

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА ВИТАМИНА А

Кандидат технических наук Р. Р. Переплетчик

и Ю. С. Давыдова

Лаборатория витаминов ВНИРО

Настоящая работа имела целью установить условия получения жира с высоким содержанием витамина А*. Опыты проводились с мороженой китовой печенью по следующей технологической схеме:

- 1) вакуум-сушка печени;
- 2) экстракция жира из сушеной печени;
- 3) молекулярная дистилляция экстрагированного жира.

Удаление влаги из печени под вакуумом может стать не только подготовительной операцией для экстракции из нее жира, но также способом ее консервирования, заменяющим посол. Поэтому необходимо было проследить за изменениями содержания витамина А в печени как при вакуум-сушке ее, так и при хранении высушенного продукта.

Вакуум-сушка китовой печени

Сушка печени проводилась в вакуум-сушильном лабораторном аппарате, представляющем собой горизонтальную цилиндрическую камеру, соединенную через специальный поверхностный конденсатор, охлаждаемый ледосоленой смесью, с масляным вакуум-насосом. В конденсатор поступают и в нем конденсируются пары воды, образующиеся при сушке печени. Вакуум-сушильный шкаф обогревается путем электронагрева масла в рубашке.

Внутри сушилки расположена полочка из проволочной сетки, на которую помещают высушиваемый материал. При сушке измельченной массы (фарша) полочку заменяют железным противнем с бортиками.

В аппарат одновременно загружали от 100 до 480 г печени. Сушка проводилась при остаточном давлении в аппарате от 6 до 20 мм рт. ст. и при температуре обогрева шкафа, начиная с 30° и кончая 100°.

Сырьем во всех опытах была мороженая китовая печень, заготовленная китобойной флотилией «Слава» в рейсе 1949/50 г. Сушке подвергали кусочки печени размером от 50×30×5 до 130×70×20 мм, а также фарш. При заготовке кусочков печени определенных размеров и при измельчении печень частично размораживалась. В таком, несколько размороженном, виде материал поступал в сушку.

Каждый проводившийся опыт по вакуум-сушке печени сопровождался определением содержания витамина А и влаги в печени до и после сушки.

* В настоящей статье описывается второй этап работы по изысканию способа получения концентрата витамина А, проводимой в Лаборатории витаминов ВНИРО (см. «Труды ВНИРО», т. 20, 1952).

Определение витамина А проводилось по ГОСТ 3880-47. Колориметрирование проводилось по витаметру системы М. С. Шипалова. Результаты наших опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Изменение содержания витамина А в китовой печени при вакуум-сушке

Номера опытов	Влага (в %)		Содержание витамина А в печени (в инт. ед. на 1 г)				Расхождение в содержании витамина А до сушки и после сушки (в %)
	до сушки	после сушки	до сушки		после сушки		
			на сырое вещество	на сухое вещество	на сырое вещество	на сухое вещество	

Сушка мороженой печени (кусочки)

1	75,3	6,5	630	2550	2040	2180	-14
12	74,9	6,7	700	2790	2860	3060	+10
15	74,3	5,8	770	3000	2480	2530	-12
16	78,6	6,1	420	1960	1890	2010	+2
19	72,9	9,3	1010	3730	3450	3820	+2
20	73,9	9,0	1100	4210	3200	3520	-16
25	73,2	19,9	550	2090	1570	1960	-6

Сушка мороженой печени (фарш)

9	70,0	7,6	550	1830	1390	1500	-18
13	69,3	4,7	510	1660	1630	1760	+6
14	70,8	8,1	620	2120	1600	1740	-18
22	71,7	14,6	600	2120	1530	1790	-16
23	72,5	15,1	700	2550	1710	2010	-21
24	72,4	20,4	740	2630	1740	2180	-18
26	68,4	20,1	460	1460	1030	1330	-9
27	72,8	15,5	860	2940	1830	2220	-24
30	71,3	11,6	620	2160	2530	2920	+26
31	71,2	13,8	790	2740	2130	2470	-9
34	71,4	10,2	360	1260	930	1090	-13
33	71,1	13,5	390	1350	930	1130	-16

Потеря витамина А при вакуум-сушке печени кита, по нашим данным (табл. 1), составляет в среднем 15% к первоначальному содержанию витамина в печени. При сушке кусочков печени выход сухого продукта в наших опытах составляет в среднем 26% к весу сырой печени (влажность сухого продукта приблизительно 10%); при сушке фарша из печени выход сухого продукта в среднем 35% (влажность сухого продукта 15%).

Зависимость изменения витамина А от режима сушки печени показана в табл. 2.

Наименьшая потеря витамина А, как видно из данных табл. 2, происходит при температуре обогрева от 60 до 80° (60° в начале сушки, 80° в конце сушки) и остаточном давлении от 20 до 10 мм рт. ст.

При сушке фарша из печени в начале процесса происходит интенсивное испарение влаги и, в связи с этим, масса фарша сильно вспучи-

Потери витамина А при различных режимах вакуум-сушки китовой печени

Остаточное давление в сушилке (в мм рт. ст.)	Температура обогрева (в °С)	Продолжительность сушки (в часах)	Потеря витамина А при сушке (в %)	Примечание
11—7	30—80	6	18	Среднее из 4 опытов
12—8	40—80	6	15	
10—8	50—90	4	23	
20—10	60—80	5	10	
10—7	60—100	3,5	14	Среднее из 3 опытов
10—6	70—90	3,5	24	

вается, на поверхности ее образуется корочка, задерживающая испарение влаги при дальнейшей сушке. Чтобы избежать этого, необходимо:

1) создавать вакуум в аппарате постепенно, не превышая остаточного давления в начале сушки 60—50 мм рт. ст.;

2) при сушке измельченной массы в вакуум-аппарате перемешивать ее.

В нашем распоряжении, к сожалению, не было вакуум-сушильного аппарата непрерывного действия, поэтому при сушке фарша из печени мы вынуждены были периодически открывать сушильную камеру и перемешивать высушиваемую массу. В связи с этим не исключена возможность того, что при наличии вакуум-сушильного аппарата непрерывного действия мы могли бы получить значительно лучшие показатели.

Сохранность витамина А в печени, высушенной под вакуумом

Весьма важным является вопрос о сохранности витамина А в высушенной под вакуумом печени. Для выяснения этого вопроса мы заложили на хранение высушенную печень кита, полученную в результате проведения опытов № 18—32.

Средние данные режима, при котором проводилась сушка указанной печени, следующие: остаточное давление в сушилке 10 мм рт. ст., температура обогрева от 50 до 90°, продолжительность сушки 4,5 часа.

Хранилась печень в темноте при температуре +9 — +12°, насыпанная в открытые ящики, причем материал, полученный от каждого опыта, хранился отдельно.

Результаты проведенных опытов показали, что в течение первых пяти суток хранения витамин А, содержащийся в печени, практически сохраняется полностью. В течение последующих пяти суток хранения происходит интенсивное разрушение витамина А, достигающее в среднем 63%. При дальнейшем хранении печени разрушение витамина А протекает менее интенсивно. К концу 70 суток от начала хранения количество разрушившегося витамина достигло 87% от первоначального его содержания в печени (рис. 1).

Мы считаем, на основании полученных нами данных, что вакуум-сушку печени нельзя использовать как метод для заготовки последней. В качестве же одной из операций (обезвоживание печени перед экстракцией) при получении концентрата витамина А из китовой печени вакуум-сушку использовать целесообразно.

В. Н. Букин в своих работах [1, 2] указывает на связь витамина А с белком, причем отмечает, что связь эта довольно рыхлая, типа ассо-

циативной или адсорбционной, не прочной химической связи и что при ферментативном или слабощелочном гидролизе, а также при подсушивании печени безводным сернокислым натрием происходит нарушение этой связи. Возможно, что вакуум-сушка печени также нарушает связь витамина А с белком. Ввиду того, что основным принципом рациональ-

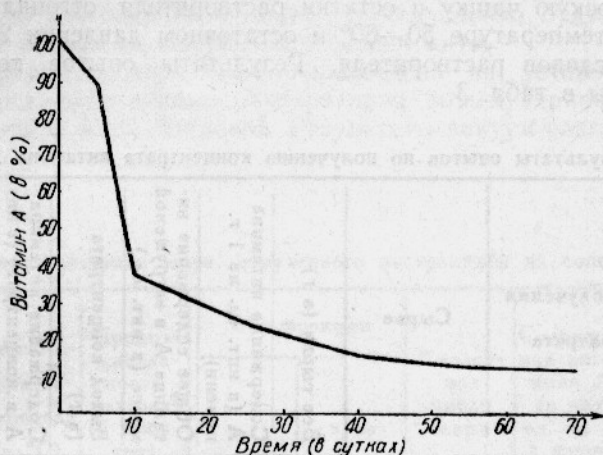


Рис. 1. Изменение содержания витамина А (в %) в высушенной под вакуумом печени кита, хранившейся в темноте при температуре 9–12°.

ной технологии должно быть предварительное расщепление связи витамина А с белком, без чего невозможно получить хорошего выхода витамина А, вакуум-сушка, как одна из операций при получении концентрата витамина А, должна найти применение.

К сожалению, мы не могли проследить за изменением витаминной активности высушенной под вакуумом печени при хранении в условиях, способствующих лучшему сохранению продуктов: в герметичной таре, в инертном газе, в виде брикетов и др. Разрешение этого вопроса должно стать предметом дальнейших исследований.

Экстракция жира из сушеной печени

Экстракция жира производилась из высушенной под вакуумом свежемороженой китовой печени. Высушенная печень поступала на экстракцию в виде кусочков размером, примерно, $7 \times 7 \times 3$ мм и в виде муки. Среднее содержание влаги в сушеной печени, поступающей на экстракцию, 10%, среднее содержание жира 15%. Экстракция производилась в основном дихлорэтаном и только в одном опыте (для сравнения) — трихлорэтиленом.

Экстракция производилась в некоторых опытах при комнатной температуре, в других — при подогреве до 50–60° (подогревался дихлорэтан). Экстракция осуществлялась в колонке, представляющей собой ряд делительных воронок, расположенных на штативе в вертикальном положении одна над другой, по типу батареи экстракторов. Дихлорэтан подавался в верхнюю воронку (первый экстрактор) и затем по мере извлечения жира поступал в следующие воронки, заполненные печенью.

Следующий цикл экстракции проводился с новой порцией дихлорэтана. Экстракция продолжалась до отрицательной реакции на содержание витамина А в последней порции дихлорэтана.

В среднем продолжительность экстракции без подогрева равнялась 35 часам, с подогревом — 10 часам. Расход дихлорэтана составлял в среднем 600% к весу экстрагируемой печени.

Полученная в процессе экстракции мисцелла отфильтровывалась. Растворитель из мисцеллы отгонялся под вакуумом (остаточное давление в начале отгона 140—130 мм рт. ст., в конце отгона 40 мм рт. ст.). После отгона основной массы растворителя жир переносили количественно в плоскую чашку и остатки растворителя отгоняли в вакуум-сушилке при температуре 50—60° и остаточном давлении 20 мм рт. ст. до удаления следов растворителя. Результаты опытов по экстракции жира показаны в табл. 3.

Таблица 3
Результаты опытов по получению концентрата витамина А

Номера опытов	Способ получения концентрата	Сырье	Вес сырья (в г)	Содержание витамина А (в инт. ед. на 1 г. печени)	Общее содержание витамина А в загруженной массе (в инт. ед.)	Выход концентрата (в г)	Содержание витамина А в концентрате (в инт. ед. на 1 г концентрата)	Общее содержание витамина А в концентрате (в инт. ед.)	Выход витамина (в %)
5	Холодная экстракция жира из печени	Сушеная печень кита (фарш)	122	340	41480	17,8	1120	19940	48
7	Холодная экстракция жира из печени	То же	163	1280	208640	19,1	9200	175720	84
13	Горячая экстракция жира из печени	То же	107	2600	278200	21,9	8210	179800	65
6	Холодная экстракция жира из печени	Сушеная печень кита (мука)	319	860	274400	62,0	3300	204800	75
31	Горячая экстракция жира из печени дихлорэтаном	То же	250	470	117500	26,0	3920	101920	87
32	Горячая экстракция жира из печени трихлорэтаном	То же	250	290	72500	29,8	1700	50660	70

Проведенные нами опыты показали, что экстракцию жира следует проводить из сушеной китовой печени, измельченной предварительно до частиц размером, примерно, 1 мм в диаметре. Растворитель перед экстракцией должен быть нагрет до температуры приблизительно 60°. При соблюдении указанных условий выход витамина А равен в среднем 80%.

Полученный в результате экстракции жир имеет темный цвет и довольно большую вязкость; кислотное число его достигает 95.

Молекулярная дистилляция экстрагированного жира

В целях получения высокоактивного концентрата витамина А с хорошими органолептическими свойствами, мы решили подвергнуть

жир, полученный экстракцией из соленой печени кита, молекулярной дистилляции, так как в то время у нас не было достаточного количества сушеной, а также мороженой печени кита. Следует подчеркнуть, что жир, полученный экстракцией из соленой печени кита, по своему качеству (вязкость, цвет, кислотное число) значительно хуже жира, полученного из свежей печени кита, высушенной под вакуумом. Поэтому мы заранее сделали предположение, что если получатся удовлетворительные результаты по разгонке этого жира, то безусловно будут хорошие результаты и с жиром из высушенной печени кита.

Вакуум-разгонка жира была произведена на установке Витаминного института работниками Лаборатории молекулярной дистилляции тт. М. И. Коган и А. Х. Азаровой. Результаты вакуум-разгонки показаны в табл. 4.

Таблица 4

Результаты вакуум-разгонки жира, полученного экстракцией из соленой печени кита.

Номера фракций	Температура испарителя (в °C)	Продолжительность разгонки (в минутах)	Вес фракции		Кислотное число жира	Содержание витамина А (в инт. ед. на 1 г жира)	Общее содержание витамина А (в инт. ед.)	Выход витамина (в %)
			в г	в %				
Исходный жир	—	—	145	100	64	67370	9768650	100
1	110	13	9,39	6,5	193	5250	49300	0,5
2	120	14	11,13	7,7	188	5850	65110	0,7
3	130—150	34	16,45	11,3	144	24000	394800	4,0
5	160	92	12,53	8,6	61	178300	2234100	22,9
6	170	10	1,69	1,2	30	208330	352080	3,6
7	180	14	1,92	1,3	24	248890	477870	4,9
8	190	10	1,93	1,3	27	196080	378430	3,9
9	200	70	1,12	0,8	31	135420	151670	1,7
12 (остаток)	—	—	52,12	36,0	14	74640	3890240	39,8
Легко летучая фракция	—	—	2,2	1,5	32	—	—	—
Итого	—	—	110,5	76,2	—	—	7993600	82
Потери	—	—	34,5	23,8	—	—	1775050	18

Разгонка производилась при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. Перед началом вакуум-разгонки производилась дегазация разгоняемого жира в той же установке, в которой велась разгонка. Первая дегазация продолжалась 1 час 22 минуты, вторая — 13 минут. При температуре 110° началась дистилляция.

Первые три фракции были бедны витамином А (5250—2400 инт. ед. на 1 г); кислотное число их оказалось высоким (144—193 мг КОН на 1 г). В последующих четырех фракциях содержалось большое количество витамина А (178 300—248 890 инт. ед. на 1 г), кислотное число было значительно меньше (61—24 мг КОН на 1 г).

Таким образом, при вакуум-разгонке жира из печени кита можно получить фракции, богатые витамином А с сравнительно невысоким кислотным числом. Эти фракции почти не имеют постороннего неприятного запаха.

Опыт по разгонке китового жира нельзя считать вполне удачным, так как при проведении его в лабораторной стеклянной аппаратуре встретилось большое затруднение: по мере дистилляции исходный жир становился все более и более вязким, вследствие чего насос, подающий жир на дистилляцию, по достижении температуры испарителя 200°, совершенно перестал нагнетать жир. Подогревать же жир, подлежащий дистилляции, было опасно, так как стеклянная аппаратура могла не выдержать нагревания. Вследствие этого вакуум-разгонка была прекращена при температуре 200°. Опыт по вакуум-разгонке не был доведен до конца, и поэтому значительное количество витамина (40%) осталось неотогнанным.

Значительные потери жира и витамина А объясняются тем, что вследствие большой вязкости жир после окончания работы в большом количестве задержался на аппаратуре. Можно надеяться, что при проведении молекулярной дистилляции китового печеночного жира на промышленной установке (металлической) или даже на лабораторной установке, но при предварительном смешивании китового жира с каким-либо другим, менее вязким жиром, не содержащим витамина А, результаты получатся лучше. Поэтому мы считаем возможным применение молекулярной дистилляции для жира, полученного экстракцией из сушеной китовой печени.

При введении молекулярной дистилляции, технологическая схема получения концентрата витамина А из свежей китовой печени, будет состоять из следующих операций:

Измельчение печени



Вакуум-сушка печени



Измельчение сушеной печени



Экстракция жира дихлорэтаном



Фильтрация мисцеллы



Отгон растворителя под вакуумом



Удаление следов влаги и растворителя из жира



Молекулярная дистилляция витамина А из жира

Сохранность концентрата витамина А

Весьма важным является вопрос сохранности витамина в жире, получаемом путем экстракции из сушеной печени описанным выше способом. Нами были поставлены на хранение несколько образцов таких жиров. Образцы хранились в темноте при температуре -2° в скляночках коричневого стекла с завинчивающимися крышками (не герметичных). Результаты проведенных опытов по хранению (рис. 2) показали, что при указанных выше условиях витамин А в жире, полученном экстракцией из сушеной печени кита, хорошо сохраняется.

Через 170 суток от начала хранения содержание витамина А в жире (среднее из нескольких опытов) составляло 89% от первоначального его содержания. Таким образом, можно считать, что содержание

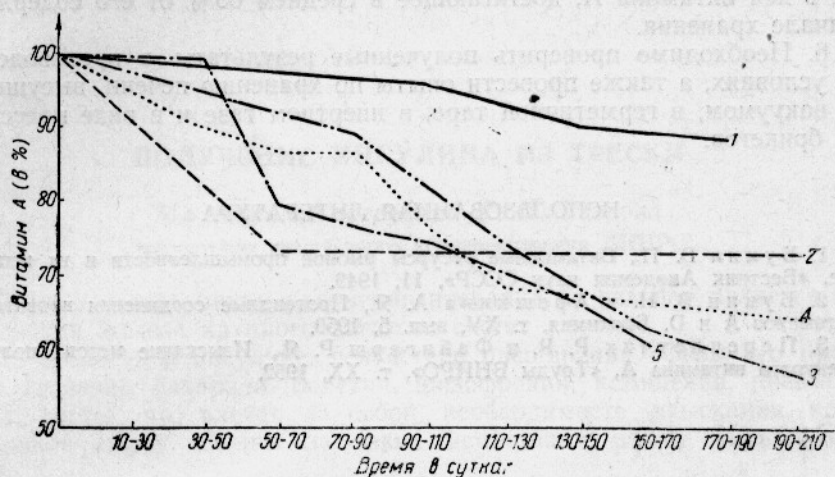


Рис. 2. Изменение содержания витамина А (в %) во время хранения концентратов в темноте при температуре -2° :

1 — жир, полученный экстракцией из сушеной печени кита; 2 — жир, полученный экстракцией из соленой печени кита; 3 — жир, полученный экстракцией из мороженной печени; 4 — жир, полученный холодной экстракцией из гидролизата печени кита; 5 — жир, полученный горячей экстракцией из гидролизата печени кита.

витамина А в жире, полученном экстракцией из сушеной печени кита, при хранении в течение 6 месяцев практически не изменяется (потеря составляет 10%).

В ы в о д ы

1. Экстракция жира из высушенной под вакуумом свежей или мороженной печени кита является простым, обеспечивающим хорошие результаты, способом получения концентрата витамина А.

Выход витамина при этом способе, по нашим данным, равен в среднем 80% от первоначального содержания его в печени.

2. Витамин А в жире, полученном способом экстракции из высушенной под вакуумом китовой печени, хорошо сохраняется.

При хранении указанного жира в течение 6 месяцев в темноте при температуре -2° в негерметичной таре содержание витамина А в нем составляет 90% от первоначального.

3. Печень, после экстракции из нее жира, содержащая в себе белок, а также, повидимому, витамины комплекса В, D и А, может быть использована в качестве кормов для скота.

4. В наших опытах при вакуум-сушке свежей или мороженной китовой печени отмечена потеря витамина А, составляющая 10—15% от первоначального его содержания в печени.

5. На основании результатов наших лабораторных опытов, нельзя рекомендовать вакуум-сушку как способ заготовки китовой печени для дальнейшего ее использования, так как при хранении высушенной под вакуумом печени в течение 10 дней происходит разрушение содержащегося в ней витамина А, достигающее в среднем 63% от его содержания в начале хранения.

6. Необходимо проверить полученные результаты в производственных условиях, а также провести опыты по хранению печени, высушенной под вакуумом, в герметичной таре, в инертном газе и в виде прессованных брикетов.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Букин В. Н., Витаминные ресурсы рыбной промышленности и их использование, «Вестник Академии наук СССР», 11, 1949.
2. Букин В. Н. и Арешкина А. Я., Протеидные соединения провитаминов и витаминов А и D. Биохимия, т. XV, вып. 5, 1950.
3. Переплетчик Р. Р. и Файнгерш Р. Я., Изыскание метода получения концентрата витамина А, «Труды ВНИРО», т. XX, 1952.