,3	1,4783	—	—
—	0,57	—	150,7	1,4768	—	—
0,9200(25°)	0,93	193,1	150,1	1,4770	—	—
0,9301(15°)	2,06	192,9	173,9	1,4795	—	—
—	3,71	193,5	152,0	1,4774	—	—
0,9239(25°)	0,89	190,8	167,7	1,4798	—	—
0,9231(25°)	0,57	193,1	164,9	1,4790	—	—

ЭР02216

Далее выборочно исследовались, по обычной для наших рабо схеме, пробы №№ 4, 5, 8, 15, 24, 25 и 31.

Прямым бромированием жирных кислот перечисленных жиров растворах этилового и петролейного эфира, с определением выходо нерастворимых полибромидов и процента брома в последних, получе ны результаты, сведенные в табл. 2.

Таблица 2.

№№	Название жира	Нераств. в этил. эфире полибромид.			Нераств. в петрол. эфире полибром.			Иодное число жира
		%%	Br_2 %	% к-т	%%	Br_2 %	% к т	
4	Сивуч средний	49,57	—	—	95,61	—	—	169,(
5	Сивуч крупный	41,82	71,29	12,00	81,16	70,46	23,46	156,3
—	Жидкие к-ты сивуча № 5	44,22	69,70	13,40	92,99	68,94	28,88	186,1
8	Матченга	53,64	70,44	15,86	100,67	—	—	178,6
15	Акиба	51,08	69,87	15,39	103,37	69,73	31,33	167,6
24	Пыги-ларга	33,45	70,70	9,8	57,59	—	—	142,1
25	Ларга	52,57	70,68	15,41	111,81	69,65	33,94	175,8
31	Лахтак	51,18	70,25	15,46	106,63	69,65	32,35	167,7

Как видно из таблицы, выхода обеих групп полибромидов отвечают иодным числам жиров, при чем при значениях таковых, превышающих 167, количество высоконенасыщенных к-т составляет свыше 30 проц. от жирных. Обе отвечающие бромидам группы кислот находятся, приблизительно, в отношении 1:2. Определение высоконенасыщенных кислот по методу Tsujimoto, выделением их в виде литиевых солей, растворимых в охлажденном до 0^0 ацетоне, дало следующие результаты: для пробы № 15—27,97 проц., № 25—35,28 проц. и № 31—34,59 проц.

Кроме того бромировались жидкие кислоты жира сивуча, выделенные по Твитчелю в количестве 86,14 проц. с иодным числом 186,1. Последнее представляло интерес в том отношении, что сравнением выходов бромидов в том и другом случаях удалось бы установить, оказывают ли твердые кислоты, присутствующие в смеси жирных к-т, какое-либо влияние на растворимость бромидов в применяемых растворителях. Пересчитывая содержание высоконенасыщенных к-т из данных бромирования жидких (табл. 2) на жирные к-ты, получаем величину (28,88 . 86,14) : 100=23,72 проц., весьма хорошо согласующуюся с непосредственно найденной бромированием смеси кислот — 23,98 проц. Эти данные показывают, что присутствие предельных к-т практически не сказывается на результатах бромирования, в то время как выделение жидких к-т отразилось на высоконенасыщенной части их, заметно снизив процент брома в нерастворимых бромидах.

Содержание в исследованных пробах твердых к-т, определявшихся по методам Твитчеля и Кокса ([3]), а также их свойства даны в таблице 3.

ЭР02216

Таблица 3.

№№	Название жира	Метод определен.	%%	to плавл.	Коэф. нейтр.	Сред. мол. в.	Иодное ч. к-т	Иодное ч. жира
5	Сивуч крупн.	Твитчель	13,86	52°,7—54°.9	214,8	261,2	4,52	159,5
—	Непредельн. к-ты сив. № 5	„	86,14	—	199,8	280,8	186,1	159,5
8	Матчента . .	„	8,44	51°,0—54°,3	239,2	234,5	6,75	178,6
15	Акиба	„	14,36	54°,7—56°,2	219,6	255,5	5,21	157,6
—	То же	Кокс и др.	16,54	54°,5—56°,4	224,6	249,8	12,18	167,6
24	Пиги	Твитчель	6,74	46°,0—50°,9	244.9	229,1	13,32	142,1
25	Ларга	„	10,48	50°,7—53°,1	217,6	257,8	6,33	175,8
—	То же	Кокс и др.	14,35	50°,4—52°,5	229,6	244,3	13,03	175,8
31	Лахтак . . .	Твитчель	13,18	52°,9—54°,4	219,4	255,7	6,06	167,7
—	То же	Кокс и др.	16,70	48°,4—50°,0	228,9	245,1	18,45	167,7

Найденное содержание твердых кислот по методу Кокса—выше, чем по Твитчелю, при этом выделенные разными методами кислоты существенно отличаются по своим свойствам друг от друга.

Средний молекулярный вес твердых кислот исследованных жиров колеблется в сравнительно широких пределах, при чем меньший молекулярный вес отвечает кислотам, выделенным по Коксу. Последнее обстоятельство, а также абсолютные величины молекулярных весов указывают на пальмитиновую и миристиновую кислоты, как на главную составную часть твердых; так, для $C_{18}H_{36}O_2$ имеем мол. вес 284 и t° плавл. 70,°5, для $C_{16}H_{32}O_2$—256 и 62,°5 и для $C_{14}H_{28}O_2$—228 и 53,°8. Растянутые и в общем близкие между собой температуры плавления подтверждают присутствие в твердых кислотах по крайней мере трех компонентов.

Средний молекулярный вес жидких кислот жира сивуча близок к молекулярному весу кислот с 18 атомами углерода, но так как содержание высоконенасыщенных к-т (табл. 3) составляет около 30 проц. и они, по аналогии с рыбными жирами, являются в значительной своей части высокомолекулярными (с мол. весом больше 300), то, следовательно, в жидких кислотах жира сивуча есть основание предполагать наличие непредельных кислот, с числом углеродных атомов меньше 18.

Иодные числа твердых кислот, выделенных по методу Кокса, как правило, выше таковых твитчелевских кислот. Сопоставляя этот важный факт с только что отмеченной правильностью в величинах средних молекулярных весов, приходим к заключению, что при определении твердых кислот по Коксу последних получается больше за счет 1) более полного выпадения миристиновой к-ты и 2) выделения дополнительного количества твердых непредельных к-т.

1 февраля 1933 г.

ЭР02216

Литература

(1) Изд. Дайнихон Суисанкай, Токио, 1925 г.
(2) Chem. Revue, 56, 1905
(3) L. V. Cocks, B. C. Christian и G. Harding; Analyst, № 663, стр. 36[illegible] 1931 г.

M. P. Belopolsky and O. B. Maximof

ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE SEAL OILS.

Summary

A study was made of the physico-chemical properties of th[illegible] 30 samples of oils of some pinnipeds, found on the different stati[illegible] ons of the Pacific Coast. Results are given in table 1.

1. The investigated absolutely genuineness and unchange[illegible] samples of the pinniped oils showed an extreme fluctuation of th[illegible] I. V. (from 138.3 to 198.0); for 15 samples the I. V. happened t[illegible] be between 150 and 170.

2. The I. V. for two samples of Gray Seal oils (Phoca hispida) (No 13 and 14, table No 1) proved to be the highest for the all up till now known oils of the mammals.

Table 2 gives the results of brominating the solutions of fatty acids in ethyl-and petroleum ether of the 7 samples. The yield of the two groups of polybromides corresponds to the iodine values, while for those overpassing 167 the quantity of highly unsaturated acids forms over 30% of the fatty acids.

The quantity and properties of solid acids determined according to Twitchell as well as by the method of Cocks, Christian and Harding are given in table 3.

The properties of the solid acids confirm that the palmitinic and myristinic acids form their main constituents.

АНТИД

ЭР02216

О. Б. Максимов

IV. О бромидах высоконенасыщенных кислот

Известно, что жиры рыб, морских млекопитающих и беспозвоночных, а также жировые вещества водорослей содержат в своем составе глицериды высокомолекулярных алифатических кислот с четырьмя и пятью двойными связями в молекуле. Эти так называемые «высоконенасыщенные» или «клупанодоновые» кислоты, одно время считавшиеся специфическими для организмов, обитающих в воде, в последние годы были обнаружены в тканях всевозможных сухопутных животных (печень и мозг млекопитающих, жиры насекомых, птиц, рептилий, амфибий и др.).

Однако количества высоконенасыщенных кислот, находимые в жирах наземных животных, не превышают нескольких процентов, тогда как в жирах обитателей моря их содержание доходит до 50 проц. Оригинальная химическая природа клупанодоновых кислот, их необыкновенная склонность ко всякого рода реакции, невольно привлекала к себе внимание исследователей, но, с другой стороны, нестойкость, подверженность изменениям уже в процессе самого выделения этих веществ служила серьезным препятствием при их детальном исследовании.

Между тем тщательное и рациональное использование их сулит нам широчайшие перспективы.

Высоконенасыщенные кислоты морских жиров являются чрезвычайно богатым источником химически активного углерода, хотя высокая реакционная способность их, при современных путях и способах использования морских жиров, может расцениваться как факт безусловно отрицательного значения. Действительно, если приглядеться к существующим приемам переработки рыбьих жиров и ворваней, то легко заметить, что большинство из них направлено на снижение непредельности клупанодоновых кислот. Такова гидрогенизация — введение в молекулу непредельного глицерида всего или части недостающего ей водорода, такова же полимеризация — взаимонасыщение молекул, ведущее к образованию низкодисперсных смолоподобных продуктов. Оба эти способа в основном преследуют одну и ту же цель: освобождение морских жиров от свойственного всем им характерного «рыбьего» запаха, неизбежно сопутствующего полиэтиленовым кислотам и являющегося, повидимому, вторичным следствием их громадного сродства к кислороду воздуха.

ЭР02216

Теоретически мыслимы четыре пути использования высоконенасыщенной части морских жиров:

а) Использование природных качеств ее, как таковой. Здесь можно назвать применение морских жиров в пищу — благодаря легкой усвояемости они служат организму прекрасным горючим материалом, что особенно ценно для обитателей северных широт. Сюда же отчасти можно отнести приготовление из морских жиров всякого рода высыхающих покрытий, также основанное на легкой окисляемости этих продуктов.

б) Стабилизация ее (гидрирование, отчасти — полимеризация) с сохранением основного углеродного скелета высоконенасыщенных кислот. Это — один из самых простых и распространенных методов переработки жиров морского происхождения, являющийся в то же время и наиболее непроизводительной растратой заложенных в молекуле клупанодоновых кислот возможностей; получаемые продукты обладают в общем малоценными качествами (напр., арахиновая и бегеновая кислоты—при полном гидрировании), хотя и свободны от неприятного рыбьего запаха.

в) Деградация (озонирование и последующий гидролиз, крэкинг и др.)—частичный или полный распад, гибель молекул высоконенасыщенных кислот, но гибель плодотворная, приводящая к образованию пестрой гаммы разнообразных соединений, могущих найти применение или непосредственно в виде смеси или после разделения ее на компоненты. Наконец—

г) Синтез — безусловно самый многообещающий путь. От него можно ожидать получения всевозможных ценнейших веществ, начиная с искусственных смол и кончая продуктами комплексного питательного значения.

Перед исследователем морских жиров стоят задачи глубокой важности.

Установление путей проникновения и причин накопления высоконенасыщенных кислот в организмах морских животных, взаимосвязь их с другими жизненно важными специфическими компонентами (углеводороды, высокомолекулярные спирты), входящими в состав жиров, рыб и морских животных, причины изменчивости этих последних—вот вопросы, подлежащие вниманию биохимиков.

Сознательное и рациональное использование химической энергии, скрытой в этих жирах, на нужды промышленности—задача не менее почетная, ожидающая от технологов своего разрешения.

Мы стоим лишь у самого начала изучения морских жиров и, как всегда вначале, приходится выполнять черную работу. Сейчас в этой отрасли жировой химии — период накопления материала, статистика, далекая от больших обобщений, но, как и во всякой статистике, здесь необходимо исключительное внимание к каждой цифре, крайняя щепетильность при каждом выводе.

Поэтому большое значение в настоящее время приобретают вопросы, касающиеся методов исследования. К сожалению, приходится

ЭР02216

констатировать, что для морских жиров в этом отношении последние годы принесли некоторое затишье.

Настоящей статьей автор не думает внести что-либо новое в наши знания о составе морских жиров. Задача, которую он себе ставит, значительно скромнее и заключается лишь в том, чтобы обратить внимание своих коллег на некоторую недоговоренность в выборе способа определения количества высоконенасыщенных кислот и на сравнимость цифр, полученных до сих пор разными методами.

Bull(1) первый выделил и описал свойства относительно чистых высоконенасыщенных кислот. Однако его метод, основанный на растворимости Na-мыл высоконенасыщенных кислот в эфире, вследствие своей громоздкости, не мог гарантировать получения неизменных кислот.

M. Tsujimoto(2), подвергая бромированию в этиловом эфире жирные кислоты различных морских жиров, нашел, что выпадающие нерастворимые бромиды являются производными кислот с четырьмя и пятью двойными связями. В отличие от гексабромида α-линоленовой кислоты — нерастворимые в этиловом эфире бромиды из рыбьих жиров и ворвани оказались весьма труднорастворимыми в кипящем бензоле. На этом свойстве их базировалась так называемая «октобромидная» проба, введенная Lewkowitch'ем (3) и долгое время служившая методом качественного и количественного определения высоконенасыщенных кислот.

Октобромидная проба осуществлялась бромированием навески жирных кислот либо в растворе этилового эфира, часто с добавкой ледяной уксусной кислоты, либо, согласно Marcusson'у (4) и Huber'у, смешением жирных кислот с раствором брома и нитробензола в уксусной кислоте. Выпавший после длительного стояния осадок промывался этиловым эфиром и перекристаллизовывался из бензола. Умножением процента «октобромида» на 0,3 (70 процентов брома) находилось содержание высоконенасыщенных кислот в смеси.

Перекристаллизация нерастворимого в этиловом эфире бромида из бензола, безусловно необходимая при анализе кислот, содержащих α– линоленовую кислоту, в случае чистых рыбьих жиров и ворваней могла быть опущена.

Действительно, как видно из табл. 1, нерастворимые в этиловом эфире бромиды жирных кислот самых разнообразных морских жиров всегда содержат около 70 проц. брома, т. е. являются производными кислот с четырьмя и пятью двойными связями. Что же касается специфических для морских жиров кислот с тремя связями, то кроме весьма малых количеств «иекориновой» кислоты ($C_{18}H_{30}O_2$) последние иногда еще содержат кислоту $C_{16}H_{26}O_2$ которая по своей удельной непредельности приближается к высокомолекулярным кислотам ряда $C_nH_{2n-8}O_2$ и может быть отнесена к высоконенасыщенным кислотам.

ЗР02216

Таблица 1.

Животное, из которого получен жир	Исследователь (год)	Иодное число жира	Выход полибромидов в %	% брома
Chimaera phantasma . .	M. Tsujimoto (1916)	113,02	22,40	69,27
Chimaera owstoni	,, (1922)	108,80	21,70	70,24
Тюлень (сахалинский) .	,, (1916)	154,58	38,34	70,16
Mola-mola (солнце-рыба)	,, (1916)	151,77	43,48	69,10
Pecten Jessoensis J . . .	S Ueno u N. Kusei (1931)	204,00	50,46	70,34
Кальмар	M. Tsujimoto (1916)	177,02	57,45	70,91
Rhyncobatus djiddensis F.	,, (1922)	183,0	65,60	69,97
Squatina nebulosa R . .	,, (1922)	190,7	72,10	71,39
Carcharias taurus R. . .	,, (1922)	190,0	74,40	71,20

Перекристаллизация нерастворимого в этиловом эфире бромида из бензола в некоторых случаях заметно отражается на выходе «октобромидов» из-за частичной растворимости последних в бензоле (Hartley, 1909 г.). Получаемые при этом растворимые фракции хотя и имеют обычно несколько пониженный процент брома, но безусловно являются производными высоконенасыщенных кислот. На величину выхода «октобромидов» сильное влияние оказывает степень денатурации жира; гидрирование, окисление и полимеризация вызывают быстрое его понижение, но в то же время процент брома в бромиде не подвергается существенным изменениям.

В 1920 г. M. Tsujimoto был предложен [5] быстрый и простой метод выделения высоконенасыщенных кислот, основанный на растворимости их литиевых солей в водном ацетоне определенной концентрации. Получаемые этим методом цифры согласовались с данными Bull'я.

Кристаллизацией литиевых солей удавалось достигнуть довольно полного освобождения малоненасыщенных кислот от кислот с четырьмя и пятью двойными связями, получаемые же высоконенасыщенные кислоты обладали иодным числом всегда значительно выше трехсот.

Позднее различными исследователями предлагались модификации оригинального метода Tsujimoto, из которых можно отметить введение Goldschmidt'ом и Weiss'ом [6] двукратной перекристаллизации литиевых солей и осаждение натронных солей из ацетона, содержащего водный спирт, предложенное Toyama u Tsuchiya [7].

Благодаря тому, что в процессе разделения этими методами кислоты подвергаются лишь сравнительно мягким воздействиям (омыление, сушка в вакууме), получающиеся высоконенасыщенные кислоты можно считать практически неизмененными, что делает эти методы весьма удобными для препаративных целей. Следует, однако, заметить, что при разделении литиевых (натронных) солей ацетоном последний растворяет соли как неизмененных, так и полимеризован-

ЭР02216

ных кислот; поэтому всегда следует определять иодное число выделенного вещества.

Два описанных способа выделения высоконенасыщенных кислот могут быть вкратце охарактеризованы следующим образом:

1) нерастворимые в этиловом эфире бромиды чистых рыбьих жиров и ворваней являются производными специфических для этих жиров высоконенасыщенных кислот;

2) выход нерастворимых полибромидов является чрезвычайно чувствительным показателем степени изменения природных свойств жира;

3) метод Tsujimoto (литиевые соли, ацетон) дает весьма близкое к истинному содержание высоконенасыщенных кислот в смеси;

4) метод не дает точных указаний на содержание неизмененных (неполимеризованных) высоконенасыщенных кислот.

Так как и тот и другой методы служат характеристикой содержания в смеси жирных кислот соединений с четырьмя и пятью двойными связями, то представляло большой интерес сравнение цифр, получаемых из выхода нерастворимых в этиловом эфире бромидов, и найденных прямой кристаллизацией литиевых солей из ацетона. В табл. 2 проведено это сопоставление как по имеющимся литературным данным, так и по цифрам, взятым из работ М. П. Белопольского и автора помещенной в настоящем сборнике. В тех случаях, когда не имелось указаний на содержание брома в бромидах, количество соответствующих кислот находилось умножением выхода бромида на 0,3 (70 проц. брома).

Таблица 2.

Животное, из которого получен жир	Исследователь (год)	Иодн. число жира	Выход полибром.	% брома	Сорян. кислот (а)	Выход к-т по Li ацет. (б)	Их иодное число	Отношение в/а
Камбала Hippoglosus vulgaris	M. Tsujimoto (8) (1928)	160,3	46,60	71,09	13,47	27,9	324,2	2,07
Камбала, Paralichthys olivaceus	„ (8) (1928)	150,1	42,50	70,15	12,69	22 5	356 6	1,77
Иваси, Sardinella melanosticta . . .	„ (9) (1926)	177,5	58,20	—	17,46	33 8	356,5	1,93
Краб, Paralithodes camtschatika . .	„ (10) (1928)	163,6	56,70	71,50	16,16	33,6	320,9	2,08
Кашалот, Physeter macroceph. (печень)	„ (11) (1928)	—	38,50	70,47	11,40	23,4	311 0	2,05
Серый кит	Y. Toyama (12)(1927)	166,7	42,55	—	12,77	26,3	340,8	2,04
Аллигатор, All. mississipiensis . .	S. Kobayashi (13) (1922)	159,1	46,20	70,25	13,75	25,0	367,6	1,80
Нерпа, Phoca vitulina largha	Белопольский, Максимов	175,8	52,57	70,68	15,41	35 28	—	2,28
„ Phoca hispida . .		167,6	51,08	69,87	15,39	27,97	—	1,82
Лахтак, Erignathus barbatus . . .		167,7	51,18	70,25	15,46	32,35	—	2,09

ЦВТБ

SP02216

Результат сопоставления получился несколько неожиданный. Согласно приводимым десяти соотношениям, лишь около половины кислот, образующих растворимые в ацетоне литиевые соли, дают при бромировании в этиловом эфире твердый нерастворимый бромид. Высокие значения иодных чисел исходных жиров, а также кислот, выделенных по Tsujimoto, устраняют предположение о частичной их полимеризации или загрязнении последних кислотами меньшей непредельности. Таким образом, «октобромидная» проба, в том смысле, как она понималась ранее, не служит характеристикой истинной ненасыщенности жира и цифры, получаемые умножением выхода нерастворимых в этиловом эфире бромидов на 0,3, нельзя отождествлять с общим содержанием высоконенасыщенных кислот.

Этот вывод станет еще более убедительным, если обратиться к результатам подробного исследования состава морских жиров. Известно, что жиры рыб и морских животных содержат лишь незначительное количество кислот с двумя и несколько более — с тремя двойными связями в молекуле.* Согласно этому положению состав жирных кислот большинства рыбьих жиров и ворвани должен удовлетворяться следующей таблицей (3):

Таблица 3.

Насыщенные кислоты	$C_nH_{2n-2}O_2$	$C_nH_{2n-4}O_2$	$C_nH_{2n-6}O_2$	$C_nH_{2n-8}O_2$	$C_nH_{2n-10}O_2$
C_5-C_{24}	$C_{12}-C_{24}$	Следы $_{16}C$(?) Немн. $_{18}C$ (?)	Немного C_{16} и C_{18}	$C_{18}-C_{22}$	$C_{20}-C_{22}$

Бромирование жирных кислот такого жира должно было бы дать следующие продукты:

а) нерастворимые в этиловом эфире полибромиды высоконенасыщенных кислот с небольшой примесью гексабромидов;

б) растворимые в этиловом и петролейном** эфире ди(тетра)-бромиды и предельные кислоты.

Однако все исследователи, подвергавшие количественному бромированию жирные кислоты морских жиров, а также отдельные груп-

* Это утверждение находится, однако, в противоречии с взглядами некоторых авторов, считающих, что ненасыщенность фракций C_{16} и C_{18} непредельных кислот морских жиров обусловливается присутствием значительных количеств кислот ряда $C_nH_{2n-4}O_2$. Нам представляется более вероятным, что указанные фракции содержат, помимо олеиновых и кислоты C_{16} и C_{18} преимущественно с тремя двойными связями, так как, насколько известно автору, ни кислота $C_{18}H_{28}O_2$ ни обычная линолевая кислота не были достаточно точно установлены в большинстве морских жиров, тогда как на присутствие кислоты $C_{18}H_{26}O_2$ указывается во многих работах.

** Частично растворимые в петролейном эфире тетрабромиды, благодаря малому количеству их, должны были бы оказаться в растворимой фракции.

ЭР02216

вы этих кислот, получали совершенно иные результаты. Остановимся здесь на наиболее характерных примерах:

Brocklesby[14], бромируя в разных растворителях жирные кислоты жира пильчарда (Sardina caerulea) с иодным числом 186,1 и содержанием предельных кислот, равным 30,0 проц., получил следующие выхода нерастворимых бромидов:

не растворимых в хлороформе	28,4 проц.
не растворимых в этилов. эфире	38,8 проц.
не растворимых в петролейн. эфире	77,2 проц.

Предполагая для простоты, что все кислоты, дающие нерастворимые бромиды, относятся к ряду стеариновой (C_{18}), Brocklesby вычислил, согласно данным Lewkowitch'а о растворимости бромидов, количество кислот разных степеней насыщения:

Таблица 4.

Бромидов	Кислоты		
Тетрабромидов	—38,4%—	$C_n H_{2n-6} O_2$ —	8,5%
Октобромидов	—28,4%—	$C_n H_{2n-8} O_2$ —	3,8%
Гексабромидов	—10,4%—	$C_n H_{2n-4} O_2$ —	17,9%
	77,2%—	$C_n H_{2n-2} O_2$ —	39,8% (по разности)
		$C_n H_{2n} O_2$ —	30,0%
			100,0%

Однако простой подсчет средней ненасыщенности такой смеси показывает, что в ней должно содержаться значительно больше высоконепредельных кислот, а следовательно часть этих последних дает бромиды, растворимые в хлороформе, этиловом и даже петролейном эфире.

S. Ueno, T. Yukimori и S. Ueda[15] подвергали гидрированию искусственную смесь метиловых эстеров олеиновой (И. ч. эст.=84,1) и высоконенасыщенных (фракц. 210—225° при 5 мм. И. ч. эст.=320) кислот, имевшую иодное число 210,0, т. е. содержащую 46,7 проц. метилолеата. Бромирование кислот этой смеси обнаружило следующую картину распределения бромидов по их растворимости:

Таблица 5.

Дека-и октобромиды	Гексабромиды	Тетрабромиды	Дибромиды
29,5%	22,5%	55,0%	111,5%

Так как в смеси не могли присутствовать заметные количества кислот с двумя и тремя двойными связями, то не только все полученные нерастворимые продукты должны являться производными высоконенасыщенных кислот, но часть этих последних, повидимому, остается в растворимой фракции дибромидов.

Brown и Beal[16], бромируя кислоты из высококипящих фракций эстеров жирных кислот жира менхадена, имевших иодные числа 316,5 и 348,4, получили выхода нерастворимых в этиловом эфире бромидов соответственно 97,90 проц. и 101,13 проц. с содержанием брома 69,61 и 70,07 проц.

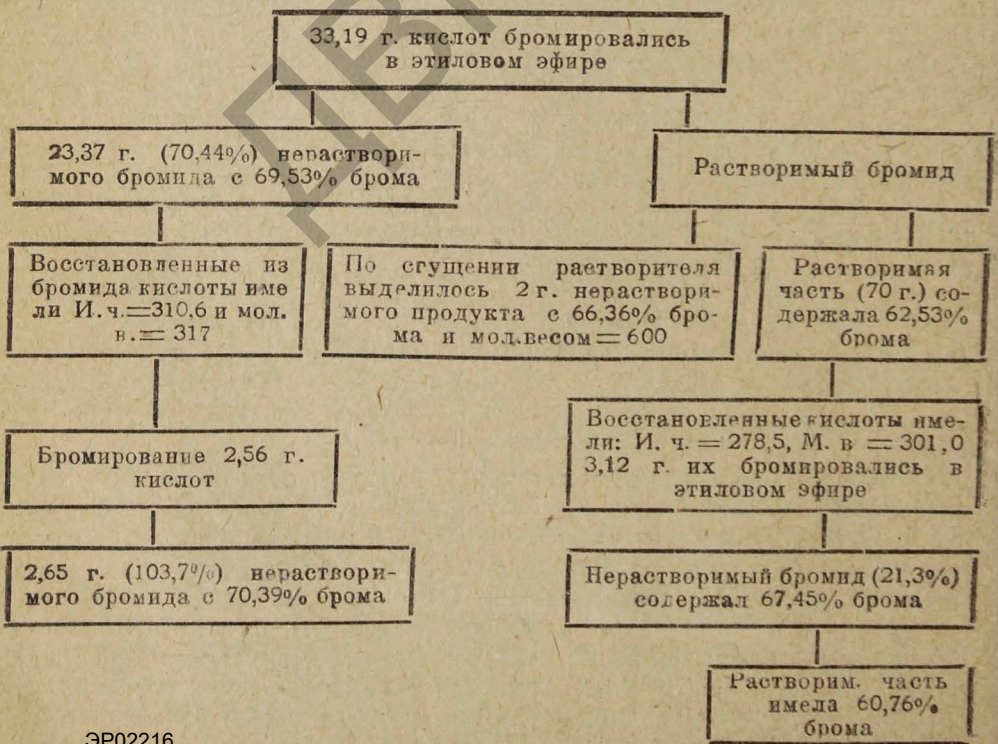
ЭР02216

Относительно получаемых при этом растворимых фракций авторы заключают, что либо они не насыщены вследствие некоторых стерических затруднений, либо являются жидкими изомерами бромидов в смеси с бромидами менее ненасыщенных кислот. Для изучения характера этой возможной изомерии авторы отщепляли бром от нерастворимых в этиловом эфире бромидов кислот различных рыбьих жиров, а кислоты, выделенные из образовавшихся при редукции бромидов эстеров (предварительно перегнанных в вакууме), вновь бромировались в этиловом эфире. Полученные результаты представлены таблицей:

Таблица 6.

Кислоты из эстера	Мол. вес	Иодное число	Выход полибромидов	% брома в них
Менхаден (215—250°) . . .	307,9	368,5	105,33	69,40
Треска (210—247°)	298,0	383,5	125,80	70,40
Сельдь (215—250°)	299,2	373,9	113,25	69,66

Далее, 500 г. не растворимых в этиловом эфире бромидов жира менхадена восстанавливались в метиловом спирте цинковой пылью; из полученных эстеров выделены жирные кислоты с иодным числом = 360,5 и мол. весом = 304,2; эти кислоты вторично обрабатывались бромом, и продукты разделялись по схеме:



ЭР02216

Вероятные причины образования жидких бромидов авторы видят в следующем:

а) отщепление брома сопровождается образованием сопряженных двойных связей, с трудом вновь присоединяющих бром;

б) образуются циклические полимеры;

в) происходит редукция части двойных связей при отщеплении брома;

г) в процессе эксперимента кислоты окисляются.

Наконец приведу некоторые цифры, относящиеся к высоконенасыщенным кислотам жира японской сардинки (иваси).

Выделенные по Na-ацетоновому методу кислоты переводились в метиловые эстеры и разгонялись в вакууме; собранные фракции эстеров (210° — 228° при 5 мм) имели:

Таблица 7.

№	Исследователь (год)	Иодное число эстеров	Коэф. омыл. эстеров	Нерастворимые в этиловом эфире бромиды кислот	% брома в них
1	Toyama и Tsuchiya (17) (1926)	350,6	169,2	127,1 %	71,06
2	„ „ (18) (1929)	351,0 (кислот)	178,0 (кислот)	129,0 %	71,35
3	„ „ (19) (1929)	358,8	168,0	133,2 %	71,22

Таким образом ближайшее изучение реакции бромирования жирных кислот морских жиров и отдельных их составных частей позволяет прибавить к ранее сделанным следующие выводы:

1. Бромирование смеси жирных кислот морских жиров в этиловом эфире дает выход нерастворимых полибромидов, отвечающий примерно 50 проц. истинного содержания высоконенасыщенных кислот в смеси.

2. При бромировании в этиловом эфире чистых (свободных от полимеров) высоконенасыщенных кислот, полученных по методу Toyama, происходит образование как твердых нерастворимых, так и растворимых окто-и декабромидов. Выход твердых полибромидов составляет в среднем (3 опыта) 40 проц. теоретически возможного.

При последовательном бромировании кислот и дебромировании получаемого твердого продукта количество нерастворимых бромидов непрерывно убывает, жидкие бромиды показывают пониженный процент брома по сравнению с твердыми продуктами. Кислоты, восстановленные из них, имеют при почти одинаковом молекулярном весе низкое иодное число.

Выход твердого нерастворимого бромида не превосходит 35 проц. от ожидаемого по иодному числу.

В настоящее время не представляется возможным дать исчерпывающее и вполне достоверное истолкование причин, вызывающих накопление жидких растворимых продуктов при повторном бромировании и дебромировании высоконенасыщенных кислот. Целый комплекс побочных процессов, сопровождающий несомненно реакцию дебромирования, совершенно затемняет направление и характер основного

ЭР02216

процесса; этого, однако, нельзя сказать в полной мере о реакц бромирования натуральных высоконенасыщенных кислот (в смеси другими кислотами или выделенных в чистом виде с помощью кр сталлизации солей и вакуумной перегонки).

Здесь жидкие бромиды имеют процент брома лишь немногим м нее нерастворимых продуктов, что может объясняться как присутс вием небольших количеств интрамолекулярных полимеров, возмо ных и даже неизбежных при самой тщательной работе с этими вещ ствами, так и избирательной растворимостью октобромидов пер декабромидами.

Сам факт образования растворимых полибромидов из натурал ных высоконенасыщенных кислот может истолковываться двояко либо исходные кислоты к моменту бромирования состоят уже и двух и более групп соединений с различной консистенцией и сво ствами бромопроизводных, либо при самой реакции бромирования пр исходит образование изомерных бромидов, обладающих разной р створимостью в этиловом и петролейном эфире.

Еще Riedel [20] отмечал, что бромированием жирных кисло сардиночного жира в петролейном эфире (бензине—по Chem. Zbl можно получить значительно более нерастворимых бромидов, че при бромировании в растворе этилового эфира.

В приведенных выше выдержках из работ Brocklesby и S. Uen также отмечено образование бромидов, растворимых в этиловом, н выпадающих из петролейного эфира.

Интересные данные о природе этих веществ приводят Tovama Tsuchiya; извлекая растворимые в этиловом эфире бромиды в соконенасыщенных кислот (табл. 7, № 3) при обычной температур петролейным эфиром, они получили 170,9 проц. (на исходные кисло ты) темного сиропообразного нерастворимого бромида с 66,81 про брома. Бромид был очень нестоек, и его окраска, вероятно, обусло вливалась частичным разложением. Из полученных таким путем дву выходов нерастворимых бромидов можно подсчитать количество от вечающих им кислот: *(133,2×28,78+170,9×33,19): 100=93,76 проц*

Образование растворимого в петролейном эфире бромида, отве чающего приблизительно 6 проц. кислот, может объясняться либо присутствием в исходных высоконенасыщенных кислотах небольших количеств полимеров, либо, что более вероятно, частичной раство римостью сиропообразного бромида при тех условиях извлечения, которыми пользовались авторы.

Исследуя совместно с М. Белопольским жиры некоторых дальне восточных рыб и морских животных, автор подвергал их жирные кис лоты прямому бромированию в растворах как этилового, так и пет ролейного эфира. Подробные результаты опытов даны в работах, по мещенных в настоящем сборнике; здесь же я приведу лишь краткую сводку полученных цифр. Из аналогичных данных других авторов удалось обнаружить лишь 63 цифры, также приводимые ниже.

ЭР02216

Таблица 8.

Животное, из которого получен жир	Иодное число жира	Выход нераст. в этил эф. бр. (а)	% брома в них	Выход нераст в петр. эф бром. (с)	% брома в них	Отношен. с/а
амбала, Atheresthes ever (21) manni	95,9	12,5	69,86	21,50	—	1,72
елуха	115,75	23,60	70,80	47,36	69,79	2,00
ельдь	118,50	29,40	69,82	52,60	—	1,79
арга (Сахалин)	142,10	33,45	70,70	57,59	—	1,72
реска (Камчатка)	161,0	48,47	72,64	89,45	71,90	1,84
„ „	169,50	44,82	72,04	88,20	71,01	1,99
раб (10)	163,60	56,70	71,50	116,70	—	2,07
киба (Тауйский з.)	167,60	51,08	69,87	103,37	69,73	2,02
ахтак (Тауйск. з.)	167,70	51,18	70,25	106,63	69,65	2,08
ивуч	169,0	41,82	71,29	81,16	70,46	1,94
арга (Тауйск. з.)	175,80	52,57	70,68	111,81	69,65	2,12
васи	175,69	62,91	71,64	123,62	70,08	1,97
киба (Сахалин)	178,90	53,64	70,44	100,67	—	1,88
реска (Яп. море) (22)	183,5	54,55	71,26	112,62	71,45	2,07
ысоконенасыщенные кислоты японской сардинки (см. выше)	370,5	133,2	71,22	304,1	—	2,29

Как видно, отношение между выходами обеих групп бромидов колеблется в сравнительно узких пределах, от 1,7 до 2,1; напомним, что между истинным содержанием высоконенасыщенных кислот в смеси и цифрой, получаемой из выхода нерастворимых в этиловом эфире бромидов, наблюдается, повидимому, отношение, близкое к 2.

Что же представляют собой эти две группы бромидов: производные различных по химической или геометрической структуре высоконенасыщенных кислот, или же соответствующие этим группам производные, образующиеся при реакции бромирования?

Внимательное изучение свойств обеих групп бромидов дает некоторые указания по этому вопросу.

При бромировании жирных кислот в этиловом эфире всегда выпадает твердый мелкокристаллический осадок, прекрасно взмешивающийся с растворителем и легко отмывающийся от избыточного брома. Сушка, даже при сравнительно высокой температуре (100°), не отражается на его свойствах. Горячий бензол отчасти растворяет его, но при остывании фильтрат выделяет белый осадок полибромида.

Не растворимый в петролейном эфире бромид многим отличается от только что описанного. Осадок его объемист и значительно плотнее пристает к стенкам центрофужной пробирки. При насыщении петролейно-эфирного раствора жирных кислот жидким бромом каждая добавляемая капля вызывает образование сгустков бромидов, с трудом отдающих увлеченный избыточный бром при промывках; лучших результатов можно достигнуть, применяя свежеприготовленный и сильно охлаждаемый раствор брома в петролейном эфире. Все же промывка полученного осадка требует обычно большего количества растворителя, чем промывка нерастворимого в этиловом

ЭР02216

эфире бромида. Тщательно отмытый осадок переносит сушку б
каких-либо внешних изменений, хотя высушенный продукт всег
бывает слабо окрашен. Что касается выхода из растворимого в пе
ролейном эфире бромида, то он является вполне постоянной велич
ной и на него, даже в несколько меньшей степени, чем на выход
растворимого в этиловом эфире бромида, оказывают влияние усл
вия выделения жирных кислот. Последнего, однако, нельзя сказат
о проценте брома в этом бромиде, так как он заметно понижает
уже при легком окислении или полимеризации исходных кислот. В
отличительные свойства не растворимого в петролейном эфире бр
мида объясняются содержанием в нем легкоплавкого мазеобразно
полибромида, присутствие которого обнаруживается экстракцией эф
ром. При этом в раствор переходит вязкое окрашенное веществ
(даже из почти белого рассыпчатого бромида) с содержанием бр
ма, близким к 70 проц.

Присутствие его не оказывает, однако, заметного влияния н
температуру плавления бромида, выпадающего из петролейного эф
ра. При нагревании последний начинает темнеть несколько ран
этилово-эфирного, но плавления его, не сопровождающегося разл
жением, наблюдать не удалось.

Растворимая в петролейном эфире фракция бромидов оказывае
ся значительно более устойчивой по отношению к нагреву, чем р
створимая в этиловом эфире (см. исслед. жира иваси), также благо
даря отсутствию в ней больших количеств мазеобразного полибром
да. Все же нагревание выше 50—60° после удаления главной масс
растворителя вызывает ее почернение.

Следует заметить, что потемнение растворимых бромидов слаб
или совсем не сказывается на содержании брома в них. Во всяко
случае потемневшие при перегреве на паровой бане бромиды не по
казали какого-либо отклонения в этом отношении от нормально вы
сушенных продуктов.

Попытка количественного выделения бромида, растворяющегос
в этиловом, но не растворимого в петролейном эфире, как из не
растворимой в петролейном, так и из растворимой в этиловом жир
фракции, согласно опытам М. Белопольского и автора на кислотах
ивасевого (см. этот сборник), а также селедочного и трескового жи
ра, хотя и не дала вполне удовлетворительных результатов, но во
всяком случае позволила наметить следующие выводы:

1. Количества твердого не растворимого в этиловом эфире бро
мида, образующегося при бромировании кислот в растворах петро
лейного и этилового эфира, либо равны, либо близки между собой.

Расхождения между экспериментально найденными величинами
без всякой натяжки могут объясняться различными условиями кристал
лизации и промывки бромидов, а также возможным изменением при
роды бромидов при сушке, отражающемся на их растворимости при
вторичной обработке растворителем.

2. Бромиды высоконенасыщенных кислот, переходящие в раствор
при бромировании жирных кислот в этиловом эфире, представляют
собой липкое, мазеобразное окрашенное вещество; растворимость

ЭР02216

о в петролейном эфире в условиях прямого бромирования жирных ислот в этом растворителе ограничивается, видимо, некоторым пре-елом, благодаря чему выход нерастворимых бромидов является кон-гантой.

3. Растворимая в петролейном эфире фракция содержит неболь-ое количество полибромида, близкого по свойствам продукту, опи-анному выше; о его присутствии можно судить по высокому процен-у брома в данной фракции, а также по потемнению, наблюдающему-я при ее перепреве.

В некотором противоречии с этими выводами находятся недавно публикованные работы H. Rudy и У. Page([23]).

Бромированием ненасыщенных жирных кислот мозгового кефа-ина в этиловом эфире и обработкой растворимой части бромидов етролейным эфиром авторы получили продукт, плавящийся при 52° и содержащий 65,0 проц. брома. После перекристаллизации из ирта содержание брома в бромиде увеличилось до 68 проц., а тем-ература плавления до 163—164°.

Из маточной жидкости был выделен бромид с 66,3 проц. брома.

Кислоты, дающие эти продукты, содержат цепь из 22 углерод-ых атомов, так как дебромированием и гидрированием их была олучена бегеновая кислота. Позднее H. Rudy([24]) ближе изучал тношение между этими двумя классами производных; он нашел, что овторное бромирование кислот, полученных редукцией жидкой и вердой фракций бромидов, давало в обоих случаях как твердые, так жидкие бромиды, которые являются по всей вероятности октобро-идами стереоизомерных кислот. Таким образом, устанавливается авновесие между количеством растворимого и нерастворимого бро-ида. При бромировании натуральных кислот соотношение между α твердыми) и β (жидкими) бромидами не зависит ни от колебаний емпературы, в пределах от — 10 до + 10° С, ни от концентрации рома (от 10 до 20 проц.). Характер растворителя и скорость бро-ирования, напротив, заметно изменяют равновесие. Этиловый эфир медленное бромирование способствуют образованию α– изо-еров, тогда как петролейный эфир и уксусная кислота дают боль-ий выход α– бромидов. Наивысший выход α-изомера во сех случаях не превышал 33⅓ проц. Автор заключает, что обе руппы соединений происходят из одной и той же жирной кислоты, изомерия является следствием присоединения брома.

Располагая лишь рефератами (по Chem. Abstr.) последних ра-от, я не имел возможности ознакомиться с экспериментальным ма-ериалом, которым оперировал их автор, давая последнее заключе-ие. Однако мне представлялось более правильным временно воздер-аться от подобных решительных выводов и осторожнее истолковы-ать отмеченные выше факты, тем более, что они противоречат ана-огичным наблюдениям над кислотами растительных масел, ничем ринципиально не отличающихся от кислот с четырьмя и пятью двой-ыми связями. При анализе жирных кислот растительных масел ень часто прибегают к бромированию их в растворе как этилово-о, так и петролейного эфира. Последняя операция дает так называе-

ЭР02216

мое гексатетрабромное число, а разность между ним и гексабромным — выход тетрабромида α - линолевой кислоты. Сравнение получаемого, таким образом, выхода тетрабромида с выходом, найденным экстракцией растворимого в этиловом эфире бромида петролейным эфиром показывает хорошее совпадение обеих величин. Точно так же гексабромное число, полученное извлечением гексатетрабромида этиловым эфиром, всегда весьма близко с числом, определенным непосредственным бромированием в этиловом эфире. Расхождения наблюдаемые при подобных анализах, обычно лежат в пределах точности метода.

Из всего сказанного ясно, что, отвлекаясь даже от вопроса, содержат ли исходные растительные масла изомерные кислоты или же последние получаются при реакции бромирования, можно констатировать, что природа растворителя не оказывает заметного влияния на количество твердых бромидов, а следовательно и на возможный процесс изомеризации. Наши опыты над рыбьими жирами, хотя и менее отчетливо, обнаруживают аналогичную картину.

В заключение я хочу подчеркнуть роль, которую может играть петролейно-эфирное бромирование жирных кислот рыбьих жиров и ворванеи при изучении их состава. В приведенном выше опыте Toyama только 6 проц. высоконенасыщенных кислот перешло в виде бромидов в раствор петролейного эфира. Прямое бромирование в этом растворителе способствует значительно более полному выпадению бромидов высоконенасыщенных кислот в осадок. Таким образом, величина этого выхода может в известном приближении служить показателем содержания высоконенасыщенных кислот в смеси. Вычисляемые из нее по проценту брома количества высоконенасыщенных кислот нельзя, однако, отождествлять с цифрами, полученными методом Tsujimoto, хотя бы потому, что первая величина более чувствительна к степени денатурации (полимеризации) исходных кислот. Поэтому ее скорее можно принимать за содержание неизмененных высоконенасыщенных кислот. Нет нужды добавлять, что это положение требует для окончательного признания большего экспериментального материала. Накопление его автор ставит своей ближайшей задачей.

Литература.

1. Bull. Chem. Ztg. 1899, 23, 996.
2. M. Tsujimoto. Journ. Coll. Eng. Univ. of Tokio. 1906. 1-9, 11-14.
3. Lewkowitch. „Chem Techn. u Analyse d. Öle. Fette. Wachse". 1905. 1,399.
4. J. Marcusson. „Die Untersuchung d Fette u Öle". 1921. 58.
5. M. Tsujimoto. Journ. Chem. Industr. Tokyo. 1920. 23, 272.
6. T. Coldschmidt u Weiss. Z. deut. Ole, Fett. Ind. 1922, 42, 19-22.
7. Y. Toyama u Tomatoro Tsuchiya. Journ. Soc. Chem. Ind. Japan. 1925 28 962.
8. M. Tsujimoto. Journ. Soc. Chem. Ind. Japan. 1928. 38.
9. „ Chem. Umschau. 1926. 33, 285.
10. „ Journ. Soc. Chem. Ind. Japan. 1928. 31, 279.
11. „ u Kimura Chem. Umschau. 1928. 35, 317.
12. Y. Touama. Chem. Umschau 1927. 34, 19.
13. S. Kobayashi. Japan. Soc. Chem. Ind. Japan. 1922. 25, 691.
14. H. Brocklesby. Canadian Chemistry a. Metall. 1929. August.

ЭР02216

15. S. Ueno, T. Yukimotori u. S. Ueda. Journ. Soc. Chem. Ind. Japan. 1931. 34 481.
16. J. Brown u. G. Beal. Journ. Amer. Chem. Soc. 1923. 45. 1289.
17. Y. Toyama u. T. Tsuchiya. Journ. Soc. Chem. Ind. Japan, 1925. 28, 1079.
18. „ „ Chem. Umschau. 1929. 36, 45.
19. „ „ ibid. 49.
20. Riedel. Chem. Centralbl. 1914. 1882.
21. M. Tsyjimoto. Journ. Soc. Chem. Ind. Japan. 1927. 30, 110.
22. Г. Г. Кириллов. Отчет жировой лаборатории ТИРХ'а за 1932 г. Рукоп.
23. H. Rudy u. J. Page. Naturwisstn. 1931. 19, 774.
24. H. Rudy. Z. physiol. Chem. 1932. 210, 236.

O. B. Maximoff

UPON THE BROMIDES OF HIGHLY UNSATURATED FATTY ACIDS

SUMMARY.

The aim of the present communications is the comparison of the ethods of determining the highly unsaturated acids in the fish and ubber oils.

Conclusions:

1. The percentage of the highly unsaturated acids calculated om the yield of the ethyl ether insoluble polybromides, corresponds about one half ot ihe true contents ot these acids in a mixture ible No. 2).

2. The solid insoluble bromides precipitated by the direct bro-nating of the fatty acids in the petroleum ether solution, are de-vates of highly unsaturated acids.

3. The remarkable analogy between the contents highly unsa-rated acids in a mixture and the yield of the bromides insoluble petroleum ether is being particulary emphisized.

ЭР02216

ДВГНБ

ЭР02216

М. П. Белопольский и О. Б. Максимов

V. К вопросу о рациональном использовании жиров рыб и морских животных

Технически рациональное и экономически эффективное использование какого-либо жира определяется:

1) природными свойствами жира той или иной рыбы или зверя;

2) качеством жира, сообщенным ему в процессе получения, и

3) требованиями к сырью той отрасли жиропотребляющей промышленности, в которую данный жир должен быть направлен.

Ставя себе задачей, в пределах имеющихся возможностей, осветить указанные три положения, т. е. дать самое общее представление о роли и значении морских жиров в различных отраслях промышленности, о ценности продуктов, получаемых в результате переработки, и, наконец, наметить пути рационального использования жиров, авторы разделили предлагаемый очерк на ряд небольших глав, посвященных производствам, в которых жиры рыб и морских животных уже занимают определенное место.

Глубокое убеждение в том, что промышленность гидрогенизации морских жиров должна в ближайшем будущем играть значительную роль в хозяйственной жизни края, побудило отвести наибольшее место проблеме отверждения.

ЖИР РЫБ И МОРСКИХ ЖИВОТНЫХ В ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

Натуральные жиры и масла по своему происхождению и свойствам с некоторой долей условности могут быть представлены в следующей схеме:

Растительные масла		Животные жиры	
Жидкие	Твердые	Жидкие	Твердые
Невысыхающие: оливковое, миндальное. Полувысыхающие: маковое, конопляное. Высыхающие: льняное, перилловое.	Масло экзотических растений: кокосовое, пальмовое и др.	Наземных животных—копытное масло Жиры рыб и морских животных.	Сало говяжье, баранье и др. Коровье масло.

ЭР02216

Из приведенной классификации видно, что большинство жиров, доставляемых человеку природой, а именно растительные масла умеренных широт и значительная часть экзотических, а также жиры рыб и морских животных, жидки при обычной температуре. Между тем для ряда важнейших отраслей химической технологии, как мыловарение, маргариновое и стеариновое производство, твердые жиры в качестве основного вида сырья не могут быть заменены никаким иным. Естественно, что уже давно стал испытываться ощутительный недостаток твердых жиров, особенно обострившийся, в связи с падением животноводства, во время войны и в послевоенные годы; это положение заметно не изменилось и в наши дни, несмотря на значительное развитие животноводства в Австралии, Аргентине и некоторых других странах.

Первые работы по искусственному отверждению жидких жиров и масел относятся еще к средине прошлого века. Но успешное разрешение проблема отверждения нашла себе только после работ Sabatier u. Sanderens'a, осуществивших насыщение ряда непредельных соединений водородом в присутствии каталитически действующих металлов. В 1902 г. Normann'ом был взят патент на заводское гидрирование жидких жиров и масел, и 5-6 лет спустя начинается бурный рост гидрогенизационной промышленности во всех странах мира.

В настоящее время в Европе насчитывается 80 заводов с производительностью 1½ млн. т, в Сев. Америке—15, в СССР, считая и строящиеся,—свыше 10.

Особый интерес представляет промышленность гидрогенизации жиров рыб и морских животных в странах развитого рыболовства, как Норвегия, Япония и некоторые др. Не располагая исчерпывающими статистическими данными, мы приведем несколько в значительной степени хотя и случайных цифр, но все же характеризующих переработку морских жиров гидрированием, как широко применяемый и практически освоенный метод использования.

Уже в 1914-1915 гг. датская маргариновая промышленность перерабатывала свыше 3000 т гидрированного китового жира;* в 1926 г. было выработано 69.600 т маргарина а в 1927 г.—71.849 т на сумму 81 млн. крон, при чем состав потребленного маргариновой промышленностью жирового сырья ** иллюстрируется следующей таблицей:

Годы	Животные жиры		Растительные масла	
	Натуральн., в т	Гидрирован., в т	Натуральн., в т	Гидрирован., в т
1926	4450	3210	49350	1300
1927	4500	4690	48460	2760

Отметим значительный рост потребления гидрированных жиров, в том числе и животного происхождения (ворвань и жиры рыб). Эта тенденция наблюдается и в других странах.

* Кудашев К. И.—Маргарин. 1930.
** «М.-ж. д.», № 7, 1927.

ЭР02216

В Норвегии в 1924-25 гг. два гидрозавода выработали из китовой ворвани 15.000 т твердого жира.*

В Японии в 1929 г.** было выработано твердых жиров на сумму 16.775.000 иен.

Германская маргариновая промышленность, лишенная во время войны импортных твердых животных жиров, почти полностью заменила таковые гидрированными, значительную часть которых составляли отвержденные ворвани и рыбьи жиры; это положение сохранилось и в настоящее время, как видно из прилагаемой таблицы потребления маргариновой промышленностью отдельных видов сырья в 1928 г.***

	Тонн	%%	Стоим. в тыс. марок
Животные жиры	24120	5,8	28560
Растительные масла	222493	57,2	285222
Гидрирован. растительные масла . . .	91181	21,8	
Гидрирован ворвани и жиры рыб . .	65904	15,6	54110

В 1913 г., при общей выработке маргарина 225.000 т, 60 проц. жирового сырья составляли различные виды животных жиров и 40 проц.—растительных масел.

Техническое использование отвержденных жиров также чрезвычайно велико, при чем наиболее почетное место они занимают в мыловаренном производстве. Проникновение гидрированных жиров в практику мыловарения настолько значительно, что в настоящее время существование мыловаренного завода немыслимо без потребления продукции гидрогенизационного; в рационально построенных комбинатах оба завода располагаются в близком соседстве и технический саломас по трубопроводу поступает из второго в первый, чем достигается экономия в транспортных средствах, таре, рабочей силе и энергии. Возможность применения гидрированных жиров рыб и морских животных для выработки хозяйственного и туалетного мыла уже давно не вызывает каких-либо сомнений: при достаточно полной глубине гидрирования изготовленное на основе отвержденной ворвани или рыбьего жира мыло совершенно не оставляет неприятного запаха на выстиранной ткани и на коже. Мыловаренные заводы Зап. Европы и Америки потребляют огромные количества гидрированных морских жиров.

Здесь уместно особенно подчеркнуть, что именно облагораживание гидрированием жиров рыб и морских животных следует считать наиболее целесообразным с точки зрения народного хозяйства в целом. Перерабатываемые на наших заводах бобовое, подсолнечное и хлопковое масла и в жидком виде являются ценным продуктом пи-

* «М.-ж. д.», № 10-11, 1926.

** J. Ind. Eng. Chem. 1930.

*** «Проблема маргарина», стр. 73, 1932.

ЭР02216

тания. Высвобождение их путем замены малоценным видом сырья принесет огромный хозяйственный эффект.

Между тем жиры рыб и морских животных, возможности добычи которых не оставляют желать ничего лучшего,* в качестве пищевого средства и для технических целей в натуральном виде находят лишь ограниченное применение. Совершенно очевидно, что наибольшая часть добываемых морских жиров должна перерабатываться в твердые жиры—только твердым жирам открываются широкие перспективы во всех отраслях химической технологии и пищевой промышленности. Потребность в жирах кожевенной промышленности в значительной степени может быть покрыта второсортными и низкосортными жирами, а использование морских жиров для изготовления всякого ряда защитных покрытий безусловно будет сокращаться при развитии производства специальных сортов растительных масел (льняное, перилловое), издавна и с успехом применяемых в этой области. Работниками жировой промышленности с 1925 г.** неоднократно поднимался вопрос об отверждении ворвани и жиров рыб. И действительно, недостаток растительных масел вынуждал некоторые гидрогенизационные заводы (Ленинградский «Салолин», Московский «Стеол» и др.). периодически прибегать к переработке морских жиров, но последние никогда не были постоянным видом сырья в практике всех наших гидрозаводов, за исключением Никольск-Уссурийского, который в течение 1931 г. и части 1932 г. работал, главным образом, на различных морских жирах.

Настоятельная необходимость широкой переработки морских жиров гидрированием была выдвинута в докладе Кацмана*** на последнем пленуме НТС маслобойной и маргариновой промышленности в следующих словах:

«Что касается жиров рыб и морских зверей, являющихся в гидрированном виде хорошим сырьем для производства маргарина, то развитию добычи этих жиров в СССР, и притом в виде пищевых жиров, должно быть уделено большое внимание.

Эта задача должна быть поставлена перед рыбной промышленностью. В соответствии с планами последней должна технически подготовиться и наша гидрогенизационная промышленность».

Переходя к вопросу о выборе сырья для промышленности гидрогенизации морских жиров, следует отметить, что успешное проведение процесса отверждения жиров рыб и морских животных является одной из наиболее трудных проблем, вставших перед жировой наукой.

Как было уже сказано, присоединение водорода к жидким жирам протекает лишь в присутствии каталитически активных металлов. Сырые масла содержат целый ряд веществ (слизи, свободные к-ты. белковые в-ва), нарушающих активность катализатора. Для их удаления прибегают к очистке масел щелочью и отбельными землями

* См. статью Е. Ф. Курнаева в настоящем сборнике.

** Труды Всесоюзн. конференции маслобойной промышленности, Москва, 1925 г.

*** «Проблемы маргарина», 1932 г.

ЭР02216

Однако в случае морских жиров подобной очистки оказывается недостаточно. Получаемые часто из разложившихся отбросов рыбы жиры содержат значительное количество серы, мышьяка и особенно фосфора. Было предложено много способов для освобождения морских жиров от этих ядовитых для гидрогенизационного процесса примесей, но все они оказываются применимыми к сравнительно доброкачественным жирам. Низкосортные рыбьи жиры не могут с выгодой перерабатываться путем гидрирования, т. к. расходы по их рафинации и потери жира, связанные с удалением свободных жирных кислот, превышают разницу в цене сырья и готового продукта. Ориентировочно можно принять, что рентабельно гидрирование жиров с коэфициентом кислотности не выше 10. Однако, при правильном использовании всех наших жировых ресурсов, гидрогенизации в первую очередь должны подвергаться обычно получающиеся высокого качества жиры морских животных (китов, дельфина и ластоногих) и лишь лучшие сорта рыбьих жиров, а технические рыбьи жиры (напр., с кустарных утильустановок) могут направляться на нужды других производств.

Удобным сырьем для гидрогенизации являются также «стеарины», получаемые вымораживанием и фильтрацией (при производстве медицинского жира) трескового и др. жиров. Обладая пониженным иодным числом и будучи твердыми при обычной температуре, они требуют сравнительно небольшого количества водорода для окончательной дезодорации, и переработка их будет стоить дешевле, чем большинства иных видов сырья.

В зависимости от продолжительности и др. условий процесса гидрогенизации можно получать более или менее глубоко отвержденные жиры с различной консистенцией: от полужидкой до воскоподобной (с t^0 плавл. 60^0 и выше).

Гидрированные жиры с t^0 плав. от 30^0 до 38^0 носят название «пищевых саломасов». Они могут с успехом применяться вместо свиного и скотского сала; их же использует в больших количествах маргариновая промышленность. Саломасы с t^0 плав. 45^0 и выше называются «техническими» и идут, главным образом, на мыловарение и производство стеарина.

Заканчивая, мы еще раз подчеркиваем хозяйственное значение переработки морских жиров гидрированием. Совершенно ясно, что эта проблема должна быть поставлена в порядок дня работ плановых, хозяйственных и, в частности, рыбохозяйственных учреждений края,— ряд уже указанных причин настоятельно диктует необходимость скорейшего осуществления промышленного отверждения жиров рыб и морских животных.

МЫЛОВАРЕНИЕ.

Непосредственное применение в мыловарении жиры рыб и морских животных в непереработанном виде находят только при производстве зеленого мыла, но неприятный рыбных запах, свойственный морским жирам, остается и в мыле, что позволяет применять его только в качестве технического моющего средства.

ЭР02216

С большим успехом в качестве одного из компонентов употребляемой для мыловарения жировой смеси используют твердую часть жиров (так наз. рыбий стеарин), получающуюся на фильтровочных заводах при выработке медицинского трескового жира. Различные сорта рыбьих жиров содержат разные количества стеарина, и, в частности, жир иваси, из которого может быть выделено до 30 проц. твердой части, представляет в этом отношении значительный практический интерес, тем более что его жидкая часть может служить исходным материалом, как сказано ниже, для производства олифы, лаков, пропитки для непромокаемой одежды и т. д.

Другим путем использования рыбьего стеарина является гидрирование его, связанное с меньшим расходом водорода и катализатора по сравнению с натуральным исходным жиром.

Недостаток технических твердых жиров вынудил специалистов в последние годы обратиться к изысканию способов обработки жидких жиров и масел, дающих возможность изготовлять из них твердые мыла, минуя процесс гидрирования. К настоящему времени появилось несколько патентов и статей, в том числе и наиболее авторитетных знатоков жиров рыб и морских животных—японских химиков, позволяющих считать эту проблему разрешенной.

Еще в 1898 г. Bohm взял патент (англ. № 7901) на способ дезодорации рыбьего жира путем нагревания его при 350°—400° в вакууме или атмосфере индиферентного газа. Этот процесс термической обработки жиров—процесс полимеризации—лег в основу большинства последующих работ.

Таланцевым и Петровым (1925 г.) был заявлен патент на получение твердых натронных мыл из жидких предварительно полимеризованных или окисленных масел. Рядом работ японских химиков (Hirose, Kino, Koro Haschi) установлено, что сильно полимеризованные (уплотненные нагреванием) рыбьи жиры дают твердое мыло, лишенное рыбьего запаха. Так, например, Hirose (1929 г.) получил вполне доброкачественное мыло из селедочного жира, полимеризованного до иодного числа 75, а Koro Haschi (1930 г.)—из жира с иодным числом 70,4.

Осуществляется процесс полимеризации сравнительно просто: более или менее длительным нагреванием жира в закрытом котле, по возможности без доступа воздуха, при температуре 250° или около 300° получают продукт, лишенный рыбьего запаха; химическая природа его оказывается значительно измененной по сравнению с исходной—легко окисляющиеся высоконенасыщенные кислоты, с которыми связывают запах натуральных рыбьих жиров, исчезают полностью, превращаясь в полимеры, не обладающие указанными отрицательными свойствами.

В 1920 г. в Англии был получен патент (№ 127814), в котором приводятся примеры полимеризации бобового масла и рыбьего жира в присутствии едкой и углекислой щелочи; Петров и Димаков (1926 г.), исследуя заявленный в патенте процесс, показали, что нагреванием при температуре около 200° концентрированных растворов мыл жирных кислот льняного и подсолнечного масла в присутствии избыточ-

SPC2216

ной щелочи удается значительно снизить иодное число (в одном случае до 59) входящих в состав мыла жирных кислот и увеличить их вязкость, т. е. полимеризацию можно осуществить и после обмыливания.

Stiepel описывает (1930 г.) запатентованный им способ получения (герм. пат. № 489634) твердых и лишенных запаха мыл из жидких масел и рыбьих жиров, основанный на одновременно протекающей полимеризации и гидратации (присоединение воды) непредельных кислот; нагревание при высокой температуре и давлении щелочных мыл вызывает, по Stiepel'ю, частичную гидратацию непредельных кислот и последующее образование из гидратированных продуктов эфирокислот. Обработанные таким путем жирные кислоты имеют иодное число, не превышающее значения такового для олеиновой кислоты—91 для рыбьего жира, имевшего до обработки иодное число 130.

Из других способов дезодорации морских жиров для целей мыловарения укажем метод W. Schrauth'a (1915 г.), основанный на известной реакции Varrentrapp'a; сплавление жирных кислот с избытком едкого кали дает хороший выход—до 85 проц. твердых, лишенных рыбьего запаха кислот.

Goldschmidt и Iorgensen (1912 г., франц. пат. № 448517) обрабатывают кислоты китового или рыбьего жира раствором гипохлорита натрия; получающийся жировой продукт употребляют для изготовления мыла, которое не имеет рыбьего запаха, свойственного исходному жиру.

Наибольшим распространением в мыловаренном деле пользуются гидрированные (отвержденные) жиры рыб и морских животных, особенно китовая ворвань; мыло, вырабатываемое на основе гидрированных морских жиров (при условии тщательно и глубоко проведенного процесса гидрирования) по своей консистенции, моющей способности и др. показателям является совершенно безукоризненным по качеству, и мыловаренные заводы Зап. Европы и Сев. Америки уже сравнительно давно отвели гидрированным жирам рыб и морских животных солидное место в ассортименте применяемого ими жирового сырья.

КОЖЕВЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО.

Жиры рыб и морских животных издавна широко используются в кожевенной промышленности.

Тюлений жир, китовая ворвань и различные сорта рыбьего жира в смеси с дегрой, салом, дегтем, воском и минеральными маслами применяются при выделке мягкого товара (юфть) для так называемого жирования; последний процесс имеет целью заполнить межклеточное пространство, из которого при предшествовавшей обработке было частью или почти полностью удалено межклеточное вещество—коригин, жировой смесью, что препятствует набуханию и намоканию выделанной, готовой кожи. Жир должен быть по возможности нейтральным (с низкой кислотностью), содержание минеральных (соль, песок) и органических примесей (белковая ткань) должно быть мини-

ЭР02216

мальным, т. е. для жирования желательны только сравнительно высокосортные жиры.

Жировое дубление (производство замши) основано на свойстве непредельных жирных кислот легко окисляться кислородом воздуха с образованием продуктов, действующих на голье как дубящие вещества (пероксикислоты, по гипотезе Фариона). Наилучшие результаты достигаются при употреблении ворваней и жиров рыб, отличающихся наибольшей реакционной способностью по отношению к кислороду.

Наличие свободных жирных кислот в применяемом для замшевания жире необходимо, т. к. свободные жирные кислоты дубят лучше, чем нейтральный жир; таким образом, для замшевания пригодны сильно расщепившиеся и окисленные жиры.

По окончании процесса жирового дубления избыточная окисленная ворвань из готовой кожи отжимается на прессе или выделяется помощью теплого раствора углекислой соды; полученный продукт, представляющий собой стойкую густую эмульсию, образованную окисленным жиром, водой и небольшим количеством продуктов распада гольевого вещества, находит применение для жирования кож и носит название, в зависимости от способа отделения, моэллон-дегры и обыкновенной дегры.

Часто применяемая для жирования искусственная дегра получается эмульгированием ворвани, продутой в горячем состоянии увлажненным воздухом, с моэллоном; нередко она фальсифицируется жирными и минеральными маслами, шерстяным жиром и смолами.

Значительным распространением в кожевенном деле, а также в текстильной промышленности пользуются морские жиры, обработанные крепкой серной кислотой—сульфированные ворвани.

ПРОИЗВОДСТВО ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ.

Олифой, как известно, называются высыхающие растительные масла, обычно уплотненные нагреванием при высокой температуре («вареные») и содержащие в растворенном виде ускоряющие процесс высыхания вещества—сиккативы.

Нанесенная тонким слоем на какую-нибудь поверхность, олифа окисляется, образуя прочную эластичную пленку—линоксин.

Свойства линоксина зависят от состава исходного масла: чем больше оно содержит глицеридов линоленовой и линолевой к-т, тем скорее высыхает олифа из этого масла и тем прочнее будет ее пленка. Наилучшую олифу дают льняное, перилловое и конопляное масла, при чем первое содержит свыше 75 проц. «высыхающих» глицеридов. Остальные 25 проц. приходятся в нем на долю неокисляющихся глицеридов; при высыхании олифы они распределяются в пленке, придают ей эластичность и предохраняют от растрескивания.

Жиры рыб и морских животных не содержат линолевой и линоленовой к-т, но они легко окисляются при соприкосновении с воздухом, что объясняется присутствием в них высоконенасыщенных (клупанодоновых) кислот. Это обстоятельство издавна наводило на мысль использовать морские жиры для приготовления олифы. Действительно, многие исследователи получали высыхающие олифы из жиров лососе-

ЭР02216

вых. Brocklesby удалось приготовить олифу из жира канадского пильчарда (Sardina caerulla) с сиккативом-линолеатом или тунгатом марганца, при чем она высыхала уже в 7 час. Неоднократно указывалось также на жир менхадена как сырье для производства масляных красок.

К сожалению, всем полученным до сих пор олифам из натуральных морских жиров с нормальным процентом сиккатива присущ в большей или меньшей степени один недостаток: пленка их даже после длительного времени высыхания остается сравнительно мягкой и непрочной. Причины этого факта станут понятны, если обратиться к химическому составу рыбьих жиров. Количество клупанодоновых кислот в различных рыбьих жирах колеблется от 10 проц. до 40 проц., остальная же часть приходится на долю невысыхающих жидких и твердых кислот.

Крайняя ненасыщенность клупанодоновых кислот вызывает их быстрое окисление, и получаемые при этом продукты обусловливают загустевание и кажущееся подсыхание пленки. Однако полного отвердения ее произойти не может, ибо остальные кислоты сохраняются неизмененными. Кроме того, пленка окислившихся клупанодоновых кислот оказывается нестойкой против действия влаги. Это обстоятельство объясняется тем, что «клупоксин» (продукт насыщения клупанодоновых кислот кислородом) содержит, по сравнению с линоксином, значительно более кислорода и легко подвергается гидролизу подобно озонидам непредельных жирных кислот (озонид клупанодоновой кислоты разлагается теплой водой со взрывом—настолько сильно его сродство к воде).

В пленке окислившегося жира «клупоксин» частично предохраняется от действия атмосферной влаги невысыхающими компонентами жира, но вследствие непрочности этой пленки защитное покрытие из такой олифы будет ненадежным и недолговечным.

Перечисленные обстоятельства вызвали многочисленные попытки, направленные на изменение структуры самого жира перед нанесением его на поверхность. Так, предварительной полимеризацией пытались снизить удельную ненасыщенность клупанодоновых кислот и тем самым уменьшить количество кислорода, необходимое для образования пленки; с другой стороны, по аналогии с растительными маслами, ожидали повышения прочности пленки благодаря присутствию высокомолекулярных полимеров, склонных к образованию гелей.

Кроме того, как показали Toyama и Tsuchiya, глубоко полимеризованные клупанодоновые кислоты представляют собой высокоплавкое смолообразное вещество.

Названные исследователи нашли, что полимеризованные 2 часа при 320° С эстеры высоконенасыщенных кислот имели t^0 плавл. = 55°—56°С, легко растворялись в бензоле, хлороформе, скипидаре и во всех отношениях сплавлялись с канифолью; таким образом, в полимеризованном рыбьем жире мы имеем как бы прототип масляного лака—естественный раствор смолы в жире.

Для придания пленке твердости в олифу вводили значительные количества (10 проц. и более) солей жирных, смоляных и нафтеновых

ЭР02216

кислот различных металлов или недорогие твердые смолы (канифоль, облагороженная канифоль); в последнем случае получающийся продукт мог быть отнесен скорее к масляным лакам, чем к настоящим олифам. Вместо употребления морских жиров при изготовлении масляных красок, Denstedt'ом в 1929 г. предложено пропитывать олифой из препарированного жира пильчарда непромокаемые ткани: даже после длительного времени они оставались гибкими и пленка совершенно не растрескивалась, как это часто случалось с пленкой льняной олифы. Это вполне понятно, так как мягкость и гибкость пленки—отрицательные признаки олиф из рыбьих жиров—в данном случае являются весьма ценными качествами (Denstedt, 1931).

В производстве разного рода суррогатов олифы тем или иным способом препарированные рыбьи жиры могут получить значительное распространение. Самые разнообразные приемы варки и крайне непостоянная рецептура суррогатов позволяют в общей форме определить их как растворы препарированных жиров с относительно большим содержанием солей жирных и др. кислот различных металлов в технических растворителях—бензине, керосине, скипидаре и др., обычно употребляются, как компонент, предварительно обработанные продувкой, нагреванием или каким-либо иным путем тяжелые минеральные масла, а также натуральные и синтетические смолы.

Заслуживают внимания работы лаборатории органической химии ДВ политехнического института, посвященные использованию жира иваси для приготовления защитных покрытий на тканях и металлах. К настоящему времени изготовлена пропитка для непромокаемых одежд рыбаков и лак для покрытия консервных банок.

Кроме того, рыбьи жиры и ворвани получили некоторое распространение (особенно в САСШ) в производстве линолеума, клеенок, линкрусты, фактиса и др. подобных материалов.

Из дальневосточных морских жиров для изготовления защитных покрытий можно рекомендовать, кроме упомянутого жира лососевых, также жир иваси и особенно его жидкую часть, лишенную твердого стеарина.*

СМАЗОЧНЫЕ ВЕЩЕСТВА.

Обычным материалом для смазки движущихся частей машин являются минеральные масла, но и в настоящее время в некоторых случаях растительные масла и животные жиры в качестве смазочного средства не могут быть заменены никаким иным. Из жиров морских животных здесь следует назвать прежде всего спермацетовое масло, челюстной и головной жир дельфинов.

Применение перечисленных жиров для смазки точных механизмов (напр. часов) основано на их физико-химических свойствах, а именно: подвижности, низкой температуре застывания, отсутствии (в предварительно-вымороженном и отпрессованном жире) твердой части и стойкости по отношению к кислороду воздуха, обусловливаемой крайне незначительным содержанием высоконасыщенных кислот. Если верить указаниям Sunderland'а,** галлон головного жира

* «Соц. рек. рыб. хоз. ДВ», № 8-9, 1931.

** „Prog. reports pacif. biol. a. fish. exper. st s" № 14, 1932.

ЭР02216

тихоокеанского дельфина, по физико-химическим свойствам не отличающегося от такового нашего белого дельфина, стоит около 100 долларов (1 америк. галлон—3,7852 литра).

Значительно чаще употребляются тем или иным путем препарированные ворвани и жиры рыб в смеси с минеральными маслами. Так, для повышения вязкости минеральных масел прибегают к смешиванию их в различных пропорциях с окисленными ворванями и рыбьими жирами, доведенными до определенной степени вязкости.

Для этой же цели служат вольтоловые масла—ворвани и рыбьи жиры, уплотненные действием тихого электрического разряда, вызывающего в жирах одновременно протекающие процессы полимеризации и гидрирования.

Из прочих смазочных средств упомянем консистентные (твердые) машинные масла, служащие для смазывания сильно нагруженных или натретых частей машин, на которых обычная смазка минеральными маслами не держится. Консистентные смазки представляют собой коллоидные растворы щелочных, известковых, глиноземных и др. мыл в минеральных маслах с малым количеством воды. Для получения перечисленных мыл берут дешевые, низкосортные жиры, в том числе и рыбьи.

НОВЫЕ ВИТАМИНОЗНЫЕ РЫБЬИ ЖИРЫ.

Не касаясь использования для медицинских целей общеизвестного жира печени тресковых, укажем на несколько работ последних лет, посвященных изысканиям новых витаминозных рыбьих жиров.

Различными исследователями находились значительные количества витамина *A* в печеночных жирах акулы Squalis acantias (Chapman, 1918 г., Berlingotzzi и Tomasini, 1923 г., Holmes и Pigott, 1925 г., Brocklesby, 1927 г.). Последний автор определял (1929 г.) содержание витамина D в печеночном жире Squalis sucklii из различных районов тихоокеанского побережья Сев. Америки, причем установил, что содержание его сильно колеблется, но достигает 30 проц. медицинского трескового жира, тогда как тресковые жиры, идущие для подкорма животных и домашней птицы, приблизительно вдвое слабее медицинских.

Andre и Lecoq (1932 г.) нашли в печеночных жирах некоторых акул и скатов (Scymnus lichia, Centrina vulpesula, Raja batis) содержание витамина *A* от 30 проц. до 90 проц., а витамина D от 25 проц. до 40 проц. медицинского трескового.

Finn (1931 г.) и Gutteridge (1932 г.) показали, что жир пильчарда может с успехом применяться различными отраслями животноводства в качестве витаминосодержащей добавки к корму животных. Так, одного процента жира пильчарда было вполне достаточно для быстрого развития цыплят.

Часто указывалось также на значительную витаминозную активность жиров лососевых. Согласно Nelson'у и Manning'у (1930 г.) рыночные жиры лососевых по содержанию витамина *A* соответствовали плоскогресковому, но зато содержание витамина D в них

ЭР02216

весьма значительно, что видно из таблицы, в которой приведены та же сравнительные активности технических жиров, испытанных а торами:

треска (медицинский)	100
тунец	125
сардина	100
менхаден	75
лосось	50
сельдь (Аляска)	30
сельдь мейнская	30

Bailey (1932 г.) отметил витаминозность жира из консервов различных лососевых, где им было найдено, в зависимости от вида рыбы от 67 проц. до 88 проц. активности трескового жира.

Исключительно высоким содержанием витамина *A* отличается жир из печени гигантского морского окуня (Stereolepis ishinagi Препарат, полученный растворением неомыляемых веществ из 100 этого жира в 100 г оливкового масла оказался в несколько сотен ра активнее жира трески (Meno, Yamashita и Oto, 1928 г.).

Столь же богаты витамином *A* жиры некоторых палтусов.

Lovern (1932 г.) в жире Hippoglossus hippoglossus наше содержание витамина A, от 50 до 100 раз превосходящее тресковы медицинский.

Наконец, по Emmett и др. (1932 г.), жир палтуса от 75 до 125 раз активнее трескового в отношении витамина *A* и во много раз по витамину D.

Большой интерес представляют исследования Орлова (1932 г.) указывающего на значительное содержание витамина *A* в печеночном и кишечном жире каспийского судака (Lucioperca sandra); по исследованиям того же автора подкожный жир черноморского дельфина, каспийского тюленя, осетра и соленой дальневосточной кеты показали лишь слабую реакцию и следы ее.

Бульонный жир иваси, по анализу Института питания (1932 г.) содержит витамины, но в количествах, значительно уступающих тресковому. На витамин D испытывались также подкожный жир белого дельфина и лахтака(Erignathus barbatus), первый показал малое содержание витамина, а второй—практически полное отсутствие такового (Мацко и Виталь, 1930 г.).

Жиры рыб и морских животных, добываемых в наших дальневосточных водах, если не считать единичных анализов, вовсе не испытаны на содержание витаминов; между тем острый недостаток трескового медицинского жира вынуждает обращать внимание на новые объекты. Кроме того, рационально поставленные животноводство и птицеводство должны явиться потребителями огромных количеств витаминосодержащих жиров. Приведенные выше данные иностранных исследователей позволяют ожидать весьма ценных результатов от систематического и широко развернутого обследования дальневосточных морских жиров, и эта работа должна быть начата в самом ближайшем будущем без малейшего промедления.

ЭР02216

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЖИРОВ.

Современное состояние наших знаний о природных и приобретенных в процессе получения свойствах жиров рыб и морских животных же позволяет в первом приближении наметить некоторые пути их рационального использования, и прилагаемую ниже таблицу следует рассматривать как попытку в этом направлении.

Разумеется, дать исчерпывающие указания не представляется возможным вследствие того, что, во-первых, охватить в таблице все без исключения области применения жиров весьма затруднительно и, во-вторых, еще во многих случаях отдельные вопросы нельзя считать окончательно разрешенными: здесь имеется в виду, например, применение для медицинских целей жиров дельфина и ластоногих, против которых в соответствующей графе мы вынуждены ставить знак вопроса, неопределенные сведения о медицинских свойствах жиров краба, акул, скатов, и многие другие. Ряд возможных дефектов в таблице обязан, несомненно, и субъективному подходу авторов к трактуемому вопросу.

Большие затруднения вызвала также классификация жиров по сортам; отсутствие вполне удовлетворительных стандартов на жиры морского происхождения, за исключением трескового медицинского, для которого имеются твердые требования фармакопеи, вынудила нас ориентировочно установить следующие показатели для жиров различных сортов:

Название жира и сорт	Цвет	Запах	Отстой не жировых в-в *)
1. Рыбьи жиры			
Медицинский . .	лимонно-желтый	специфич. рыбный	нет
Пищевой	желтый	„	нет
1-й сорт	насыщ. желтый с коричнев. оттенком	интенсивно-рыбный, но не гнилостный	нет
2-й „	темный		
3-й и ниже . . .	„	—	различ. колич.
2. Жиры морских животных			
Медицинский . .	лимонно-желтый	слабый специфич.	нет
Пищевой	желтый	„	нет
1-й сорт	от желтого до насыщен.-желтого	специфический	нет
2-й „	насыщ. желтый или буро-коричневый	рыбный, но не гнилостный	нет
3-й и ниже . . .	темный (бурый, коричнев. и др. оттенки)	—	небольшие количества

* Осадок стеарина, растворяющийся при нагревании полностью в жире, отнюдь не снижает его качества и за отстой не считается.

ЭР02216

Что касается коэфициента кислотности, то регламентировать ту или иную предельную величину его, устанавливающую принадлежность данного жира к какому-либо сорту, представляется еще более затруднительным. Однако тот небольшой экспериментальный материал и литературные сведения, которыми мы в настоящее время располагаем, позволяют предложить следующие величины:

1) Для жиров морских животных: пищевой—до 2 (мг КОН), 1-й сорт—до 5, 2-й—до 10, 3-й—свыше 10.

2) Для жиров рыб, имеющих обычно при удовлетворительных органолептических свойствах большой коэфициент кислотности, возможны менее строгие требования, а именно: пищевой—до 2, 1-й сорт—до 8, 2-й сорт—до 15 и 3-й—свыше 15.

Кислотность баткаков, а также содержание в них жира, не поддаются нормированию, так как они колеблются в весьма широких пределах.

Для медицинских жиров, при удовлетворительных органолептических свойствах, коэфициент кислотности допускается не свыше 2,81 мг КОН.

В прилагаемой таблице жиры рыб и морских животных разбиты по сортам в соответствии с принятыми нами выше требованиями к каждому сорту. Два плюса означают, что использование того или иного вида или сорта жира в данной области особо рекомендуется. Применение жира для гидрогенизации не предусматривает в таблице дальнейшего использования отвержденных продуктов в пищевой промышленности, мыловарении или стеариновом производстве. Выработка мыла из полимеризованных и натуральных жиров не различается в соответствующей графе. В графе «Смазочные вещества» не дифференцированы высокоценные препараты и дешевые смазки—указание на происхождение их исключает необходимость детализации.

Название жира	Сорт	Области применен.								
		Гидрогенизация	Мыловарение	Кожевен. произв.		Рыхтующие и щитпокрытия	Смазочн. материал	Медицинск. и кормовые жиры	Рыбн. конс. и блюда	Прочие
				Жирование	Замшевание					
1. Киты	1-й	++	—	—	—	—	—	—	+	—
	2-й	+	+	+	—	—	—	—	—	—
	3-й	—	—	—	+	—	+	—	—	—
2. Кашалот	Головной	+	—	—	—	—	+	—	—	++[1]
	Подкожный	+	—	+	+	—	++	—	—	++
3. Белый дельфин	1-й	++	—	—	—	—	+	?	?[4]	+[2]
	2-й	+	—	+	—	—	++	—	—	—
	3-й	—	—	—	+	—	+	—	—	—
	Челюстный и головной	—	—	—	—	—	++	—	—	++[2]
4 Ластоногие (морж, нерпа и др.)	1-й	++	—	—	—	—	—	?	?[4]	—
	2-й	+	—	+	—	—	—	—	—	—
	3 й	—	—	—	+	—	—	—	—	—
5. Ивасн	Бульонный и пищевой	—	—	—	—	—	—	?	++[4]	—

НТБ

ЭР02216

Название жира	Сорт	Области применен.					Смазочн. материал	Медицинск. и кормовые жиры	Рыбн. конс. и блюда	Прочие
		Гидрогенизация	Мыловарение	Кожевен. пр.		Высыхающ. з. щит. покрытия				
				Жирование	Замшевание					
Лососевые	1-й	++	—	—	—	++	—	—	—	—
	2-й	—	+	+	—	+	—	—	—	—
	3-й	—	—	—	+	—	—	—	—	—
	Пищев. жир из головок, костей	—	—	—	—	—	—	+	+[4]	—
Тресковые	1-й	+	—	—	—	++	—	—	—	—
	2-й	—	+	+	—	+	—	—	—	—
	3-й	—	—	—	+	—	—	—	—	—
	Медицинск.	—		—	—	—	—	++	—	—
Сельдь	1-й	+	—	—	—	—	—	—	—	—
	2-й	—	+	+	—	—	—	—	—	—
	3-й	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Частиковые	Пищевой	—	—	—	—	—	—	?	+[4]	—
Акула и скаты	1-й	++	—	—	—	—	—	—	—	—
	2-й	—	+	—	—	—	—	—	—	—
	3-й	—	—	—	+	—	—	—	—	—
	Медицинск.	—	—	—	—	—	—	+	—	—
Краб	1-й	+	—	+	+	—	+	—	—	+[3]
	2-й	—	—	+	+	—	+	—	—	+[3]
	3-й	—	—	—	+	—	+	—	—	—
	Завод установок	—	—	+	+	—	—	—	—	—
Рыбьи стеарины		++	+	—	—	—	—	—	—	—
Баткаки		—	—	—	+	—	—	—	—	—

Пояснения к таблице.

1. Высшие сорта спермацета после удаления жидкой части употребляются в парфюмерии, более дешевые сорта идут на производство свечей. Жидкая часть (спермацетовое масло) является ценным смазочным веществом.

2. Может оказаться выгодным получение из подкожного, а в особенности из головного и челюстного жиров дельфина глицерина и изовалериановой к-ты для фармацевтической промышленности. Здесь уместно отметить, что изовалериановая к-та остается и в твердом жире дельфина после гидрирования почти в первоначальных количествах; сваренное из гидрированного дельфиньего жира мыло во влажной атмосфере приобретает крайне неприятный запах, этот запах сообщается коже после умывания. Для получения вполне доброкачественного мыла можно рекомендовать расщепление гидрированного дельфиньего жира с получением глицерина и отгонкой изовалериановой к-ты паром. Жирные к-ты, освобожденные от изовалериановой, направлять на углекислое омыление.

3. Высокое содержание неомыляемых в-в в жирах некоторых аксл. позволяет предполагать специальное использование их.

4. Лучшие сорта жиров и подкожного сала дельфина, ластоногих и китов могут найти себе применение в производстве консервов, колбасных изделий и подобных продуктов из мяса морских животных. (См. ниже работу Е. Ф. Курбаева. Применение рыбьих жиров для пищевых целей в жидком натуральном виде).

ЭР02216

ДВГНБ

ЭР02216

Е. Ф. Курнаев

VI. Применение рыбьих жиров для пищевых целей в жидком (натуральном) виде

В статье об использовании гидрированных рыбьих жиров* М. П. Белопольский и О. Б. Максимов отметили уже большое потенциальное значение их в выработке маргарина. Пример Германии, потребившей для изготовления его в 1929 г. 659040 ц. рыбьих жиров (вместе с китовым) и все более увеличивающей применение их в этой области, служит тому лучшим доказательством.

Немалое значение в качестве пищевых жиров гидрированные рыбьи жиры могут иметь и сами по себе—без переработки на маргарин. Отсутствие специфического запаха и вкуса, присущих исходному материалу, делает возможным их применение даже для деликатессов—печенья, пирожных и разных тонких гастрономических блюд.

Но этим пищевое значение рыбьих жиров не ограничивается. И в жидком, натуральном виде употребление их для ряда пищевых целей вполне возможно и представляет, особенно в условиях ДВ, большой практический интерес.

Потребитель обычно подходит к жидким рыбьим жирам как пищевым с пренебрежением. Причиной такого отношения является то обстоятельство, что встречающиеся в нашем обиходе рыбьи жиры обычно бывают крайне низкого качества и действительно не пригодны для пищи.

Однако, с удовлетворением съедая соленую иваси, кету, лососевые балыки, жареную сельдь или иваси и т. д., мы никогда даже не задаемся вопросом о качестве тех жиров, которые заключены в этих продуктах. Они ничем не проявляют себя с дурной стороны. А между тем в мясе иваси наших приморских уловов или в мясе сельди летней и осенней добычи сухое вещество больше чем наполовину состоит из жира.

Но если из тех же самых тушек иваси, сельди или лососевых выделить заключающийся в них жир в чистом виде, без особых предосторожностей, например в одностенном котле на голом огне, и такой жир дать потребителю как пищевой, ничего, кроме самого плохого отзыва о нем, мы не получим, а сколько-нибудь требовательный потребитель даже не назовет его пищевым.

Все дело, следовательно, не в природной недоброкачественности рыбьих жиров, а в несовершенстве обычных приемов выделения их из тела рыбы. Это в значительной мере является следствием устано-

* См. выше табл. 5.

ОР02216

ДВГНБ

вившегося взгляда на рыбьи жиры прежде всего как на технически предназначаемые, главным образом, для целей кожевенного производства, которое удовлетворяется и дурнопахнущими, сильно денатурированными жирами.

С существовавшим до сих пор взглядом нельзя, однако, согласиться. Рыба—пищевой продукт, и жиры, заключающиеся в ее теле, по природе своей в большинстве случаев представляют высокоценные пищевые жиры, что обязывает стремиться к использованию их прежде всего в пищевом направлении. На технические нужды должны итти те жиры, которые по самой своей природе не пригодны или мало пригодны для целей питания, или те (из рыбьих и других), которые по своим природным качествам хотя и должны быть отнесены к пищевым но не могут быть получены в хорошем состоянии из-за различных технических затруднений.

Рыбьи жиры, имея в своем составе большое количество высоконенасыщенных кислот, крайне легко подвержены воздействию различных физико-химических реагентов. Они легко портятся от высокого нагревания, от действия солнечных лучей, кислорода воздуха, воды, от загрязненности белковыми веществами. Поэтому для того, чтобы выделить жир из той или другой части тела рыбы в хорошем пищевом состоянии, нужно соблюдать следующие условия:

1) применять при добыче невысокую температуру—не выше 100°С (вытапливая в котле с двойными стенками с паровой или водяной рубашкой, или в одностенном, но с помощью пара, или, наконец, в автоклаве парового обогревания);

2) закрывать сосуд, в котором вытапливается жир, крышкой, чтобы свести к минимуму соприкосновение с кислородом воздуха;

3) после выделения жира дать ему хорошо отстояться от примесей белковых частиц и воды;

4) отстоявшийся жир слить в чистую посуду—плотную деревянную или железную бочку, железные бидоны или стеклянные бутыли, заполнив их почти нацело (оставив лишь небольшое пространство для возможного расширения жира от повышения температуры), чтобы удалить из посуды почти весь воздух;

5) посуду плотно закрывать или, при соответствующей таре, запаять;

6) хранить в холодном месте, защищенном от солнечных лучей (особенно важно для стеклянной тары), по возможности в темном месте на леднике.

Если все перечисленные условия соблюсти, полученный жир будет обладать высокими пищевыми качествами без всякой специальной очистки и не испортится даже при долгом хранении. Такой жир будет близок по своим свойствам и качествам к природному рыбьему жиру.

Разумеется, те элементарные требования, которые предъявляются вообще к сырью, служащему для изготовления пищевых продуктов, должны быть соблюдены и здесь.

Непременным условием для получения из различных рыбных отходов жира, непосредственно годного для пищевого потребления, яв-

ЭР02216

няется свежесть этих отходов. Лежалое сырье, находящееся уже в той или другой стадии разложения, дает только технический жир. Равным образом и по природе своей сырье должно быть вполне годным для переработки на пищевые цели. Так, внутренности рыбы, взятые для выварки жира целиком, как правило, не могут быть рекомендованы для получения жира, годного для пищевого потребления без дополнительной специальной очистки, в силу наличия в них рыбных экскрементов и могущих находиться ядовитых выделений паразитов и прочих загрязнений.* Если же жир заключен во внутренностях в виде специальных отложений—ожирков—и последние практически легко отделить от остальной массы внутренностей (как, например, у крупных частиковых), то такой жир может быть с успехом получен во вполне пригодном для непосредственного пищевого потребления состоянии.

Сама добыча жира (обработка отходов) должна производиться в полном соответствии с общими правилами санитарии и гигиены: аппаратура и посуда должны быть надлежащей чистоты, в процессе производства не должны допускаться никакие вредные для человеческого организма вещества, которые могли бы задержаться в вырабатываемом пищевом жире.

Применение рыбьих жиров в натуральном виде непосредственно для целей питания в нашей практике встречается пока что лишь в редких случаях.

На Дальнем Востоке в последнее время стал приобретать некоторое значение в качестве такого жира ивасевый «бульонный» жир. Как известно, при выдержке ивасевых консервов перед закаткой в паровом ящике из тушек иваси выделяется значительное количество бульона, достигающее 15 проц. от содержимого баночки. Этот бульон содержит значительное количество жира. Так как обработка в паровом ящике производится при относительно невысокой температуре — около 100°— и в атмосфере водяных паров, сами же по себе консервируемые тушки иваси представляют продукт прекрасных пищевых качеств, то и получающийся жир обладает весьма высокими пищевыми достоинствами, без всякой дополнительной обработки.

Еще в 1929 г. ученый специалист ЦНИРХа А. С. Шибалов, в бытность его на Дальнем Востоке, предложил применить этот жир для заливки консервов—иваси в масле. Проведенные опыты дали вполне положительные результаты.** По просьбе А. С. Шибалова позднее лабораторией ТИРХа было заготовлено еще несколько ящиков таких консервов. При дегустации и сравнении этих консервов (приготовленных и без всякой добавки растительного масла и с 50-процентной примесью его) с обычными консервами, изготовлявшимися для внутреннего рынка на кунжутном масле,—консервы, приготовленные

* Этот жир может быть превращен в пищевой путем гидрогенизации (так как органические ядовитые начала под действием тех высоких температур, которые применяются при гидрировании жиров, уничтожаются), но мы в данной главе говорим об использовании жиров только в натуральном виде.

** См. «Бюллетень рыбного хозяйства» за 1929 г. Опыт применения рыбьего жира при приготовлении консервов.—А. Шибалов.

ЭР02216

на чистом рыбьем жире, получили, в общем, даже лучший отзыв.*

А. С. Шибалов приготовлял консервы на различной смеси масел. По его сообщению, наилучшие результаты по вкусу дали последовательно следующие смеси и масла: 1) чистое оливковое масло, 2) жир иваси пополам с оливковым, 3) жир иваси с примесью 25 проц. кунжутного масла, 4) жир иваси с примесью 50 проц. кунжутного масла, 5) жир иваси с примесью 25 проц. оливкового масла, 6) чистое кунжутное масло, 7) чистый жир иваси.

Хотя А. С. Шибалов в своем сообщении и отмечает, что консервы, приготовленные только на одном жире иваси, получаются несколько сыроватыми на вкус, и чистый жир иваси отнесен им на последнее (седьмое) место, но из приведенного списка видно, с другой стороны, что примесь ивасевого жира к кунжутному маслу облагораживает последнее, т. к. чистое кунжутное масло в этом списке стоит на предпоследнем месте (на шестом), а смесь его с 75 проц. ивасевого жира—на третьем, с 50 проц.—на четвертом. Эти две последние смеси дают, по А. С. Шибалову, также лучший результат, чем смесь 75 проц. ивасевого жира и 25 проц. оливкового масла.

В 1929 г. мы поставили также ряд опытов по применению бульонного жира для жарения рыбы. Была испробована поджарка наваги, корюшки, камбалы, кеты, сазана и ряда других рыб. Все эти блюда получили от всех лиц, пробовавших их, наилучший отзыв. Большинство не могло даже различить происхождения жира, пошедшего на обжарку перечисленных рыб.

Нужно отметить также, что сама иваси жарится всегда на собственном жире (содержащемся в мясе в количестве около 20 проц.).

В 1932 г. К. А. Башкиров применил этот бульонный жир для изготовления консервов—фарша повышенного качества из камбалы. Из этих консервов в одной из столовых г. Владивостока** был приготовлен ряд блюд, которые затем подверглись широкой дегустации посетителями этой столовой и специалистами. И в этом случае отзывы были вполне положительными.***

Подобные же опыты еще в 1928 г. проводил Ю. Н. Ментов на консервном заводе Н. Пронге (в лимане Амура) с лососевыми жирами. Он вываривал жир в надлежащих условиях из голов лососевых (кеты) и применял его вместо растительного масла для изготовления закусочных консервов. При сравнительной дегустации большинство или не замечало никакой разницы между обычными закусочными консервами и опытными (приготовленными на жире из голов), или давало более высокую оценку опытным.

На возможное широкое использование рыбьих жиров для изго-

* Дегустации производились 30 декабря 1929 г. в технохимической лаборатории института и 17 января 1930 г. в ДГРТ при участии иностранных специалистов консервного дела Р. Одлунд и С. Карос. Летом и осенью 1930 г. опыты были повторены с такими же положительными результатами.

** Столовая рыбкоопа № 1 для ответственных работников рыбной промышленности.

*** Результаты опытов описаны К. А. Башкировым в отчете консервирования камбалы. Материалы ТИРХа.

ЭР02216

товления рыбных же консервов указывает и проф. М. Д. Ильин в своей статье «Стерилизованные пищевые консервы и их отличие от закусочных».*

Значительное место вопросу использования жидких рыбьих жиров для пищевых целей отводится в работе «Использование рыбных отходов столовых г. Москвы», принадлежащей ряду сотрудников ЦНИРХа.** В работе приводится вполне положительный отзыв Государственного института питания о подобном использовании их, а также дается подробная инструкция вытопки пищевого жира из внутренностей частиковых.

По имеющимся сведениям, в самое последнее время на некоторых промыслах Дальнего Востока ивасевый бульонный жир стал с успехом применяться для целей питания (в том виде, в каком он получается на консервных заводах) более широко. И хотя такое использование его вызывается, главным образом, недостатком пищевых растительных масел, но самый факт успешного применения заслуживает внимания.

Широкого использования в различных отраслях пищевой промышленности рыбьи жиры в натуральном виде никогда, надо думать, не найдут, но для двух целей их можно безусловно рекомендовать при всяких условиях и применение расширить до возможных пределов, а именно:

1) для заливки рыбных консервов и

2) в кулинарии—при изготовлении различных рыбных блюд, в первую очередь для жарения рыбы (в общественных столовых, на фабриках-кухнях, да и в индивидуальных хозяйствах).

В этих случаях они несомненно могли бы послужить достойной заменой пищевых растительных масел.

Препятствием к широкому применению натуральных рыбьих жиров в кулинарии является их специфический запах и вкус, проявляющиеся резко при повышении температуры (которая обычно бывает необходима для изготовления различных блюд) и нарушающие совершенно естественный запах и вкус различных растительных продуктов и продуктов, изготовляемых из скотского мяса. Но при изготовлении рыбных же блюд такого нарушения естественных свойств рыбного мяса не бывает или если и бывает, то мы этого зачастую даже и не замечаем, т. к. от рыбного блюда мы всегда ожидаем рыбного вкуса и запаха.

Такое же положение имеет место и при изготовлении рыбных консервов на рыбьем же жире.

Применение рыбьих жиров для рыбных консервов имеет под собой уже достаточную опытную научную базу, и в этом отношении нужно только приложить руки.

---

* Журнал «За социалистическое рыбное хозяйство» № 3 1931 г. См. также его же статью в журнале «Бюллетень рыбного хозяйства» № 7-8 1930 г. «Астраханский рыбоконсервный комбинат и стерилизованные пищевые консервы из воблы.

** А. С. Шибалов, И. А. Денисов, К. П. Петров, Е. М. Сенатская, О. И. Шаниро. Опубликована в трудах ЦНИРХа за 1931 г., т. III.

ЭР02216

Особенное значение жидкие рыбьи жиры должны иметь при использовании тощих рыб. Использование многих из них крайне затрудняется тем обстоятельством, что мясо их само по себе малоценно, и обычными приемами обработки (посолом, сушкой) трудно превратить их в продукт хорошего качества, например, камбалу, навагу, корюшку. Применение их в свежемороженом виде ограничено определенными месяцами, а кроме того при изготовлении из них хороших блюд—жареной рыбы (как наилучшего вида использования)—требуется много масла, при недостатке которого этот лучший вид использования отпадает. В результате многие из тощих рыб, ценных, однако, своей белковой частью, используются у нас крайне слабо. Приготовление же из них консервов-фарша с добавкой на месте производства нескольких процентов рыбьего жира (до 5 проц. и выше) резко повышает их питательные достоинства, а при изготовлении из такого фарша различных блюд—котлет, битков и пр.—количество жира, необходимого для их поджарки, весьма значительно уменьшается. Тощим рыбам такое применение рыбьих жиров открывает широкую дорогу к столу потребителя.

К. А. Башкиров,* добавив к консервам — фарш из камбалы — около 5 проц. ивасевого жира, довел питательную ценность их до ценности лососевых консервов-натюрель.

Гораздо большее значение должны занять жидкие рыбьи жиры и в применении их для заливки тех рыбных консервов, направляемых на внутренний рынок, которые давно уже изготовляются, но для которых до сих пор употребляется растительное масло. По нашему мнению, чистым рыбьим жирам в этом отношении иногда можно даже отдать предпочтение перед некоторыми недостаточно хорошо отрафинированными растительными маслами. Добавка последних к рыбному консерву, не повышая зачастую в нужной мере общего вкусового эффекта, вносит вместе с тем элементы постороннего, не рыбного вкуса. Не даром целый ряд лиц, пробовавших лососевые консервы, приготовленные на чистом лососевом жире, или ивасевые—в масле—на бульонном ивасевом жире, отдавали им предпочтение перед обычными.

Конечно, если употреблять для заливки рыбных консервов только высококачественные, хорошо отрафинированные растительные масла, например хорошие сорта оливкового, то им рыбьи жиры будут уступать во вкусовых достоинствах. Но рассчитывать только на такие масла, вряд ли рыбная промышленность имеет основания. Напротив, нужно стремиться к тому, чтобы рыбная промышленность освободилась по возможности от «импорта» растительных масел. При изготовлении экспортных консервов приходится считаться исключительно с требованиями заграничных рынков, но для внутренних потребностей, по нашему мнению, это мероприятие надо проводить в жизнь, применяя рыбьи жиры, смотря по объектам, или в чистом виде, или в смеси с растительными маслами. У рыбной промышленности своих жировых ресурсов больше, чем где-либо; надо только их разумно использовать.

Наконец, шире надо использовать применение высококачествен-

* См. упомянутую выше его работу.

ЭР02216

ных жидких рыбьих жиров, подобных бульонному ивасевому, для жарения рыбы и разных рыбных блюд. И если из-за своего специфического вкуса и запаха они не могут быть рекомендованы, как мы выше уже отметили, для поджарки картофеля, скотского мяса и других продуктов, то для жарения рыбы правильно выработанные (доброкачественные) рыбьи жиры окажутся нисколько не худшими, чем многие растительные масла. Важно только иметь в виду, что рыбьи жиры, как правило, очень легко разлагаются при применении высоких температур. Поэтому здесь в особенности нужно избегать пригорания жира; надо брать по возможности для поджарки больше жира, чем это делается, например, для подсолнечного масла (избыток потом можно опять слить и использовать позднее вновь), и избегать нагревания на сильном огне.

Использование жидких рыбьих жиров для жарения рыбы может иметь большое значение на промыслах. По разным причинам подвоз жиров для питания рабочих отдельных (отдаленных) промыслов может задержаться и недостаток жирового питания может довольно резко ощущаться. Между тем, имея у себя же на промысле в больших количествах таких жирных рыб, как иваси, летняя или осенняя сельдь, лососевые (головы их, кости и плавники), многие частиковые (внутреннее сало их, головы, кости, плавники), можно с успехом выйти из положения и питаться не только не хуже, а даже лучше обычного.

Мы считаем вполне целесообразным распространение жидких рыбьих жиров, подобных бульонному из иваси, для жарения рыбы и среди городского населения в обычных условиях существования. В особенности это можно рекомендовать для общественных столовых и фабрик-кухонь. На Дальнем Востоке в виде опыта следовало бы распространить для пищевого потребления некоторую долю бульонного ивасевого жира среди местного населения (через кооперативы) с указанием рецептуры его употребления.

Для жарения рыбьи жиры можно также применять в смеси с растительными маслами.

Для того, чтобы жидкие натуральные рыбьи жиры нашли себе заслуженное применение в пищевом направлении, надо только уметь получать их во вполне доброкачественном состоянии.

Общие правила, какие должны соблюдаться при вытопке и хранении рыбьих жиров, выше уже были отмечены. Выполнение их вполне возможно даже при наличии лишь примитивного оборудования.

Хорошим сырьем для добывания пищевого жира в ДВ рыбной промышленности являются:

1) головы, кости и плавники лососевых рыб—кеты, горбуши, красной, кижуча, чавычи, симы;

2) тушки иваси и сельди—летнего и осеннего лова (если при разделке иваси или сельди внутренности их оказываются отделенными от головок, то последние могут также пойти на пищевой жир);*

3) головы, плавники, кости и внутреннее сало (ожирки) крупных

* В настоящее время для вытопки пищевого жира можно было бы с успехом использовать тушки иваси, отбраковываемые на консервном заводе.

ЭР02216

частиковых пород—сазана, толстолобика, верхогляда и др. (нагульного периода);

4) печени (не зараженные паразитами) тресковых и других пород рыб.

(Некоторые из перечисленных жиров могут иметь и медицинское значение).

Перед тем как начинать вытопку жира из перечисленных объектов, их нужно прежде всего хорошо вымыть в чистой пресной или морской воде (так, как это делается с рыбой перед изготовлением из нее того или другого блюда), а затем размельчить.

Самую вытопку, в зависимости от имеющегося оборудования и требуемого количества жира, можно вести в различной посуде.

Когда жира требуется очень не много, вытопку можно производить в простой кастрюле, вставленной в железный бак или даже в большое ведро, куда должна быть налита вода. Бак будет нагреваться на голом огне, кастрюля же только водой. Условия котла с водяной рубашкой будут здесь соблюдены и температура вытопки выше 100° никогда не поднимется.

При больших масштабах работы, при отсутствии специальных котлов, можно вполне успешно обойтись с обыкновенными одностенными, взяв два котла различных размеров и вставив и укрепив меньший в большем так, чтобы получился своего рода двустенный котел с водяной рубашкой.

Посуда, служащая для вытопки жира, должна быть обязательно накрыта крышкой.

Для равномерного и постепенного прогрева всей вываривамой массы нужно ее чаще перемешивать, приспособив мешалку так, чтобы перемешивание оказалось доступным по возможности без открывания крышки.

Выделившийся после достаточной проварки массы и некоторого отстаивания жир может быть осторожно счерпан и после фильтрования в горячем состоянии через более или менее плотную ткань сразу же применен для различных надобностей—для промысловых столовых, для заливки консервов.

Если вытопка ведется из расчета длительного хранения жира, ему после счерпывания нужно дать хорошо отстояться в тепле, в закрытом сосуде, после чего только хорошо отстоявшуюся часть жира можно будет профильтровать и затем слить в посуду для длительного хранения, соблюдая в дальнейшем все упоминавшиеся выше условия.

Оставшуюся в котле массу следует подвергнуть отжимке в имеющихся прессах для дополнительного извлечения жира, а остатки высушить и отправить на экстракционную установку для дальнейшей переработки на технический жир и кормовую муку.

Если на промысле имеется автоклав, то лучше всего вести выделение пищевых жиров в нем. Полная изоляция от кислорода воздуха весьма облегчает получение их в хорошем состоянии.

На целесообразность применения автоклава для получения рыбьих

ЭР02216

жиров высокого качества указывает ряд авторов. Мы в своей практике очень часто наблюдали влияние вытопки жиров в герметической посуде при заготовке проб различных частей тела рыбы для химического анализа. При консервировании, например, для этих целей внутренностей иваси в консервных банках—выделяющийся в них после стерилизации жир по своему цвету, вкусу и запаху почти ничем не отличается от бульонного жира иваси, выделяющегося из хорошо вымытых тушек.

Для крупного производства пищевого жира из тушек иваси, голов лососевых, частиковых и др. рыб вполне пригодными нужно признать американские утилизационные установки фирмы California Press K°, нашедшие уже широкое применение на Дальнем Востоке. Нужно только подготавливать соответственно чистым сырье и держать в полной опрятности всю аппаратуру и части машин, где сырье или жир с ними непосредственно соприкасаются.

Эту возможность применения американских утильустановок мы особенно подчеркиваем. Значительная доля рыбных отходов, которая в настоящее время перерабатывается на технический жир без всяких новых затрат и переоборудований этих установок, может быть переработана на пищевой жир, годный для непосредственного употребления в качестве такового. Это прежде всего относится к головкам, костям и плавникам лососевых и частиковых пород. Нужно только эти отходы обрабатывать отдельно от внутренних органов, могущих загрязнять пищевой жир.

Как показал в своей работе П. Е. Ювалов,* печень, молоки, сердца и внутренности лососевых, в случае направления их в утилизацию, вообще не требуют обработки в варильнике и последующей прессовки, т. к. жира они содержат всего лишь 2—3 проц. и при варке не только не выделяют его, но, напротив, поглощают значительную долю жира из таких жирных частей, как головы, кости, плавники. Совместная выварка их с жирными отходами приносит определенный вред делу. В конечном продукте (туке или кормовой муке) в этом случае остается не менее 15 проц. жира (в расчете на сухую массу), в то время как при отдельной обработке голов, плавников и костей высушенные и отпрессованные остатки их содержат всего лишь 5—6 проц. жира.

Для тощих отходов П. Е. Ювалов рекомендует только измельчение и сушку (высокой температурой).

Использование всех указанных выше возможностей рыбной промышленности оказало бы большую помощь нашей маслобойно-жировой промышленности в разрешении проблемы пищевых жиров.

В заключение несколько слов необходимо сказать о жирах морского зверя. Их использование для непосредственного пищевого потребления также вполне возможно, и в случае необходимости они могут употребляться в этих целях.

Не говоря о туземном населении Севера, для которого сало морского зверя служит одним из основных видов питания, а также об

* Утилизация отходов лососевых.—Неопубликованный отчет о работе по утилизации отходов амурских лососевых. Архив ТИРХ.

ЭР02216

использовании китового сала в тех же целях в Японии, укажем на случаи питания жирами морского зверя на отдельных наших промыслах. Так, по свидетельству И. В. Говоркова, в 1930 г. на Тауйском заводе по переработке белухи широкое применение в промысловом питании имел жир, вытопленный из ее подкожного сала.

Нам известны довольно многочисленные случаи использования этого жира для непосредственного пищевого потребления в последнее время различными лицами, причем всегда мы слышали о нем вполне хороший отзыв.

Не имея в виду рекомендовать подобное применение жиров морского зверя как нормальное питание, мы все же считаем нужным отметить приведенные примеры и указать на эти жиры как на возможный источник жирового питания в необходимых случаях.

Из сала морзверя получение пищевого жира удается легче, чем из рыбных отходов, т. к. жиры морзверя в общем менее подвержены разложению при различных физико-химических воздействиях. При осторожной вытопке даже в одностенном котле на голом огне (что, конечно, нельзя рекомендовать) получается жир сравнительно еще удовлетворительного качества.

Из сала морзверя очень удобно получать жир холодным путем, пропуская куски сала через мясорубку или соответствующие салорезки. Из подсоленного сала кита мы в 1930 г. получили выход такого жира в 70 проц., при пропускании через простую кухонную мясорубку; жир получился очень хорошего качества.

Жир холодной добычи необходимо только после выделения простерилизовать, чтобы убить возможные вредные микроорганизмы.

Все указания, которые сделаны в отношении хранения рыбьих жиров, следует соблюдать и здесь.

E. F. Kurnaeff.

THE UTILIZATION OF THE NATURAL (LIQUID) FISH OILS FOR FOOD PURPOSES

Summary

The use of liquid fish oils for food purposes is at the present time extremely limited. Almost entirely these oils are used for technical purposes, chiefly in the tanning industry.

The utilisation of the natural fish oils for technical purposes is mainly explained by the fact of its having an extremely poor quality. However the natural qualities and properties of the fish oils are quite different. They are very good food oils, consumed in large quantities in the form of different salted, dried, refrigerated and the so like fish products. By taking quite a number of precautions pure fish oils could be extracted of the same high quality. Such oils must have a wide and fully merited utilisation in the fish canning production—for food and chef-d'oeuvre as well as for cooking preparation of different fish dishes and frying.

The numerous experiments in the above said field conducted by our laboratory were thoroughly successful.

ЭР02216

М. П. Белопольский и О. Б. Максимов

VII. Гидрогенизация жиров рыб и морских животных

А) Обзор литературы

Сложность состава жиров рыб и морских животных обусловливает значительные трудности, возникающие при изучении процесса гидрирования их; непредельную часть названных жиров образуют кислоты различного молекулярного веса — от C_{12} до C_{22} — и всех степеней насыщения вплоть до ряда $C_n H_{2n-12} O_2$. Как показали Beal (1-2) и др., наибольшее возможное количество двойных связей в кислотах зависит от их молекулярного веса: так, в кислотах C_{12} возможна лишь 1 двойная связь, в C_{14}—2, C_{16}—3, C_{18}—4, C_{20}—5 и C_{22}—6 двойных связей.

В настоящее время большинство возможных индивидуумов действительно обнаружено в различных морских жирах; что касается остальных, то идентификация их затрудняется, главным образом, вследствие крайне малого содержания этих соединений. Не говоря уже о колоссальных, порой непреодолимых затруднениях, встречающихся при анализе такой смеси, следует подчеркнуть, что сам процесс гидрирования ее должен итти отлично от гидрирования производных близкого молекулярного веса. Склонность к различным реакциям полимеризации и изомеризации делает кроме того весьма ощутительными побочные процессы, с которыми в случае растительных масел приходится считаться в значительно меньшей степени.

Технологическое осуществление гидрирования морских жиров часто осложняется также присутствием в них веществ нежирового характера, особенно различных азот, серу и фосфорсодержащих соединений, с трудом удаляемых обычной рафинацией и угнетающе действующих на катализатор.

Процесс гидрирования растительных масел в общем виде может быть выражен схемой: $C_{18} H_{30} O_2 \rightarrow C_{18} H_{32} O_2 \rightarrow C_{18} H_{34} O_2 \rightarrow C_{18} H_{36} O_2$

селективное гидрирование

Для морских жиров эту схему придется переписать в следующем виде: $C_n H_{2n-12} O_2 \rightarrow C_n H_{2n-10} O_2 \rightarrow C_n H_{2n-8} O_2 \rightarrow C_n H_{2n-6} O_2 \rightarrow C_n H_{2n-4} O_2 \rightarrow C_n H_{2n-2} O_2 \rightarrow C_n H_{2n} O_2$.

Если подсчитать, сколько элементарных актов присоединения водорода к двойной связи, ведущих к образованию различных по формуле продуктов, будет иметь место при полном насыщении какого-нибудь типичного рыбьего жира, то, отбрасывая все возможные случаи

ЭР02216

изомерии, мы получим цифру 18,* в шесть раз превышающую соответствующую величину для растительных масел. Следует, правда, оговориться, что не исключена возможность присоединения сразу двух молекул водорода к высоконенасыщенным кислотам, но это обстоятельство будет лишь усложнять картину, нарушая отчетливую селективность процесса.

Переходя к фактическому материалу, необходимо прежде всего отметить исследование Ubbelohde и Svanoe (3). Наблюдая гидрирование китового жира по падению выхода нерастворимых бромидов они заключили, что клупанодоновая кислота поглощает сразу 2 молекулы водорода и превращается в линолевую, без образования промежуточной линоленовой кислоты. Полное исчезновение клупанодоновой кислоты наступало при иодном числе около 86, когда жирные кислоты переставали давать не растворимые в этиловом эфире бромопроизводные Ubbelohde и Svanoe принимали ошибочную формулу клупанодоновой кислоты $C_{18}H_{28}O_2$. Это, однако, не искажает их вывода, что гидрирование китового жира не сопровождается образованием кислот с тремя двойными связями.

Отмечая, далее, резкую селективность процесса, авторы не установили, сохраняется ли она до полного исчезновения кислот более ненасыщенных, чем кислоты олеинового ряда, или нарушается ранее как указывают, например, Armstrong и Hilditch (4), при наличии 10—20 проц. таких кислот. Этот вопрос был освещен в обстоятельной работе Richardson'a, Knuth'a и Milligan'a (5), изучавших гидрирование китового и менхаденового жира. Их результаты показывают, что гидрирование китового жира в высшей степени селективно до иодного числа порядка 84. Пока этот момент не достигнут, процент предельных кислот повышается очень слабо. Бромирование образцов китового жира с иодными числами 93,7, 87,3, 84,6, 81,4 и 78,2 не дало кристаллического бромида, но первые 4 из них дали жидкий не растворимый в эфире бромид.** Образец с иодным числом=78,2 не дал нерастворимого бромида. Анализ показал, что в жидких кислотах образца с иодным числом=84,6 содержится около 19 проц. кислот C_{20} и C_{22} с двумя двойными связями. В жире менхадена при том же иодном числе таких кислот оказалось значительно больше. Немедленно вслед за иодным числом=80, процесс перестает быть селективным и каждое снижение иодного числа на 2 единицы вызывает прирост насыщенных кислот на 1 проц. Однако в китовом жире с иодным числом=69,2 содержалось лишь 1,7 проц. арахиновой и следы бегеновой кислоты, откуда можно сделать вывод, что высокомолекулярные кислоты гидрируются труднее низкомолекулярных той же степени ненасыщенности и первые порции образующихся насыщенных кислот обладают невысоким молекулярным весом.

* Предполагая присутствие только следующих кислот:
$C_{22}H_{34}O_2$, $C_{20}H_{30}O_2$, $C_{18}H_{28}O_2$ и $C_{16}H_{26}O_2$.

** Надо отметить, что указание авторов на образование жидкого, не растворимого в эфире бромида при гидрировании морских жиров является единственным во всей литературе по этому вопросу. Возможно, авторы подразумевали петролейный эфир.

ЭР02216

S. Ueno (6), гидрируя жир японской сардинки с Ni при 160—180°, также нашел, что гидрирование протекает селективно в соответствии с молекулярным весом ненасыщенных кислот, причем высшие кислоты гидрируются труднее низших. Высоконенасыщенные кислоты исчезают на самых ранних стадиях процесса.

В очень интересной работе Toyama и Tsuchiya (7) сообщают результаты, полученные ими при гидрировании эстеров чистых высоконенасыщенных кислот. Гидрирование с никелем при 185—210° было резко селективно. Выход не растворимых в этиловом эфире бромидов быстро уменьшался; образец с иодным числом 173 дал при бромировании лишь 1,67% не растворимых в эфире бромопроизводных, а с иодным числом 134,9 вобще не дал их.

Наблюдалось весьма незначительное снижение содержания брома в полибромидах, которое может объясняться переходом кислот ряда $C_n H_{2n-10} O_2$ в $C_n H_{2n-8} O_2$. Авторы не утверждают, как это делают Ubbelohde и Svanoe, что кислоты с 3 двойными связями не образуются вовсе, но подчеркивают лишь отсутствие среди не растворимых в этиловом эфире бромидов гексабромопроизводных. Таким образом, вполне возможно присутствие в слабо гидрированных жирах кислот ряда $C_n H_{2n-6} O_2$, дающих жидкие или мазеобразные, растворимые в эфире бромиды.

Далее отмечается, что предельные кислоты начинают образовываться немедленно вслед за исчезновением кислот, дающих полибромиды, когда содержится еще значительное количество кислот с 2 двойными связями; образующиеся затем кислоты C_{20} и C_{22} с одной двойной связью имеют более высокую температуру плавления, чем соответствующие натуральные кислоты, и являются, видимо, их изомерами.

Обнаружено также наличие в гидрированных образцах небольшого количества твердых кислот ряда $C_n H_{2n-4} O_2$

Гидрирование с платиной, по более поздним данным тех же авторов (8), дает аналогичное течение процесса, но отчетливой селективности при этом не наблюдается; так, в образце с иодным числом 276,7 установлено наличие предельных кислот и в дальнейшем их количество непрерывно растет.

Недавно Ubbelohde и Schonfeld (9) опубликовали работу, посвященную причинам замедления гидрогенизационного процесса. Авторы нашли, что понижение скорости гидрирования наступает после определенного предела, который зависит от процента примененного катализатора; однако, катализатор, переставший гидрировать жир, весьма активно гидрирует новые порции. Отсюда — понижение скорости гидрирования является следствием различной структуры масла. Общая ненасыщенность однако непоказательна, т. к. скорость гидрирования ворвани сохраняется при введении в нее 20 проц. сала.

Данные Ubbelohde и Schonfeld'а находятся в глубокой связи с наблюдениями Richardson'а, Toyama и др. исследователей над селективностью процесса. Если проследить скорость гидрирования морских жиров во времени, то легко обнаружить совершенно отчетливый перелом, наступающий в тот самый момент, когда реакция перестает быть строго селективной.

ЭР02216

Это состояние жира характеризуется полным исчезновением высоконенасыщенных кислот, которые успели прогидрироваться до соответствующих производных ряда $C_nH_{2n-4}O_2$ и $C_nH_{2n-2}O_2$. Иодное число этого «критического» пункта зависит от ненасыщенности исходного жира и, как сказано выше, процента катализатора.

Эти положения находят себе блестящее подтверждение в одной из последних работ S. Ueno (10) и др. Ими была приготовлена смесь равных частей эстеров клупанодоновой (коэф. ом=170,19) и олеиновой кислот с иодными числами соответственно: 320 и 84,1.

Смесь гидрировалась при 180° с 0,5 проц. Ni.

Результаты исследования отобранных проб даны в таблице.

№№ п/п	Время мин.	Иод. ч. эстеров	Твердые кислоты			Жидкие кислоты			Бромиды			
			%	t^0 пл.	Ч. нейтр.	%	Иод. ч.	Родан. число	„окто"	„гекса"	„тетра"	„ди"
Исх.	—	210	—	—	—	—	210,0	111,8	29,5	22,5	55,0	111,5
1	15	163,9	2,9	50,3°—51,3°	—	97,1	171,0	106,3	3,5	2,7	43,0	146,0
2	30	133,7	11,7	46,2°—46,8°	198,8	88,3	162,0	114,2	следы	следы	35,0	156,6
3	45	119,0	21,7	45,1°—46,8°	194,5	78,3	134,8	122,3	—	—	15,2	163,5
4	75	112,0	32,6	48,8°—49,7°	181,0	67,4	134,0	129,8	—	—	8,0	177,0

Как видно из диаграммы № 1, процесс замедляется после иодного числа эстеров, близкого к 120 (обр. № 3).

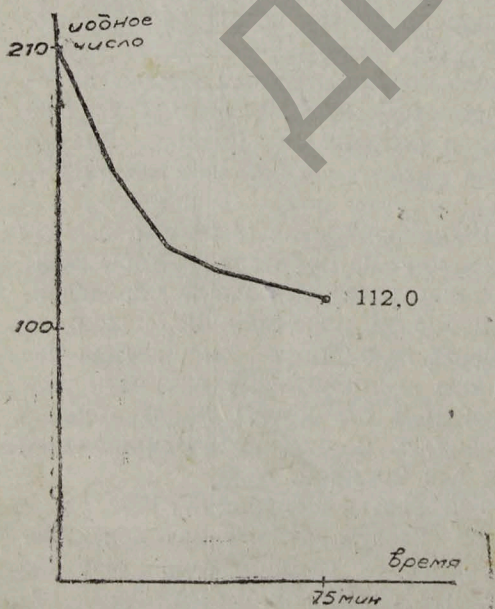


Диаграмма № 1

Предполагая, что к этому моменту предельных кислот не образовалось вовсе (авторы, к сожалению, не приводят иодных чисел твердых кислот), можно, зная соотношение исходной смеси (53,4 проц. метил-клупанодоната и 46,6 проц. метил-олеата), подсчитать иодное число частично прогидрированного эстера клупанодоновой кислоты:

$$\text{Иод. ч.} = \frac{119.100 - 46{,}6\ 84{,}1}{53{,}4} = 149{,}4$$

Кислоты из эстера с коэфициентом омыления около 170 и иодным числом=149,4 обладают иод. ч.=156 и мол. вес=316.

$C_{20}H_{36}O_2$ М.в.=310, и. ч.=162,
$C_{22}H_{40}O_2$ М.в.=328, и. ч.=150,

— т. е. принадлежат к ряду $C_nH_{2n-4}O_2$

ЭР02216

Весьма интересно повышение роданового числа эстеров по мере гидрирования высоконенасыщенных кислот. Очевидно, образующиеся кислоты $C_nH_{2n-6}O_2$ и $C_nH_{2n-4}O_2$ присоединяют дироданактивнее, нежели исходные клупанодоновые кислоты.

Б) Исследование процесса гидрирования жира белого дельфина и японской сардины (иваси)

Процесс гидрирования морских жиров можно условно представить в виде двух отличных по характеру циклов:

а) гидрирования высоконенасыщенных кислот, приводящего к дезодорации жира, и

в) отверждения полученного дезодорированного продукта.

На первой стадии процесса проявляются все особенности состава этих жиров; селективно насыщаются клупанодоновые кислоты, переходя преимущественно в кислоты ряда $C_nH_{2n-4}O_2$, быстро исчезают не растворимые в этиловом эфире полибромиды, не происходит образования новых насыщенных кислот. Дальнейшее течение реакции почти полностью повторяет гидрирование растительных масел, с той лишь разницей, что вначале, видимо, происходит избирательное гидрирование малоненасыщенных кислот более низкого молекулярного веса. Гидрирование морских жиров является прежде всего одним из методов их дезодорации и вполне возможно прекращать процесс после исчезновения всех неизмененных клупанодоновых кислот и получать жидкие облагороженные масла. Поэтому наибольший интерес представляет изучение именно этой первоначальной стадии процесса, т. е. выяснение характера изменений высоконенасыщенных глицеридов и связанного с ними появления «новых» кислот.

Для проведения наблюдений в этом направлении мы воспользовались образцами, отобранными при гидрировании дельфиньего и сардиночного (иваси) жира на Никольск-уссурийском гидрогенизационном заводе. При исследовании проб жира дельфина, объекта сравнительно мало изученного, мы сочли необходимым уделить существенное место исследованию его химического состава.

1. ГИДРИРОВАНИЕ ЖИРА БЕЛОГО ДЕЛЬФИНА.

В литературе почти отсутствуют сведения о химических свойствах жира белого дельфина. Располагая некоторым аналитическим материалом, представляющим интерес для характеристики подкожных дельфиньих жиров, мы приводим его в нижеследующей таблице 1 (стр. 110).

Как видно из таблицы, подкожный жир дельфинов отличается весьма ценным, с точки зрения гидрогенизационного дела, положительным качеством—низким, хотя и колеблющимся в сравнительно широких пределах, иодным числом.*

Из других констант привлекают внимание высокие числа Рей-

* Е. Ф. Курнаев отмечает, как постоянное явление, более высокие иодные числа жиров белухи Тауйского района по сравнению с жирами белухи, промышляемой в низовье Амура и у берегов о. Сахалина.

ЭР02216

Таблица № 1

Происхождение	Название животного	Уд. вес	К. к.	К. о.	n_D^{20}	И. ч.	Ч. Рейхерта-Мейсля
Сев. Ледовитый океан (Ubbelohde—Goldschmidt, B. II.).	Delphinapterus leucas	0,9268 (15°)	—	201,6	—	127,4	—
Лиман Амура		0,9283—90 15°/15°)	0,3—2,8	207,7—218,3	—	92,8—118,1	—
О. Лянгр, о. Сахалин		0,9252--84[11] (15°)	0,2--1,07	201,8—225,4	1,4689—4720	100,2—116 1	16,77—35,36
Тауйская губа		0,9255—90	0,6—2,6	200,3—213,0	1,4733—4738	123,8—128,3	—
Черноморский дельфин .	Delphinus delphis	0,9285[12]	0,35	209,5	—	129,7	33,00
ДВ черный дельфин. . . .	Delphinus globicephalus	0,9351 (15°/15°)	0,94	230,7	1,4679	112,8	—
Тихоокеанская морская свинья	Phocoena communis	0,9226(25°)[13]	—	230,2	1,4658 (25°C)	89,3	33,9
—	Delphinus longirostris	0,9234—20 [14]	0,68-0,86	202,85—205,05	—	98,48—102,3	—
—	Globicephalus scammoni	0,913(20°) [14]	1,64	—	—	82,4	—

херта-Мейсля, обусловливаемые значительным содержанием летучих кислот, большую часть которых составляет изовалериановая $C_5H_{10}O_2$ и высокие величины коэф. омыления, также связанные с присутствием низкомолекулярных летучих кислот.

Средняя проба из партии в 4,5 т. рафинированного жира, процесс гидрирования которого изучался в дальнейшем, характеризуется константами, помещенными в таблице 2.

Таблица № 2

Константы	Жир	Жирные кислоты	Твердые кислоты
t° плавления	17,9°	15,6°*	44,6°—46,7°
Коэф. омыл.	209,4	205,4	228,4
Сред. молекул. вес .	—	273,1	245,6
$n_D^{50°}$	1.4611 (20°—1,4729)	1,4540	1,4421
Иодное ч.	115,75	124,01	20,06
Родановое ч. . . .	65,65	71,14	—
Число Генера . . .	91,3	—	—
Число Р. - М. . . .	20,48	—	—
Твердых к-т (Твитчель)	—	16,94%	—

Все данные, приведенные в графе жирных кислот, относятся к не растворимым в воде жирным кислотам, тщательно отмытым от растворимых, низкомолекулярных кислот, чем и объясняется несовпадение

* t° застывания по Жукову.

ЭР02216

АВГНБ

некоторых величин, вычисленных из констант жира, с найденными; например, низкий коэф. омыления жирных кислот (205,4) по сравнению с жиром (209,4). Низкое число Генера также обязано своим значением полному удалению воднорастворимых кислот в процессе определения указанной константы.

Высокое значение иодного числа твердых кислот позволяет предполагать наличие в них твердых ненасыщенных кислот. A. Klein и M.Stigol(12) дают для жира черноморского дельфина содержание твердых кислот (Твитчель) 15,5 проц. с иодным числом 22,3, откуда авторы заключают о вероятном присутствии эруковой кислоты.

Бромирование жирных кислот в этилово-эфирном и петролейно-эфирном растворе дает следующую картину содержания высоконенасыщенных кислот (таблица 3):

Таблица № 3.

Растворитель	Фракции бромидов	Выход фракций	Процент Br во фракциях	Отвечает кислотам
Этиловый эфир.	Нерастворимые	23,60%	70,80	6,89
	Раствор. и пред. к-ты	151,36	38,36	93,30
Петролейный эфир.	Нерастворимые	47,36%	69,79	14,31
	Раств. и пред. к-ты	130,02%	34,62	85,01

Общее содержание высоконенасыщенных кислот, вычисляемое по выходу не растворимых в петролейном эфире бромидов, сравнительно невелико—14,31 проц. Свободные высоконенасыщенные к-ты, полученные из указанного бромида обычным путем(спиртов.HCl,Zn-пыль), имели:

Иодное число—368,3; коэф. нейтрализ.—169,0; сред. молек. вес —332,0.*

Не останавливаясь на описании операций, которым подвергаются жиры на Никольск-уссурийском гидрогенизационном заводе перед поступлением в автоклав, а также на работе последнего (15), приводим только условия гидрирования 4,5 т (загрузка автоклава) дельфиньего жира и константы отобранных проб (см. стр. 112, табл. № 4).

При взятии проб в первый период процесса мы руководствовались расходом водорода, в дальнейшем, когда реакция замедлилась,—продолжительностью гидрирования. Анализ взятой перед началом гидрирования пробы жира, смешанного с катализатором, показал содержание Ni—0,20 проц. и кизельгура—0,36 проц.

Обращаясь к таблице 4, наблюдаем постепенное сближение величин иодного и роданового чисел, однако разность между ними остается значительной и в гидрированном конечном продукте (проба № 9); это обстоятельство указывает на присутствие в пищевом дельфиньем саломасе больших количеств кислот, содержащих по крайней мере две двойные связи.

* Несколько высокую величину молекулярного веса может быть следует приписывать неполному отделению неомыляемых в-в от выделенных кислот.

ЭР02216

Таблица № 4

№№	Продолж. нагревания	t^0 реакции	Расход водорода в л.б. м.	t^0 плавл. жира в капилляре	t^0 застыв. жирных к-т по Жукову	n 50 D	Иодное число	Родан. число	Коэф. кисл.	Коэф.. омыл.	Консистенция при t^0 15^0
1	Исходный жир . . .	—	—	17,9^0	15,6^0	1,4611	115,75	65,65	0,23	209,4	Жидкое масло, $^1/_4$ об'ема занимает осад. стеарина
2	—ч. 15 м. .	60^0—170^0	—		16,1^0	1,4609	110,14	63,13	0,51	209,2	
3	—ч. 30 м. .	192^0	66	21,0^0	17,2^0	1,4578	101,46	62,08	0,54	209,0	Жидкое масло, $^3/_4$ об'ема занимает осад. стеарина
4	—ч. 45 м. .	206^0	102	22,5^0	—	1,4572	89,67	—	0,60	208,9	Консистенция гусиного сала
5	1 ч. 15 м, .	202^0	123	22,8^0	20,5^0	1,4567	88,55	59,87	0,62	208,0	
6	1 ч. 45 м. .	198^0	142	23,8^0	—	1,4562	85,74	—	0,72	207,6	
7	2 ч. 45 м. .	182^0	161	24,9^0	—	1,4560	83,03	—	0,81	207,2	Твердое сало
8	3 ч. 45 м. .	190^0	175	26,2^0	23,6^0	1,4557	80,30	58,07	0,91	206,7	„ „
9	7 ч. 25 м. .	178^0	212	29,9^0	26,8^0	1,4549	74,25	54,10	1,17	205,9	„ „

ЭР02216

ДВГНБ

Необходимо также отметить, что в результате гидрирования количество летучих кислот (изовалериановая), очевидно прочно связанных в глицеридах, заметно не уменьшается и конечный продукт получается с теми же приблизительно числами Рейхерта-Мейсля и Генера (табл. 5).

Таблица № 5

№№ проб.	ч. Генера	ч. Рейхерта-Мейсля	%% оксикислот
1	91,3	20,48	0,30
9	91,9	19,81	нет

Если нанести на одну диаграмму данные по иодным числам, расходу водорода и соответственным температурам жира во время гидрирования, то получается весьма наглядная картина течения процесса *(диаграмма 2)*.

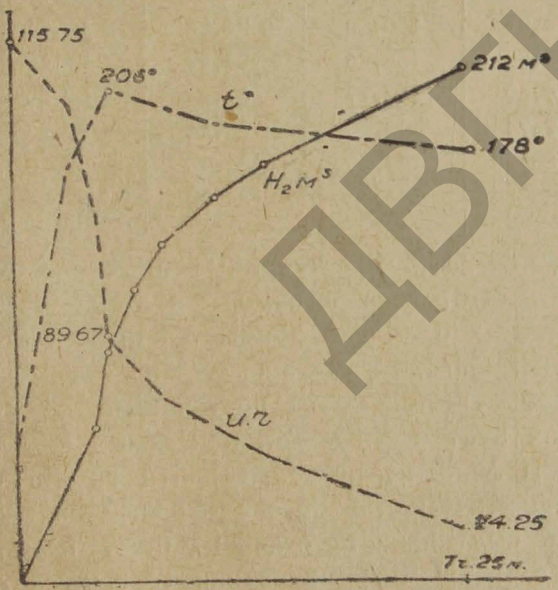


Диаграмма № 2

Разогрев жира до 170° сопровождается заметным снижением иодного числа. Таким образом, гидрирование начинается при этих относительно низких температурах. Определение выходов нерастворимых бромидов (смотри ниже) показывает, что в этот период насыщаются «клупанодоновые кислоты». Затем гидрирование протекает интенсивно, вплоть до иодного числа порядка 90.

К этому моменту окончательно исчезает рыбий запах, и жир может считаться полностью дезодорированным, хотя до отверждения его еще далеко: температура плавления — 22,5°, далее реакция протекает вяло, и температуру приходится искусственно поддерживать до конца гидрирования.

Для характеристики изменения в процессе гидрирования высоконенасыщенной части жира жирные кислоты бромировались в растворах этилового и петролейного эфира, при чем определялись выхода нерастворимых фракций бромидов и проценты Br в них по методу Степанова; из полученных данных вычислялось содержание соответствующих кислот на данной стадии гидрирования (табл. 6 и 7).

ЭР02216

Бромирование в этиловом эфире

Таблица № 6

№№	Выход нерастворимых бромидов	%% брома	Соответств. содержание к-т
1	23,60	70,80	6,89
2	16,10	70,88	4,68
3	2,03	69,87	0,61

Бромирование в петролейном эфире

Таблица № 7

№ №	Выход нераст-ворим. бромид.	%% брома	Соответст. содержан. к-т	Выход растворим. фракции бромидов	%% брома	Соответств. содержание кислот
1	47,36	69,79	14,31	130,02	34,62	85,01
2	39,75	68,82	12,39	133,26	34,97	86,60
3	23,34	58,85	9,60	142,77	37,06	89,86
5	17,09	54,94	7,74	143,08	35,55	92,23
8	5,11	—	—	149,20	34,92	97,10
9	3,29	—	—	143,33	34,38	97,56

Содержание кислот, образующих нерастворимые в этиловом эфире бромиды, стремительно падает уже в первые полтора часа гидрирования, и в жирных кислотах пробы № 3 имеются практически только следы кислот данной группы; весьма значительно содержание брома в бромидах, которое остается почти постоянным до исчезновения кислот, образующих этот бромид. Так как малый выход бромида из жирных к-т пробы № 3 не позволил найти процента брома непосредственно при аналитической работе с небольшими навесками жирных кислот, нами была принята величина 69,87 проц., полученная при описанном в дальнейшем бромировании 10 г. кислот в петролейном эфире.

Поведение кислот, образующих не растворимые в петролейном эфире бромиды,* существенно отличается от только-что рассмотренного. Их бромиды остаются в аналитических количествах до конца гидрирования *(диаграмма 3.* см. стр. 115).

* В дальнейшем условимся называть их «кислотами второй группы» в отличие от «кислот первой группы», образующих не растворимые в этиловом эфире бромиды.

ЭР02216

При бромировании жирных к-т № 3 в обычных условиях выпадают два явственных различных осадка — липкий, мазеобразный коричневый бромид, составляющий главную часть осадка, и весьма немного белого кристаллического порошка. После отмытия петролейным эфиром нерастворимых бромидов, выделенных из 10 г. кислот, остаток, содержавший 58,83 проц. брома, извлекался при комнатной температуре в центрофужных пробирках этиловым эфиром. Не растворимый в этиловом эфире бромид, полученный с выходом 1,82 проц., содержал 69,87 проц. брома, а растворимая часть (21,52 проц) содержала 56,89 проц. Последовательная кристаллизация полученного таким путем растворимого бромида из спирта и кипящего петролейного эфира соответственно давала продукты в 54,20 и 52,80 проц. брома; последние цифры говорят о неоднородном составе указанного бромида.

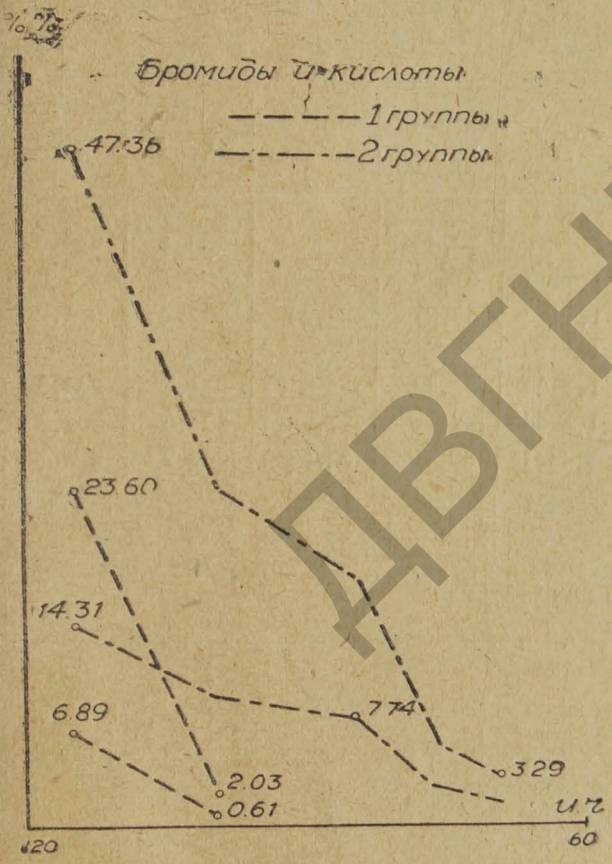


Диаграмма № 3

Таким образом, природа кислот 2-й группы глубоко изменяется уже на первых стадиях процесса, и выпадающие бромиды представляют собой смесь продуктов разных степеней насыщения.

Для исследования продуктов частичного гидрирования высоконенасыщенных кислот было предпринято выделение их из нерастворимого в петролейном эфире бромида кислот № 4, которые практически не содержат неизмененной высоконенасыщенной части жира. С этой целью бромид, полученный из 35 г. жирных кислот, обрабатывался, как обычно, Zn- пылью в содержащем HCl спиртовом растворе. Выделенные кислоты имели: иод. ч.—195,0, родан. ч.—150,0, коэф. нейтрализ.—172,9 (сред. мол. вес—324,5).

Как видно из приведенных данных, описанный продукт является смесью высокомолекулярных кислот ряда $C_nH_{2n-4}O_2$ и $C_nH_{2n-6}O_2$. Следует отметить сравнительно активное присоединение родана, вытекающее из незначительного различия между величинами иодного и роданового чисел. Ubbelohde и Schonfeld (9) в своей работе

ДВГНБ
ЭР02216

„Selective Tranhydrierung" связывают исчезновение рыбьего запаха ворвани с моментом, когда жирные кислоты перестают давать не растворимые в этиловом эфире бромиды. Нам казалось бы, что отсутствие указанных бромидов еще не является гарантией полной дезодорации жира; так, в дельфиньем гидрированном жире с иодным числом около 100 практически не содержатся неизмененные «клупанодоновые к-ты», однако такой жир приобретает при хранении совершенно отчетливый рыбий запах, который мы связываем с присутствием кислот с высоким иодным числом, выпадающих в виде бромопроизводных из петролейного эфира.

Накопление твердых кислот (Твитчель) и изменение их свойств в процессе гидрирования сведены в таблице 8.

Таблица № 8.

№№ обр.	Выход в %% на ж. к-ты	t° плавления в капиллярс	n 50 D	Иодное число	Роданое ч.	Коэф. нейтрал.	Ср. мол. вес
1	16,92	44,6 46,7	1,4421	20,44	—	228,4	245,6
2	18,28	45,4—46,9	1,4423	22,29	—	—	—
3	23,71	42,4—43,3	1,4433	33,27	24,34	222,2	251,2
4	26,91	40,7—42,9	1,4450	—	—	—	—
5	27,31	40,7—42,4	1,4454	35,94	—	214,7	261,3
8	34,80	38,3—40,1	1,4456	45,25	27,22	209,5	267,8
9	42,73	36,7—38,5	1,4461	50,82	34,27	203,7	275,4

Сопоставляя в таблице 9 свойства твердых кислот № 1 и № 9, замечаем, что новые твердые к-ты при высоком молекулярном весе обладают значительной ненасыщенностью; предельных кислот образуется, очевидно, весьма немного.

Таблица № 9

	№ 1	№ 9	Прирост
Выход (% %)	16,92	42,73	25,8
Сред. мол. вес	245,4	275,4	296,0
Иодное число	20,44	50,82	70,8

Для суждения о природе твердых кислот гидрированного жира (№ 9) интересными являются результаты разгонки в вакууме их метиловых эстеров; кислоты, подвергавшиеся этерификации, несколько отличались по своей природе от кислот, выпадающих в аналитических количествах в условиях Твитчеля, так как твердые кислоты, выделенные в количестве 43 проц. от жирных, вновь осаждались $Pb(OAc)_2$ и осадок тщательно промывался спиртом от растворимых Pb- солей, чем достигалось частичное удаление низкомолекулярных предельных кислот и наиболее легко растворимых непредельных. В

ЭР02216

АВГНБ

таблице 10 приводятся условия разгонки 35 г эстеров кислот, полученных описанным выше путем.

Мы считаем возможным сделать следующие замечания по поводу результатов разгонки:

1) непредельность фракций возрастает с повышением температуры кипения, т. е. наиболее ненасыщенные кислоты являются в то же время высокомолекулярными;

2) сравнительно высокие иодные числа фракций, кипящих ниже 200° при 14 мм и, по всей вероятности, не содержащих высокомолекулярных непредельных кислот, позволяют предполагать, что гидрированный дельфиний жир содержит твердые ненасыщенные кислоты с 18 и менее углеродными атомами в молекуле;

3) близкие коэф. омыления 4 и 5 фракций, свидетельствующие об однородности их состава, относительно высокие значения этих коэфициентов и числа нейтрализации выделенных жирных кислот говорят за то, что упомянутые фракции не содержат заметных количеств кислот с 22 углеродными атомами в молекуле ($C_{23}H_{46}O_2$ — коэф. омылен.=158,5 и $C_{21}H_{42}O_2$ — коэф. омылен.=172,1).

Таблица № 10

№№ фрак.	Метиловые эфиры							Жирные кислоты				
	t° кипения	Давлен. в мм.	№№ втор. фр.	t° кипения	Выход %% Перв. фрак	Втор. фрак.	Коэф. омыл.	t° плав. в капилляре	n 50 D	Иодн. чис.	Коэф. нейт.	Сред. мол. вес
1	170°-190°	14-13	—	—	10,7	—	211,5	34,5°-39,4°	1,4402	33,00	223,3	251,2
2	190°-200°	„	1	180°-190°	32,0	12,6	209,2	34,6°-39,8°	1,4405	35,47	222,7	254,2
	„	„	2	190°-200°		12,6	197,0					
	„	„	3	200°-210°		3,1	194,2	35,5°-40,8°	1,4462	56,10	205,0	273,7
3	200°-210°	„	1	190°-200°	26,4	14,2	193,4					
		„	2	200°-206°		7,0	184,9	33,5°-39,7°	1,4475	73,35	193,8	289,4
4	210°-219°	„	—	—	12,5	—	177,2	32,4°-37,8°	1,4488	94,84	184,3	304,4
5	219°-223°	14-7	—	—	12,5	—	175,2					
6	сумма неперегн. остат.				12,1	—	—	—	—	—	—	—
7	сумма потерь				2,7	—	—	—	—	—	—	—

Далее 6 г кислот, из соединенных 4 и 5 фракций, осаждались 3 г. $Pb(OAc)_2$ по Твитчелю; кислоты, выделенные из осадка, после второй кристаллизации имели иодное число 76,39, а выделенные из раствора—иодное число 116,5 и t° пл.=22,3° С. Таким образом очевидно присутствие в твердых кислотах (№ 9) высокомолекулярных кислот C_{20} ?) ряда $C_nH_{2n-4}O_2$.

Разгонка метиловых эстеров жирных кислот гидрированного жира (№ 8) дала аналогичную картину распределения во фракциях

ЭР02216

кислот по их непредельности и молекулярному весу. Так как на интересовала только наиболее высокомолекулярная часть кислот, т подробнее исследовалась фракция эстеров, перегонявшаяся выш 215° (15 мм).

Указанная фракция, собранная в количестве 30 проц. от исход ных эстеров, имела к. омыл.=171,5 и иодн. ч.=102,1, что в пере счете на жирные кислоты соответствует сред. мол. весу=312 и иод ч.=107.

Эти данные представляют большой интерес с точки зрения харак теристики состава дельфиньего жира; из результатов бромирования сле дует, что жир содержит около 15 проц. сильноненасыщенных кислот, являющихся в то же время высокомолекулярными (см. табл. 3). Од нако общее количество высокомолекулярных кислот оказывается значительно большим, т. е. в исходном жире содержались олеиновые кислоты высокого молекулярного веса (C_{20-22}). Последнее заключение вполне согласуется с отмеченным нами высоким иодным числом твердых кислот, выделенных по Твитчелю из дельфиньего жира (см. табл. 2).

Весьма примечательно высокое иодное число кислот, составляющих описываемую фракцию. Кислоты с молек. весом 312 ряда $C_nH_{2n-2}O_2$ должны были бы иметь иодное число порядка 80; значительное превышение этой величины, найденное для данной фракции, может быть объяснено только присутствием существенного количества кислот ряда $C_nH_{2n-4}O_2$ (присутствие кислот ряда $C_nH_{2n-6}O_2$ в гид рированном продукте мало вероятно, т. к. уже жирные кислоты № 5 дают не растворимый в петролейном эфире бромид с 54,94 проц. брома—табл. 9). Отметим, что бромированием жирных кислот № 9 в петролейном эфире удается выделить лишь 3 проц. нераство римого бромида, отвечающего 1,5 проц. кислот. Следовательно, в ги дрированном жире содержатся высокомолекулярные кислоты ряда $C_nH_{2n-4}O_2$, образующие растворимые в петролейном эфире бромиды.

Для более полной характеристики кислот, составляющих указанную фракцию, последняя в количестве 20 г (28 проц.) вторично разгонялась в вакууме при 15 мм.

Результаты имеем в таблице 11.

Судя по величинам молекулярных весов, все вторичные фракции

Таблица № 11.

№№ фракц.	Метиловые эстеры		Жирные кислоты			
	t° кипения °C	Выход фракций в %%	Коэф. нейтр.	Сред. мол. вес	Иодное ч.	Роданов. ч.
1	209-215	5,8	188,3	298,0	93,84	—
2	215-220	6,3	183,3	306,0	100,3	71,20
3	220-225	5,1	179,5	312,5	104,5	
4	225-230	4,7	175,7	319,3	113,7	—
5	230-240	5,9	170,7	328,7	122,8	87,81

ЭР02216

вляются смесями кислот, однако равномерное повышение их температуры кипения говорит за присутствие кислот как с 20, так и 2 углеродными атомами. Ненасыщенность фракций и при повторной перегонке продолжает возрастать с повышением температуры кипения, т. е. наиболее богатой непредельными кислотами является фракция № 5, состоящая в значительной своей части из кислот с 22 углеродными атомами в молекуле.

2. ГИДРИРОВАНИЕ ЖИРА ЯПОНСКОЙ САРДИНЫ (иваси).

Гидрированию было подвергнуто 3 т жира, очищенного щелочью и отбеленного тонзилем. Несмотря на подобную рафинацию, поданный в автоклав жир имел коэф. кислотности 2,2, что, по всей вероятности, следует объяснить расщеплением его при отбелке и последующей фильтрации. Гидрирование проводилось с 0,3 проц. никелевого катализатора на кизельгуре (1:3). Результаты исследования гидрированных проб приведены ниже. (См. табл. на стр. 120).

Начавшись уже при низкой температуре, реакция протекала очень оживленно, и за полтора часа иодное число упало на 70 единиц. Однако следующие полтора часа нагревания дали снижение иодного числа лишь на 7 единиц. Такое резкое замедление процесса, наблюдаемое и при гидрировании дельфиньего жира (см. выше), едва ли может объясняться только отравлением катализатора ядовитыми примесями, присутствующими в исходном жире. Серу,-фосфор-и мышьяк –содержащие соединения, наличие которых можно было бы ожидать в жирах морского происхождения, «убивают» катализатор почти мгновенно, и достаточно бывает распределить их в жире в момент замешивания его с катализатором, чтобы реакция протекала крайне медленно с самого начала.

В данном случае характер замедления совершенно иной. Как следует из дальнейшего, при иодном числе около 100 исчезают главные количества кислот, более ненасыщенных, чем $C_nH_{2n-4}O_2$. Образец № 9 дает при бромировании нерастворимые продукты, содержащие преимущественно тетрабромиды высокомолекулярных кислот ($C_{22}H_{40}O_2Br$ содержит 48,8 проц. Br). Это обстоятельство должно быть особо подчеркнуто: весьма интенсивно протекающий процесс резко замедляется именно в тот момент, когда исчезают кислоты с тремя и четырьмя двойными связями. Катализатор как бы исчерпал всю свою активность при гидрировании высоконепредельных кислот и после их исчезновения не оказывается уже способными столь же интенсивно продолжать насыщение образовавшихся кислот с одной и двумя двойными связями. Это, однако, не означает полной потери им активности; вполне возможно, что катализатор окажется способным гидрировать свежие порции жира, но опять до того же предела.

Легкость, с которой идет гидрогенизация в первые 1½ часа, наводит на мысль о том, что на этой начальной стадии можно было-бы применять бывший уже раз в употреблении катализатор; он вызывал бы насыщение более легкогидрируемой части жира и освобождал последний от ядовитых примесей, одновременно выполняя, таким образом, роль «протектора». Свежий катализатор следовало бы

ЭР02216

Таблица № 12

№ №	Условия процесса			Константы жира							Консистенция при 15°
	Продол-ть нагревания	Расх. водорода м³	Температура °С	t° заст. по Жукову	t° плав. в капил.	n_D^{50}	К. к.	К. о.	И. ч.	Р. и. ч	
1	Исходный жир . . .	—	—	—	—	1,4710	2,20	196,0	170,5	92,00	Жидкое масло, 1/3 об'ема занимает „стеарин"
2	—	7	168	—	19,0°	1,4690	2,27	194,0	159,5	—	
3	—ч. 22 м.	32	196	—	20,9°	1,4682	2,33	192,9	149,1	—	
4	—ч. 30 м.	52	208	—	22,3°	1,4678	2,34	191,8	138,8	89,96	
5	—ч. 38 м.	85	222	—	22,9°	1,4650	2,44	190,8	125,9	—	Жидкое масло, 3/5 об'ема занимает „стеарин"
6	—ч. 48 м.	110	234	—	23,2°	1,4639	2,47	190,3	118,8	—	Масло, сплошь пронизанное кристаллами
7	1 ч. 04 м.	143	246	—	23,8°	1,4619	2,57	190,2	112,5	—	Консистенция гусиного сала
8	1 ч. 20 м.	166	248	21,9°	25,7°	1,4612	2,67	190,3	106,2	—	
9	1 ч. 37 м.	180	243	22,9°	26,6°	1,4606	2,69	190,1	100,1	86,43	Твердое сало
10	2 ч. 08 м.	192	229	24,3°	27,2°	1,4604	3,32	190,5	98,5	—	
11	2 ч. 30 м.	197	213	24,5°	27,4°	1,4599	3,64	190,5	95,83	—	
12	2 ч. 55 м.	202	204	24,6°	28,5°	1,4593	3,65	190,0	93,84	84,71	
13	3 ч. 55 м.	207	170	—	—	—	—	—	—	—	
14	7 ч. 30 м.	220	172	26,5°	29,1°	1,4591	3,84	189,2	93,59	—	
15	12 ч. 30 м.	239	165	26,7°	29,3°	1,4683	3,89	187,6	88,46	78,19	

ЭР02216

ДВГНБ

дить уже на второй стадии гидрирования—после замедления по-щения водорода; при этом возможно, что удаление первой порции ализатора окажется необязательным.

Из данных, приведенных в табл. 12, следует еще отметить край-слабое изменение родановых чисел. Полное превращение клупа-новых кислот в кислоты ряда $C_nH_{2n-4}O_2$ почти не отражается на ичине роданового числа.

Отсюда можно сделать вывод, что либо большая часть двойных зей высоконепредельных кислот не присоединяет родана, либо ди продуктов их частичного гидрирования содержатся кислоты, бенно активно присоединяющие родан.

Результаты бромирования освобожденных от неомыляемых ве-ств жирных кислот сведены в следующих двух таблицах:

Бромирование в этиловом эфире

Таблица № 13.

№ бр.	Выход нерастворим. бромидов в %%	% Br_2	% соответств. кислот
	51,68	70,16	15,42
	35,34	69,83	10,66
	17,88	69,39	5,47
	7,55	68,12	2,41
	2,29	—	— (0.6)

Бромирование в петролейном эфире

Таблица № 14.

№ бр.	Выход нерастворим. бромидов в %%	% Br_2	% соответств. кислот.
1	94,91	70,00	28,47
2	78,87	68,27	24,95
5	56,62	60,56	22,43
9	40,04	49,51	20,22
15	9,45	45,63	5,13
	7,62	46,12	4,11

Как видно, поведение высоконенасыщенных кислот при гидри-овании ивасевого жира мало чем отличается от описанного выше зменения соответствующих кислот жира дельфина. Содержание бро-а в «этилово-эфирных» полибромидах понижается довольно силь-о, однако наименьшая величина все же свидетельствует о высоко-енасыщенной природе кислот, дающих этот бромид. Последнее об-тоятельство лишний раз подтверждает отсутствие среди продуктов

ЭР02216

гидрирования морских жиров кислот с тремя двойными связями, образующих твердые, не растворимые в этиловом эфире гексабромиды. Выпадающие из петролейного эфира бромиды кислот первых образцов представляют собой белые аморфные порошки. Далее они становятся все более и более окрашенными, тягучими и липкими, и, наконец, нерастворимый бромид из кислот № 9 представляет собой при температуре охладительной смеси вязкий сироп, медленно растекающийся по стенкам центрофужной пробирки. Все последующие образцы дают полужидкие бромиды, обладающие заметной растворимостью в петролейном эфире, что, понятно, препятствует точному определению их выхода и получаемые величины сильно зависят от количества растворителя, употребленного для отмывания избыточного брома. Большему выходу бромидов отвечает меньшее содержание брома, что указывает на возможность присутствия в них рас

Таблица №

№ обр.	Выход. в % на жир к-ты	t° застыв. по Жукову	К. омыл.	Ср. мол. вес	Иодное число	Роданов. число.	n 50 D
1	19,97	50,0°	218,45	256,85	7,17	4,33	—
2	20,62	49,3°	217,91	257,49	10,96	—	1,4383
3	20,65	49,2°	217,81	257,61	13,20	4,93	1,4395
4	23,26	47,5°	217,21	258,32	24,27	18,90	1,4410
5	24,94	46,5°	216,85	258,75	29,65	25,99	1,4420
7	31,28	42,4°	214,93	261,06	36,48	—	1,4434
9	37,62	41,3°	210,81	266,14	43,84	38,32	1,4441
12	39,54	41,0°	206,03	272,34	45,55	40,32	1,4444
15	42,34	40,0°	205,41	273,16	47,39	40,96	1,4446
Прирост	22,37 %	—	—	287,5	83,1	—	—

воримых бромидов или предельных кислот, с трудом удаляемых при промывке полужидкого бромида.

Определение твердых насыщенных и ненасыщенных кислот намечалось по Твитчелю; полученные цифры приведены выше в таблице 15.

№ образца	Выход твердых кислот в %	Прирост выхода	Изокислот в % на жирные к-ты	Насыщенных кислот в % на жирн. к-ты
1	19,97	—	1,6	18,38
7	31,28	11,31	12,7	18,58
9	37,62	17,65	18,3	19,32
12	39,54	19,57	20,0	19,54
15	42,34	22,37	22,3	20,04

ЭР02216

Как видно, прирост твердых кислот происходит преимущественно за счет ненасыщенных кислот олеинового ряда со средним молекулярным весом, очень близким к молекулярному весу $C_{18}H_{34}O_2$. Поэтому для пересчетов можно без заметной погрешности принять, что образующиеся твердые ненасыщенные кислоты являются изомерами олеиновой кислотой, и по иодным числам твердых кислот вычислить количества насыщенных кислот. (см. таблицу на стр. 122).

Попытка определять предельные кислоты в гидрированных образцах по Бертраму окончилась неудачей. Полученные цифры представляют, однако, некоторый интерес с точки зрения оценки возможности применения этого метода к анализу гидрированных морских жиров.

Таблица № 16

№ образца	%	t^0 плавлен.	t^0 заст.	К. о.	Мол. вес
1	23,96	48,0-51,4°	48,0°	217,4	258,1
3	25,40	47,1-50,1°	47,5°	221,7	253,1
10	28,80	45,6-47,3°	46,1°	225,4	249,0
15	30,02	44,3-47,9°	45,8°	229,7	244,3
Прирост . . .	6,06	—	—	—	Около 189

Как видно, выход «предельных» кислот заметно возрастает от № 1 к № 15. Однако природа новых предельных кислот внушает некоторые сомнения в источнике этого прироста. Действительно, молекулярный вес насыщенных кислот, вместо того чтобы повышаться или, в крайнем случае, оставаться постоянным, сильно понижается. Ориентировочный подсчет молекулярного веса прироста дает цифру 189, близко отвечающую кислоте $C_{11}H_{22}O_2$ (186).

Известно, что некоторые кислоты рыбьих жиров (цетолеиновая) дают при окислении перманганатом одноосновные кислоты сравнительно высокого молекулярного веса, переходящие в большей или меньшей степени в предельные кислоты. Частично гидрированные клупанодоровые кислоты, без сомнения, должны давать еще большее количество таких кислот, что и подтверждается приводимыми цифрами. При определении предельных кислот по Бертраму в образцах гидрированного дельфиньего жира (см. выше) также не удалось добиться приемлемых результатов. В последнем случае была кроме того обнаружена заметная растворимость получающихся по ходу работы оксикислот в петролейном эфире (t^0 кип. 30°—65°), вносившая, понятно, значительные погрешности в результаты анализа. Этого, однако, не наблюдалось, если окисление мыл перманганатом велось при повышенной температуре, способствующей полному разрыву молекул непредельных кислот без образования промежуточных, часто ненасыщенных оксипродуктов.

ЭР02216

Далее разгонялись в вакууме 90 г метиловых эстеров жир кислот гидрированного продукта. Результаты представлены та цей 17.

Таблица N

№№ п/п	Давлен. в м/м.	t° кип. фракц. °C	t° кип. главной массы фракц.	Выход в %%	К. омыл. эстеров	Жирные кислот		
						Вычисл. средн. мол. вес.	Иодное число	Рода во чис
1	13	179—190	186—188	8,7	208,4	255,2	50,90	40,
2	„	190—200	193—196	24,2	203,0	262,3	61,07	52,
3	„	200—215	206—209	31,1	190,3	280,9	94,96	68.
4	„	215—225	219—220	17,1	177,9	301,4	132,3	100,
5	13-6	225(13)-227(6)	—	15,8	166,7	322,6	160,7	114,
Неперегнавшийся остаток.				2,2	—	—	—	—
Потеря при перегонке . .				0,9	—	—	—	—

Из полученных фракций наибольший интерес представля фракции 4 и 5, отличающиеся высоким молекулярным весом и зн чительной непредельностью. Кислоты этих фракций в количест соответственно 9,1 и 7,8 г осаждались в 100 сс. спирта 1,5 $Pb(OAc)_2$ по Твитчелю; при промывке осадка свинцовых солей набл далось заметное растворение их в спирте, что вынудило нас не д водить промывания до конца. Общее количество соединенных фил тратов после первой и второй кристаллизации составляло приблиз тельно 500 сс.

Таким же путем были разделены жирные кислоты первой фра ции эстеров. Свойства выделенных твердых и жидких кислот даны таблице 18.

Таблица №

Фракции	Выход %%	К. о.	Мол. вес.	И. ч.	Р. и. ч.	t° пл.
1. Твердые	45,0	221,8	253,0	21,34	—	41,0°—42,7°
жидкие	55,0	216,2	259,6	76,70	—	—
4. Твердые	24,2	182,7	307,1	67,86	58,41	34,0°—41,9°
жидкие	75,8	190,9	294,0	142,9	101,2	—
5. Твердые	20,5	171,0	328,1	93,13	79,23	32,5°—40,6°
жидкие	79,5	177,4	316,3	175,7	121,9	—

Относительно высокое иодное число твердых кислот первой фракции говорит о присутствии в них изомерных непредельных кис лот с числом атомов углерода менее 18. Привлекают внимание вы сокие иодные числа 5-й фракции. В твердых кислотах несомненно

ЭР02216

ДВГНБ

исутствие производных ряда $C_nH_{2n-4}O_2$, что же касается жидких, они должны содержать заметные количества кислот с тремя двойми связями. Последнее обстоятельство является несколько неожиданным. Не растворимые в петролейном эфире бромиды из образца 9 содержат около 49 проц. брома, т. е. состоят из тетрабромидов сокомолекулярных кислот. Но в то же время небольшое количество кислот с тремя двойными связями сохраняется и в последнем разце. Отсюда может быть сделан вывод, что либо гидрирование соконенасыщенной части жира приводит к образованию некоторого количества кислот ряда $C_nH_{2n-6}O_2$, дающих жидкие растворимые гексбромиды и сохраняющихся в жирах с иодным числом 88, либо ительное нагревание жира с катализатором после приостановки оцесса, имевшее место в нашем опыте, вызвало частичное дегидрование кислот $C_nH_{2n-4}O_2$.

В. ВЫВОДЫ.

1. Скорость гидрирования резко убывает после исчезновения неизмененных высоконенасыщенных кислот.

2. Содержащиеся в слабо гидрированных жирах (t^0 пл. около 0-35°) кислоты с двумя двойными связями являются частично насыщенными «клупанодоновыми» кислотами; при бромировании их образуются тетрабромиды, заметно растворимые в петролейном эфире.

3. Гидрированные дельфиний и квасевый жиры с иодными числами соответственно 85 и 100 можно считать практически дезодорированными.

4. При гидрировании названных жиров образуются твердые высокомолекулярные кислоты с двумя двойными связями.

5. Количество летучих кислот (изовалериановая) в дельфиньем жире остается при гидрировании почти постоянным.

6. Метод Бертрама не применим к анализу частично гидрированных морских жиров.

15 ноября 1932 г.

M. P. Belopolsky and O. B. Maximoff.

HYDROGENISATION OF THE FISH AND SEA ANIMAL OILS

Summary

A special investigation of the process of getting solid edible fat from the oils of the White Dolphin (Delphinapterus leucas) and of the Japanese Sardine (Sardinella melanosticta) was conducted by our laboratory.

The procedure and the change in the physico-chemical properties of the oils are given in tables 4 and 12.

The yield of the insoluble in the ethyl-and petroleum-ether polybromides and the change of their properties are represented in tables 6, 7, 13 and 14.

ЭР02216

The massing of solid acids (Twitchell's) and the change their properties are given in tables 8 and 15.

It was found that:

1. The rapidity of hydrogenisation decreases sharply after t disappearance of the unchanged clupanodonic acids.

2. The hardened dolphin-and sardine-oils with I. V. according 85 and 100 could be considered practically deodourized.

3. Acids with two double linkages, contained in the sligh ly hardened oils (melting point about 30-35°C) are clupanodon acids partly saturated, which being brominated in the petroleu ether form tetrabromides, noticebly soluble in the petroleum ethe

4. During th eprocess of hydrogenisation of the aforesaid oils a being formed solid highly molecular acids with two double linkage

5. The quantity of volatile acids (iso-valerianic) in the do phin oil remains throughout the process of hardening almost con stant.

6. The Bertram method cannot be applied for the analyses o the partly hardened fish oils.

ГВНБ

Литература

1. J. Brown a. G. Beal, J. Am. Chem. Soc., 1282, N 5, 1923.
2. R. Mc Gregor a. G. Beal, J. Am. Chem. Soc., 3152, № 12,1926.
3. Ubbelohde u. Svanoe, Zeit. f. ang. Chem. 257, 1919.
4. E. Armstrong a. T. Hilditch, Proc. Royal Soc. 137A, 96, 1919.
5. Richardson, Knuth a. Milligan. J. Am. Chem. Soc. 80, N 1, 1925.
6. S. Ueno, J. Soc. Chem. Ind. Jap., 1235—39, 28, 1925.
7. Y. Toyama a. Tsuchiya, J. Soc. Chem. Ind. Jap. 1079, 28,1925.
8. Y. Tayama u. T. Tsuchiya, Chem. Umsch., 45, N 3, 1929.
9. Ubbelohde u. Schonfeld, Zeit. f. ang. Chem. N. 10, 1931.
10. S. Ueno, T. Yukimori a. S. Ueda, J. Soc Chem. Ind. Jap., 481, 34, 1931.
11. Г. Ф. Друккер и С. И. Гакичко, Пред. отчет о работе технол. отряда звероб. экспед. 1930. Рукопись, арх. Тирх'а.
12. A. Klein u. M. Stigol, Chem. Ztrbl. 2973, Bd. II, 1930.
13. Sunderland, Prog. reports pacif. biol. and fish. exper. st-s. N. 14. 1932.
14. Энциклопедия рыбного хозяйства, изд. Дайнихон Сунсанкай. Токио, 1925.
15. Сборник „Проблемы маргарина", 1932 г., см. статью М. Дижура.

ЭР02216

Г. Г. Кириллов

VIII. Опыты оксидирования жира японской сардины (иваси)

Добыча жира японской сардины (иваси) (Sardinella melanosticta) ближайшие годы должна достигнуть на ДВ весьма солидных разеров. По подсчетам Е. Ф. Курнаева (см. статью *ДВ рыбная промышленность как источник жиров),* уже улов иваси 1932 года 042000 ц) при рациональной обработке мог бы дать только из одих отходов около 67000 ц жира. Это обстоятельство обязывает же теперь приступить к исследованию различных методов его обаботки и получающихся продуктов, чтобы этому важнейшему жиовому объекту найти и соответствующее вполне рациональное использование в народном хозяйстве.

Настоящая работа ставит целью простейшее исследование одного з методов обработки жиров, получающего за последнее время шиокое распространение, а именно—окисления таковых (или, согласно овому обозначению, «оксизации»).

Действительно, техническое применение оксидированных (или продутых») масел и жиров, не так давно еще совершенно неизвестое, за последние годы захватывает все новые и новые области, пейдя по ряду производств от экспериментов на чисто практическую очву.

Достаточно указать, напр., на использование окси-жиров как енного компонента для смазочных масел (компаунд-масла), как пуфабриката для мыловарения, лакокрасочного и стеаринового прозводства.

С другой стороны, обращает на себя внимание почти полное отутствие в литературе химико-аналитических исследований, посвященных процессам, идущим при продувке жиров морского происхожения, и получающимся при этом продуктам окисления. О необходимости же подведения подобной теоретической основы под уже далеко ушедшую практику применения окси-жиров говорить, конечно, е приходится.

Жир иваси представляется весьма интересным объектом для подобных исследований, как содержащий значительное количество высоконенасыщенных кислот* (около 37 проц. в жирных кислотах жира : иод. ч. 176).

* См. Белопольский и Максимов.—К вопросу о хим. исследовании рыбьих жиров. «Маслобойно-жировое дело» № 10, 1931 г., а также предыдущие статьи.

ЭР02216

Работы в этой области, начатые в лаборатории химии и тех логии жиров ТИРХа с осени 1930 г., поставили задачей для нача простейшее исследование продуктов окисления жира иваси, а так зависимости между температурой продувки жира и скоростью и щих в нем процессов.

Полученный от одного из местных заводов так называем «бульонный» жир иваси был подвергнут освобождению от твердо осадка предельных глицеридов путем его вымораживания. При эт быстрое охлаждение до 0° не дало желаемых результатов, т. к. ве жир застыл в бледно-желтую однородную массу. Поэтому в дальне шем применялось медленное «ступенчатое» охлаждение жира по н большим (до 5°) температурным интервалам с отфильтрованием ка дый раз выпадавшего осадка. Таким путем был получен жир, не с державший осадка при—5° и с иодным числом = 188,0 (по Вийс который и был взят для дальнейших опытов.

Подлежавший окислению жир наливался в большую пробир (вместимостью до 400 куб. см) на ¾ высоты последней и помеща ся в жестяную баню, покрытую с боков слоем асбестита, с подобн же крышкой, имевшей отверстие для пробирки. Баня н гревалась на бензиновой горелке, причем, регулируя силу пламени расстояние последнего от дна бани, можно было легко держать t^0 пределах 10°.

Кислород для продувки брался под давлением из стального ц линдра через редукционный клапан, допускавший точную регулиро ку скорости подававшегося газа. Перед поступлением в жир к-д пр ходил через склянку Дрекселя с серной к-той и, осушенный, под вался в специальный «распылитель» («барботер»). Последний пре ставлял стеклянную трубку с рядом сужений, полученных путем н грева и легкого растягивания трубки. Нижний конец, опущенный по ти до дна пробирки с жиром, был изогнут Г-образно кверху и отт нут в носик тонким отверстием. Такое устройство заставляло г выходить из трубки мелкораздробленными цепочками пузырько почти независимо от давления к-да и степени густоты жира. Скорос поступления кислорода регулировалась в пределах 3-3,5 л в час.

«Барботер» плотно вставлялся в пробку, закупоривавшую пр бирку с жиром и снабженную, кроме того, короткой трубкой для о вода избытка газа и термометром.

Опыт продувки жира был проведен дважды: при t^0 120—130°, затем при t^0 180—200°. Были взяты пробы:

Для 1-го опыта—после 4, 8, 12, 24 и 48 часов окисления и д 2-го — только после 4, 8 и 18 часов, т. к. в дальнейшем жир засты в желатиноподобную массу, и пропуск газа, даже под давлением, пр кратился.

В том и другом опыте к жиру прибавлялся катализатор: спла ленный резинат железа в количестве 3 проц.

Полученные окси-жиры представляли собой продукты с посте пенно и параллельно-возраставшими густотой консистенции и ст пенью окрашенности. При этом цвет жиров I серии (t^0 120—130°) м нялся от исходного бледно-желтого через желтый, оранжевый

ЭР02216

оранжево-красный до непрозрачно- коричневого; консистенция же елалась все более и более густой и, достигая при 24-часовой продув- е густоты меда, после 48 час. окисления давала продукт, еще жид- ий при t^0 опыта, но при комнатной t^0 застывавший в желе- иноподобный студень. 2-я серия (t^0 180-200^0) дала ту же картину, о в резкой форме: быстрое потемнение окраски—через густо-оран- евый до буро-коричневого цвета — и столь же быстрое загустение о консистенции меда уже после 4 час. продувки. После 18-го же аса жир застыл даже при 200^0 в упругую массу, почему, как уже казывалось, пришлось опыт прекратить.

В виду отсутствия в распоряжении лаборатории вискозиметра ббелоде и невозможности применения для столь малых количеств ира вискозиметра Энглера, определить вязкость полученных окси- родуктов, к сожалению, не удалось.

Запах жира точно так же претерпевал постепенную перемену, ереходя от явно-рыбного (для исходного жира) к запаху, напоми- авшему олифу и в конечных стадиях—весьма слабому. При этом нтересно отметить, что продукты 1 серии промежуточных степеней кисления (12—24 часа), наряду с возраставшим оттенком запаха лифы, имели и своеобразный резкий запах, напоминавший таковой кролеина, в дальнейшем почти исчезавший.

Весьма характерным явилось отношение окси-жиров к различ- ым растворителям. В то время как исходный жир и окси-жир 4-ча- овой продувки (I серии) легко и без нагревания растворялись во сех обычно применяющихся растворителях (спирто-эфирная смесь : 1, эфир серный и петролейный, 4-хлористый углерод, бензол, кси- ол, хлороформ), жиры 8-часовой и особенно 12-часовой продувки серии растворялись в спирто-эфирной смеси лишь с трудом при агревании; жиры 24-часового окисления I серии, 8-часового II серии, особенно 48-часового I серии, для быстрого растворения требовали агревания даже при применении бензола и хлороформа и с большим трудом растворялись в горячем петролейном эфире.

Конечный же продукт (18 час.) окисления при 180—200^0 вообще от- казался растворяться в каком-либо из перечисленных растворителей аже при нагревании. Более или менее полного перехода его в раст- вор удалось добиться только путем продолжительного кипячения его в хлороформе (с обратным холодильником). Но и в этом случае по- лученный «раствор» даже при горячем фильтровании оставлял на фильтре студенистую массу, т. е. полного растворения данного окси- жира все же достигнуто не было.

Все образцы окси-жиров (кроме 18-часового жира II серии), нане- сенные на какую-либо поверхность, при нагревании вначале делались более текучими, несколько темнели, а затем, при повышении t^0 до 150—200^0, высыхая и постепенно меняя цвет до золотисто-коричнево- го и темно-бурого, превращались в твердую, стекловидную массу, чрез- вычайно прочно пристававшую к покрытому ею материалу (стекло, металл). Образовавшаяся пленка совершенно не царапалась ногтем, нанесенная тонким слоем на гибкую пластинку металла, хорошо вы- носила сгибание не давая трещин, и не поддавалась действию обыч-

ЭР02216

ных растворителей жира, т. е. по своим свойствам соответствовала пленкам полимеризованных или продутых растительных масел, нагретых до высыхания при высоких t^0 (250—300°).*

У полученных проб были определены: кислотность, коэф. омыления, иодное число, ацетильное число и коэфициент рефракции.

Результаты сведены в следующую таблицу:

№№ п/п	Серия опытов и число часов окисления	Кислотность	К. омыления	Иодное число (по Вийсу)	Ацет. число	n_D^{20}
1	Исходный жир . . . . I серия (120-130°)	0,39	186,5	188,0	2,51	1,4832
2	Окисление 4 ч.	4,38	193,5	177,5	10,92	1,4853
3	,, 8 ч.	4,49	201,0	167,6	13,52	1,4865
4	,, 12 ч.	4,57	206,1	156,9	20,08	1,4880
5	,, 24 ч.	4,63	215,1	128,2	24,68	1,4918
6	,, 48 ч.	5,63	232,7	88,6	48,70	1,4952
	II серия (180-200°)					
7	Окисление 4 ч.	6,09	198,2	146,6	12,84	1,4910
8	,, 8 ч.	6,66	202,4	125,0	21,88	1,4942
9	,, 18 ч.	6,49	210,6	92,2	34,28	не опред.

Примечание. Коэфициент рефракции для жира 18 ч. продувки при t^0 180-200° не мог быть определен ввиду желатино-подобной консистенции жира даже при t^0 200°.

Из приведенных данных особенно интересными являются таковые по иодному числу, коэфициенту рефракции и ацетильному числу, почему они приводятся ниже в виде графиков, значительно более наглядно иллюстрирующих протекающие в жире процессы (см. стр. 131).

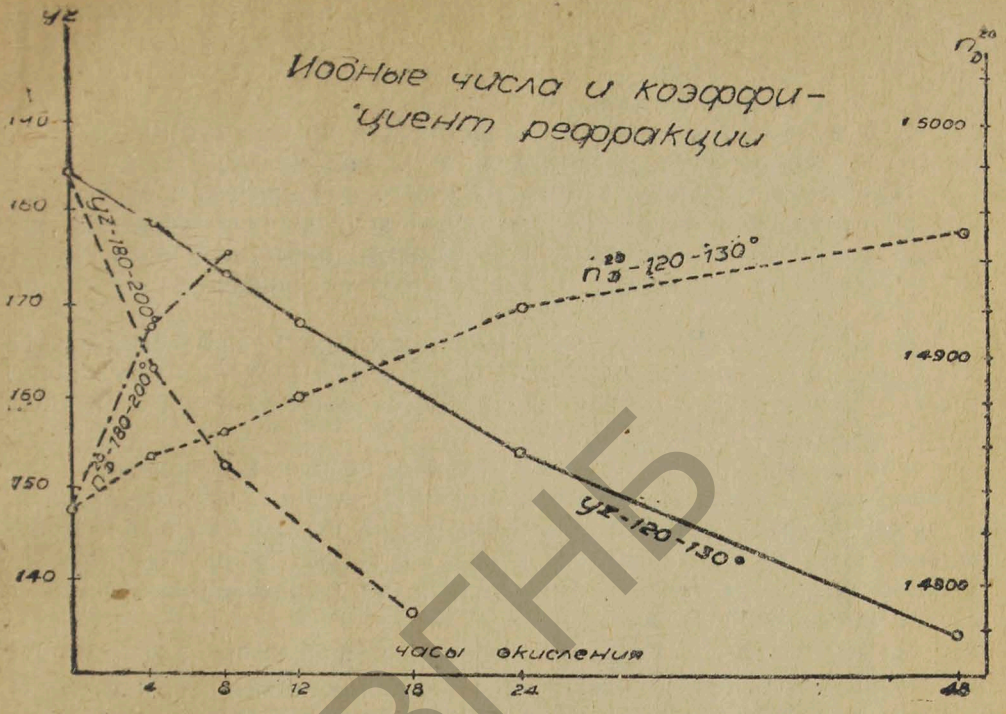
На основании данных приведенной таблицы и графиков при сопоставлении констант окси-жиров, продутых при 120-180° и при 180-200°, можно заключить следующее:

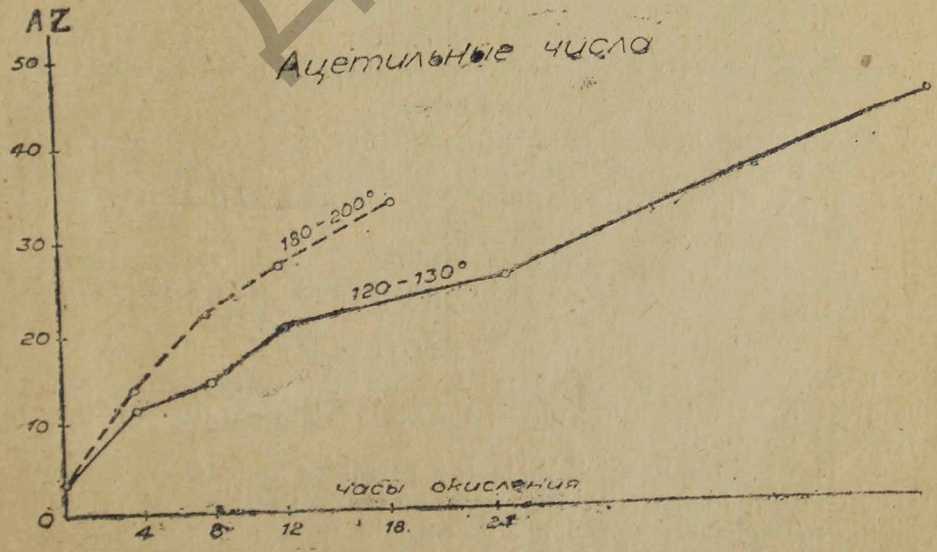
1. Более высокая t^0 вызывает и более интенсивное снижение непредельности жира, сопровождающееся, однако, и заметным повышением количества образующихся кислых продуктов по сравнению с опытом I серии.

2. Снижение иодных чисел в обоих случаях является результатом двух одновременно идущих процессов: оксизации и полимеризации. Однако при t^0 120-180° полимеризация, безусловно играет подчиненную роль, и падение иодных чисел в этом случае происходит, главным образом, за счет покрытия двойных связей кислородом.

* См. М. В. Бородулин.—Защита металлов лаками, смазками и другими органическими веществами, § 14, стр. 62, изд. 1930 г.; также Дори и Бурдин.—Химические методы уплотнения масел и применение последних в лаковой индустрии. «Лак. ж. д.», № 7, 1928 г., стр. 29—31.

ЭР02216





ДВГНБ

ЭР02216

Действительно, оба конечных продукта, при близких значениях иодных чисел (88-92), существенно разнятся по величинам ацетильных чисел (48,7—34,28), при чем окисление при t° 120-130° дает продукт с большим ацетильным числом.

3. В заключение интересно сопоставить кривые иодных чисел с таковыми коэфициента преломления (см. диаграмму).

При соответствующе взятом масштабе обе кривые представляют как бы зеркальное отражение, повторяя друг друга в обратном порядке и тем самым наглядно иллюстрируя известную зависимость между степенью окисленности жира и его коэфициентом преломления.

На основании приведенных кратких данных, можно считать, что при указанных условиях опытов t° порядка 120-130° оказалась практически более благоприятной для процесса окисления жира, нежели более высокая t° (180-200°).

При первой из них, с одной стороны, общая кислотность получавшихся продуктов все время оказывалась значительно меньшей и, с другой — самый процесс окисления можно было вести значительно дальше, получая в результате, преимущественно, продукты присоединения кислорода (см. график AZ), а не расщепления последним кислот по двойной связи.

Более полное и глубокое освещение процессов, идущих при окислении жира, будет, очевидно, возможным лишь при подробном анализе получаемых оксипродуктов и, в первую очередь — свободных кислот и оксикислот. Это и должно быть поставлено основой дальнейших исследований в данной области, одним из начальных шагов в которой является настоящая работа.

11 июня 1932 г.

G. G. Kirilloff.

ON THE OXYDATION OF THE JAPANESE SARDINE OIL.

Summary.

The aim of this paper is to investigate the process of oxidating the oil of the Japanese Sardine (Sardinella melanosticta Them. Schl.) at various temperatures. The oil was oxidized by means of dry oxygen at 120-130° and 180-200° C.

In the obtained samples the following data were determined: the A. V., S.V., I.V., Ac. V. and the n_D^{20}. Results are given in one table and two diagramms.

Conclusions:

1. The highest temperature favours the quickest decrease of unsaturation of oil, and raises the relative quantity of the forming acid products.

2. The reduction of I. V. is the result of oxidation, as well as polymerisation of oils, but the temperatures 120-130° C assign to the polymerisation process a subordinate role.

3. For the practical purpose of getting specially oxidized products the t° 120-130° C is particularly favourable.

ЭР02216

Д-В. Краевая научная БИБЛИОТЕКА

Содержание

	Стр.
Предисловие	3—6
I. Е. Ф. Курнаев.—Дальневосточная рыбная промышленность как источник жиров	7—26
II. В. И. Разумовский.—Ориентировочные соображения о цифрах годового выхода жира морских животных на Дальн. Востоке	27—31
III. М. П. Белопольский и О. Б. Максимов.—О химическом составе жиров японской сардины (иваси), сельди, трески и ластоногих	33—64
А. О химическом составе жира японской сардины	33—43
Б. О химическом составе жира приморской весенней сельди	44—48
В. Химическая характеристика дальневосточных тресковых печеночных жиров	49—57
Г. О химическом составе жиров ластоногих . .	58—64
IV. О. Б. Максимов. — О бромидах высоконенасыщенных кислот	65—79
V. М. П. Белопольский и О. Б. Максимов. — К вопросу о рациональном использовании жиров рыб и морских животных . .	81—95
VI. Е. Ф. Курнаев.— Применение рыбьих жиров для пищевых целей в жидком (натуральным) виде . . .	97—106
VII. М. П. Белопольский и О. Б. Максимов. — Гидрогенизация жиров рыб и морских животных . . .	107—128
А. Обзор литературы .	107—111

Contents

	P. p.
Preface	3—6
I. The Far Eastern fish industry as a source of oils,—by E. F. Kurnaeff	7—26
II. Preliminary considerations on the amount of the first yield of the Far Eastern sea animal oils,—by V. J. Razumovsky	27—31
III. On the chemical composition of the oils of the Japanese sardine (pilchards), herring, cod and pinnipeds, —by M. P. Belopolsky and O. B. Maximoff	33—64
A. On the chemical composition of the oils of the Japanese sardine	33—43
B. On the chemical composition of the sping herring oil	44—48
C. The chemical characteristic of the Far Eastern cod liver oil	49—57
D. On the chemical composition of the seal oils	58—64
IV. On the bromides of highly unsaturated acids,—by O. B. Maximoff	65—79
V. Rational way for utilizing the fish and sea animal oils,—by M. P. Belopolsky and O. B. Maximoff .	81—95
VI. The utilization of the natural (libuid) fish oils for food purposes,— by E. F. Kurnaeff	97—106
VII Hydrogenisation of the fish and sea animal oils,—by M. P. Belopolsky and O. B. Maximoff . . .	107—128
A. Review of the literature	107—111

ЭВГБ
ЭВ02216

	Стр.
Б. Исследование процесса гидрирования жира белого дельфина и японской сардины (иваси) .	111—127
1. Гидрирование жира белого дельфина	111—121
2. Гидрирование жира японской сардины (иваси)	121—127
В. Выводы	127
VIII. Г. Г. Кириллов. — Опыты оксидирования жира японской сардины (иваси)	129—134

	P. p.
B. Investigation of the hydrogenisation process of the white dolphin and the Japanese sardine (pilchards) oils	111—127
1. Hydrogenisation of the white dolphin oil	111—121
2. Hydrogenisation of the Japanese sardine (pilchards) oils	121—127
C. Conclusions	127
VIII. Oxidation of the Japanese sardine oil,—by G. G. Kiriloff	129—134

ДВГНБ

Редакторы: *В. Д. Болховитянов, М. П. Белопольский, Е. Ф. Курнаев.*

Техн. редактор *В. Пилюшин.* Сдано в производство 8/X-33 г., подписано к печати 1/XII-34 г.—4/III-35 г., Дальгиз, Хабаровск № 1093, крайлит № 888-А, формат бумаги 62×94¹/₁₆, объем 8,5 печ. листа, 10 авт. листов, знаков в 1 печ. листе 49392, заказ № 1407, тираж 1500 экз.,

Хабаровск, типография Дальгиза, ул. Л. Толстого, 45.

ЭР02216

ДВГНБ

ЭР02216

Ц 5307

Цена 2 р. 50 к.

ДВГНБ

ЭР02216