

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА ВИТАМИНА А МОЛЕКУЛЯРНО-ДИСТИЛЛЯЦИОННЫМ СПОСОБОМ

Кандидаты техн. наук Ю. С. ДАВЫДОВА, Л. Л. ЛАГУНОВ и инженер-технолог
С. И. МАКСИМОВ

(Лаборатория новой технологии ВНИРО и витаминный цех Мосрыбкомбината)

Наиболее совершенным способом получения концентратов витамина А с содержанием последнего свыше 100 000 инт. ед. в 1 г является способ молекулярной дистилляции. Сущность этого способа состоит в том, что содержащий витамин А рыбий или китовый жир подвергается перегонке под высоким вакуумом, причем оторвавшиеся от испаряющей поверхности молекулы витамина достигают конденсирующей поверхности, не сталкиваясь на пути между собой.

Возможность свободного движения молекул витамина по прямой от испаряющей к конденсирующей поверхности обеспечивается при следующих условиях:

- 1) остаточное давление в системе должно быть в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.;
- 2) температура испаряющей поверхности, то есть перегоняемого жира, должна быть от 120 до 280°;
- 3) расстояние между испаряющей и конденсирующей поверхностями должно быть меньше средней длины свободного пробега при указанном давлении и температуре.

Изучением молекулярной дистилляции рыбьего жира в Советском Союзе впервые в 1939—1940 гг. занимался С. Б. Ольхин [4]. Позднее исследования проводились М. И. Коганом [1, 2] и М. С. Шипаловым [5].

Вначале исследования проводились на лабораторных установках типа «падающей пленки». Затем в 1946—1950 гг. М. С. Шипаловым была сконструирована молекулярно-дистилляционная установка центрифужного типа, на основе которой в 1952 г. была смонтирована соответствующая производственная установка (рис. 1). Примерно в это же время под руководством М. С. Шипалова была изготовлена в мастерских Академии наук СССР и смонтирована на Мосрыбкомбинате опытная промышленная однороторная дистилляционная установка центрифужного типа, существенно отличающаяся по своей конструкции от установленной на Московском витаминном заводе (рис. 2). Одновременно на Мосрыбкомбинате был начат также монтаж нового типа батарейной молекулярно-дистилляционной установки, сконструированной и изготовленной Научно-исследовательским институтом химического машиностроения (рис. 3).

Оборудованные на Мосрыбкомбинате молекулярно-дистилляционные установки подвергались испытаниям с участием авторов настоящей работы.

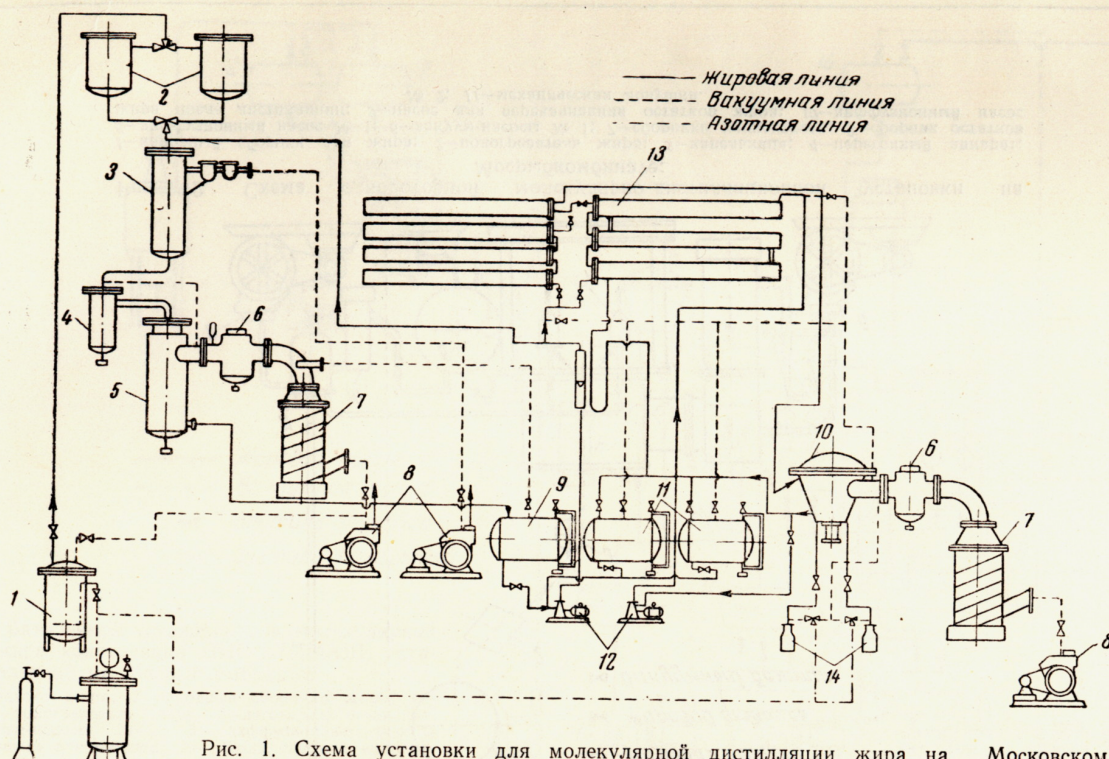


Рис. 1. Схема установки для молекулярной дистилляции жира на Московском витаминном заводе:

1—бак для жира; 2—мерники для жира; 3—фордегазатор с ловушкой; 4—подогреватель жира; 5—дегазатор; 6—ловушка для летучих фракций жира; 7—диффузионные насосы ММ-1000; 8—вакуум-насосы ВН-1; 9—сборник дегазированного жира; 10—перегонный аппарат; 11—сборники остатков жира после дистилляции; 12—насосы для перекачивания жира; 13—теплообменник; 14—сборники концентрата.

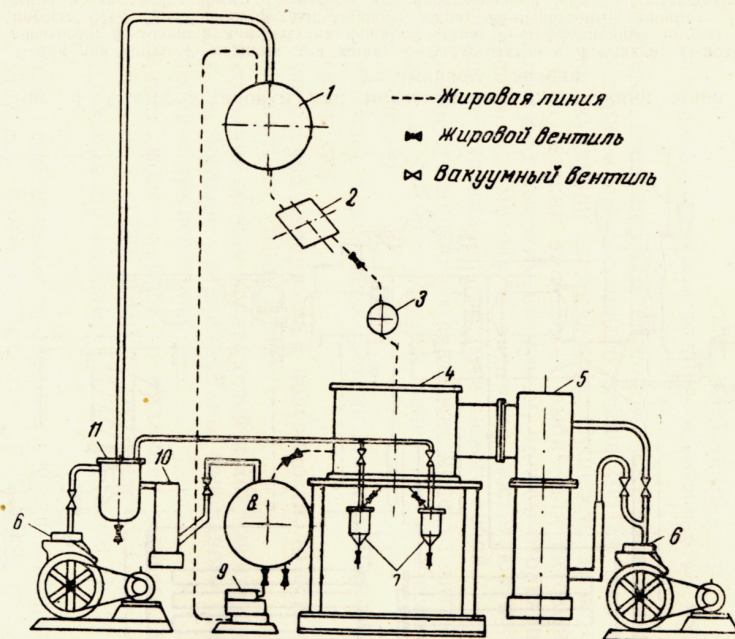


Рис. 2. Схема однороторной молекулярно-дистилляционной установки на Мосрыбкомбинате:

1—напорный сборник для жира; 2—подогреватель жира; 3—капельница; 4—перегонный аппарат; 5—диффузионный насос № 1; 6—вакуум-насосы № 1; 7—сборники концентрата; 8—сборник остатков жира после дистилляции; 9—насос для перекачивания остатков жира; 10—диффузионный насос № 2; 11—механическая ловушка.

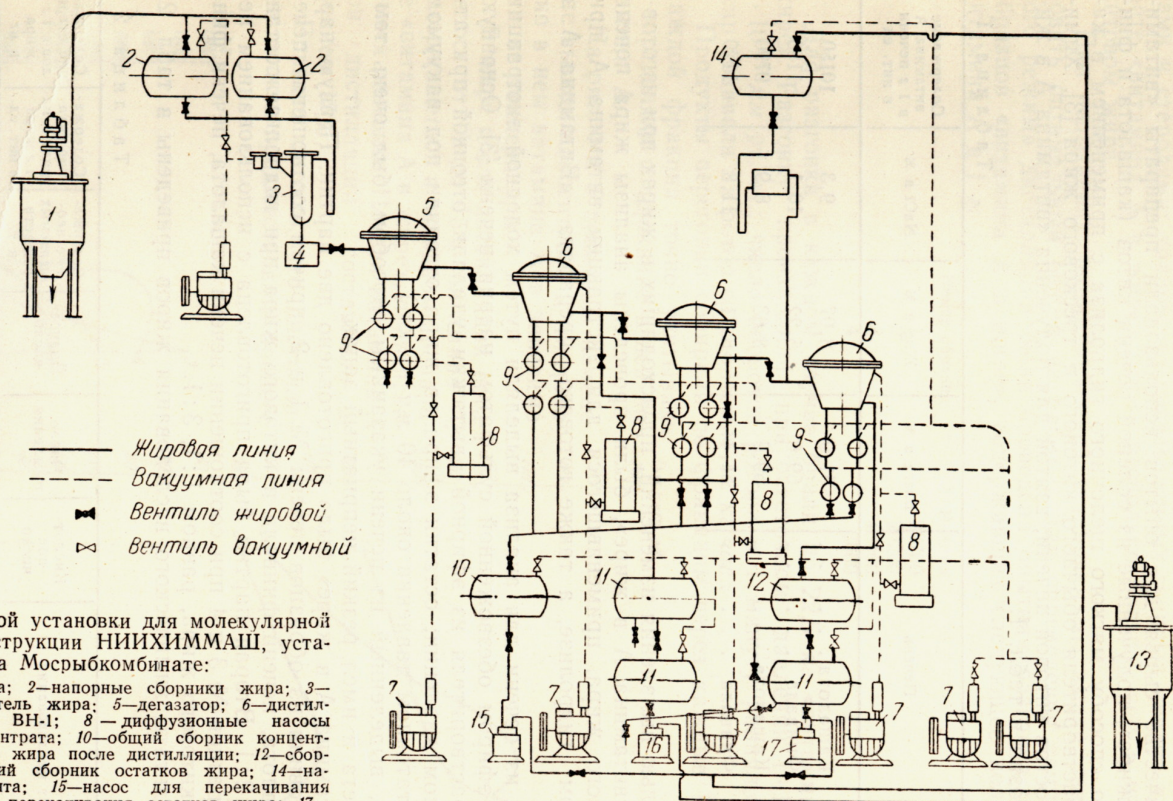


Рис. 3. Схема батарейной установки для молекулярной дистилляции жира конструкции НИИХИММАШ, установленной на Мосрыбкомбинате:

1—бак для исходного жира; 2—напорные сборники жира; 3—фобдегазатор; 4—подогреватель жира; 5—дегазатор; 6—дистилляторы; 7—вакуум-насосы ВН-1; 8—диффузионные насосы ММ-1000; 9—сборники концентрата; 10—общий сборник концентрата; 11—сборники остатков жира после дистилляции; 12—сборник редистиллята; 13—общий сборник остатков жира; 14—напорный сборник редистиллята; 15—насос для перекачивания концентрата; 16—насос для перекачивания остатков жира; 17—насос для перекачивания редистиллята. Линии водяного и фреоновое охлаждения на схеме не показаны.

ИСПЫТАНИЕ ОДНОРОТОРНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИОННОЙ УСТАНОВКИ НА МОСРЫБКОМБИНАТЕ

В качестве сырья для опытов использовали препараты «витамина А в жире», полученные из соленой печени китов (кашалота и финвала) по способу мягкого щелочного гидролиза с применением в качестве растворителя обычного китового и трескового жира [3]. Химический состав китовой печени, взятой для получения «витамина А в жире», показан в табл. 1.

Таблица 1

Номер образца	Печень	Влага в %	Жир в %	NaCl в %	Содержание витамина А в 1 г печени в инт. ед.
1	Кашалота	61,0	8,07	9,3	10150
2	Финвала	69,0	5,22	10,1	1180
3	Кашалота	59,6	8,63	8,9	9790
4	Финвала	64,4	6,71	11,8	1120

С целью выявления изменений, происходящих в жирах при изготовлении «витамина А в жире», были проведены анализы жира печени и китового жира, применявшегося для экстракции витамина А при щелочном гидролизе, а также готового препарата «Витамина А в жире».

Жир из печени для анализа выделяли путем холодной экстракции серным эфиром обезвоженной сульфатом натрия печени [3]. Основную массу растворителя из эфирной вытяжки удаляли отгонкой при атмосферном давлении; остатки эфира из жира отгоняли под вакуумом (при остаточном давлении около 40 мм рт. ст.).

Жир, выделенный из печени указанным способом, был очень темного цвета и имел резкий неприятный запах.

«Витамина А в жире» было приготовлено две партии. Первую партию готовили из образцов печени № 1 и 2, причем соотношение печени кашалота, печени финвала и китового жира при гидролизе составляло 1:2:1. Вторая партия была приготовлена с использованием печени образцов № 3 и 4 при соотношении печени кашалота, печени финвала и китового жира, равном 1:1, 3:1.

Результаты химического исследования жиров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Объект исследования	Кислотное число	Число омыления	Йодное число	Содержание неомыляемых веществ в %	Содержание витамина А на 1 г жира в инт. ед.	Содержание стеролов в 1 г жира в мг
Жир печени кашалота ¹ .	49,71	140	126	21,37	87160	—
„ „ финвала ¹ . .	114,0	170	136	11,5	18210	65,2
Китовый жир ¹	1,60	—	118	1,49	30	—
„Витамин А в жире“ (1-я партия)	0,62	—	120	3,71	12980	—
„Витамин А в жире“ (2-я партия)	0,58	—	134	3,87	8500	9,43

¹ Жир использовался для получения 1-й партии «витамина А в жире».

Из данных табл. 2 видно, что в результате гидролиза печени китовый жир обогащается как витамином А, так и неомыляемыми веществами и стеролами; количество ненасыщенных жирных кислот в препарате «витамина А в жире» также несколько больше, чем в исходном китовом жире.

При испытаниях дистилляционной установки мы имели цель установить оптимальный режим ее работы. Для определения температурного режима дистилляции была проведена опытная разгонка четырех образцов «витамина А в жире», содержавших следующее количество витамина А в 1 г:

Номер образца	Инт. ед.
1	22700
2	20200
3	18100
4	3600

Для разгонки в каждом случае брали по 22,5 кг «витамина А в жире». Разгонку производили при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.; число оборотов ротора в 1 минуту равнялось 750, жир подавали на ротор со скоростью 12 кг/час.

Продукты перегонки собирали по фракциям через каждые 10° . Вес каждой фракции точно учитывали и определяли содержание в ней витамина А.

На рис. 4 и 5 показаны изменение выхода концентрата и содержание в нем витамина А в зависимости от температуры.

В жире после дистилляции оставалось от 11 до 15% витамина А, содержащегося в исходном препарате «витамина А в жире», подвергнувшись разгонке. Потеря витамина А при дистилляции составляла в среднем 15%.

Принято считать, что дистилляции должен предшествовать процесс

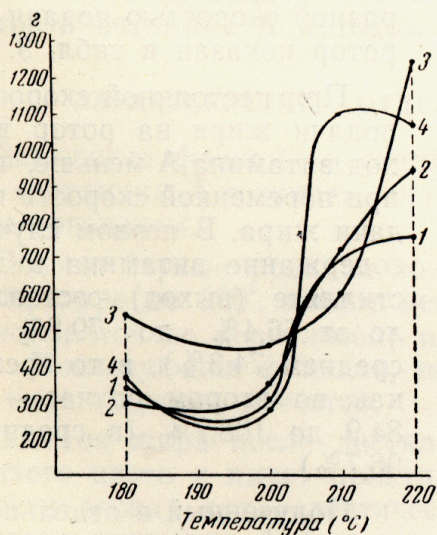


Рис. 4. Выход концентрата витамина (в г) при разгонке жира с различным содержанием витамина А: 1—22700 инт. ед. в 1 г; 2—20200 инт. ед. в 1 г; 3—18100 инт. ед. в 1 г; 4—3600 инт. ед. в 1 г.

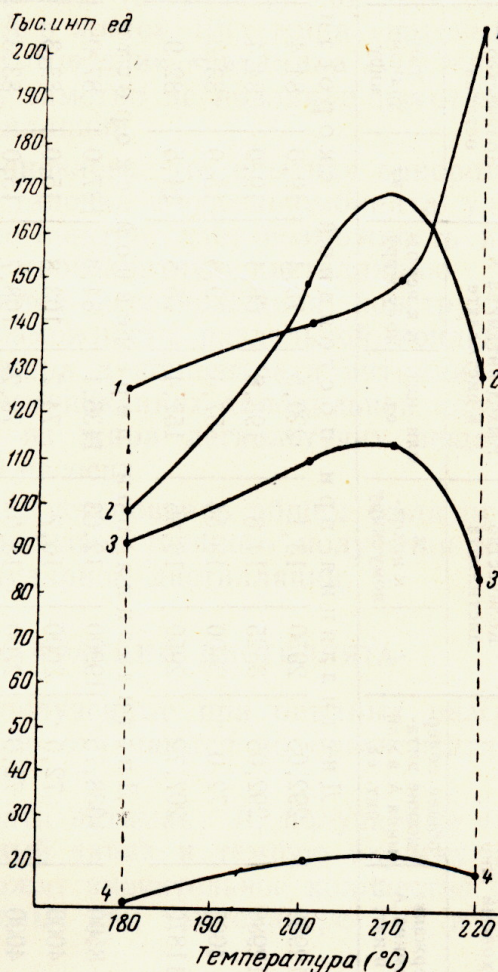


Рис. 5. Содержание витамина А (тыс. инт. ед. в 1 г): в фракциях концентрата, отогнанных при различной температуре:

1—опыт разгонки жира с содержанием витамина А—22700 инт. ед. в 1 г; 2—опыт разгонки жира с содержанием витамина А 20200 инт. ед. в 1 г; 3—опыт разгонки жира с содержанием витамина А 18100 инт. ед. в 1 г; 4—опыт разгонки жира с содержанием витамина А 3600 инт. ед. в 1 г.

Таблица 3

Номер опыта	Исходный жир			Количество дистиллята		Выход витамина А в дистилляте		Количество остатка		Содержание витамина А в остатке		Потеря жира		Потеря (-) и увеличение (+) витамина А	
	количество в кг	содержание витамина А в 1 г в инт. ед.	общее содержание витамина А в млн. инт. ед.	г	% к исходному жиру	млн. инт. ед.	% к исходному жиру	кг	% к исходному жиру	млн. инт. ед.	% к исходному жиру	г	% к исходному жиру	млн. инт. ед.	% к исходному жиру
Дистилляция при постоянной скорости подачи жира															
1	22,5	12980	292,05	2950	13,1	220,5	75,4	19,0	84,4	96,14	32,9	550	2,5	+24,6	+8,3
2	22,5	12980	292,05	3325	14,8	193,8	66,4	19,0	84,4	90,44	30,9	175	0,8	- 7,8	-2,7
3	18,0	4000	72,0	2800	15,54	57,4	79,8	15,0	83,3	10,95	15,21	200	1,1	- 3,6	-5,0
4	17,5	11870	207,72	2950	16,86	157,4	75,8	14,5	82,9	55,10	26,53	50	0,3	+ 4,7	+2,3
Дистилляция при переменной скорости подачи жира															
5	157,5	8500	1338,75	19900	12,63	1136,1	84,8	137,0	87,0	323,32	24,89	600	0,4	+120,7	+ 9,0
6	18,0	4000	72,0	2000	16,7	74,7	103,8	15,0	83,3	4,5	6,2	—	—	+ 7,2	+10,0
7	18,0	4000	72,0	2700	15,0	78,2	108,7	15,0	83,3	5,55	7,7	300	1,7	+ 11,8	+16,4
8	18,0	4000	72,0	2600	14,45	64,4	89,5	15,0	83,3	7,5	10,42	400	2,2	- 0,1	- 0,1

Примечание. Для опытов № 1, 2, 4 и 5 были взяты препараты витамина А в китовом жире; для опытов 3, 6, 7 и 8 — в тресковом жире

дегазации подвергаемого разгонке жира для удаления растворенных в нем газов, чтобы в дальнейшем во время дистилляции в аппарате сохранялся высокий вакуум. Однако при разгонке «витамина А в жире» сразу после его приготовления, завершающегося вакуумной сушкой, дегазация оказалась излишней. Упразднение операций дегазации жира при разгонке на дистилляционной установке позволяет сократить длительность ее на 30—40%.

Для выяснения влияния скорости подачи жира на ротор дистилляционной установки на ход процесса дистилляции была проведена разгонка нескольких образцов «витамина А в жире» при постоянной и переменной скорости подачи жира. В первом случае скорость подачи жира на ротор составляла на всем протяжении процесса 12 кг/час. Во втором случае скорость подачи жира при температуре 180° составляла 8 кг/час, при температуре 210°—12 кг/час и при температуре 220°—15 кг/час. Выход витамина А при дистилляции жира с разной скоростью подачи на ротор показан в табл. 3.

При постоянной скорости подачи жира на ротор выход витамина А меньше, чем при переменной скорости подачи жира. В первом случае содержание витамина в дистилляте (выход) составляло от 66,4% до 79,8% (в среднем 74,3%), в то время как во втором случае — от 84,9 до 108,7% (в среднем 96,7%).

Полученный в отдельных опытах выход витамина А свыше 100% не является случайным. Такой высокий выход витамина А наблюдался нами ранее при опыт-

ных разгонках «витамина А в жире» на молекулярно-дистилляционной установке Первого московского витаминного завода (рис. 1), а также при работе на батарейной молекулярно-дистилляционной установке Мосрыбкомбината (рис. 3). Аналогичное явление описывается и в работе Иамакава, изучавшего молекулярную дистилляцию жира китовой печени [6].

Получение выхода витамина А свыше 100% объясняется присутствием в разгоняемом жире китола, который очень слабо реагирует с треххлористой сурьмой [7], но в процессе дистилляции расщепляется на две молекулы витамина А, что способствует повышению содержания витамина в дистилляте [8]. Количество витамина А, остающегося в остатке жира после дистилляции, в случае подачи жира на ротор с постоянной скоростью колебалось от 15,2 до 32,3% (в среднем 26,4%), а в случае подачи жира с переменной скоростью было гораздо меньше от 6,2 до 24,9% (в среднем 12,3%). Потери витамина А в обоих случаях практически не наблюдались.

Выход дистиллята, то есть концентрата витамина А, составил от 13 до 17% (в среднем 14,7%) к весу исходного жира. Витаминная активность концентратов в опытах с постоянной скоростью подачи жира оказалась в 4,5—5,8 (в среднем 5,0) раз больше, а в опытах с переменной скоростью подачи жира — в 6,2—7,2 (в среднем 6,6) раза больше активности исходного «витамина А в жире». Вид жира (китовый и тресковый), применявшегося для приготовления «витамина А в жире», а также содержание в нем витамина заметно не повлияли на относительный выход витамина А при дистилляции.

В результате испытания было установлено, что опытная однороторная молекулярно-дистилляционная установка Мосрыбкомбината удобна для работы, так как она очень компактна, дает возможность проводить не только однократную, но и многократную дистилляцию.

Недостатками в установке являются несовершенная конструкция конденсатора, не обеспечивающая возможности отдельной конденсации и вывода летучих компонентов жира и концентрата витамина А, а также отсутствие на вакуумных коммуникациях холодильной ловушки для улавливания выделяющихся из жира легколетучих веществ, что приводит к порче масла в вакуум-насосах.

Несмотря на указанные недостатки, установка в общем была признана вполне пригодной для целей производственного получения концентрата витамина А методом молекулярной дистилляции.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ДИСТИЛЛЯТА

Различные фракции дистиллята, полученные при опытных разгонках «витамина А в жире», значительно отличаются по органолептическим признакам.

Обычно первые фракции концентрата витамина А, получаемые при температуре до 200°, имеют неприятный запах и темную окраску (от темно-желтой до коричневой) и содержат значительное количество отстоя. Последующие фракции, получаемые при температуре 210° и выше, имеют лучшее качество.

Остаток жира после дистилляции совершенно прозрачный, светло-желтого цвета и имеет приятный вкус и запах. Для выяснения зависимости между органолептическими и химическими свойствами концентрата витамина А были проведены анализы исходного жира различных фракций концентрата и остатка после дистилляции. Результаты этого исследования приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что при дистилляции из жира переходят в концентрат частично свободные жирные кислоты и неомыляемые ве-

Исследуемый объект	Содержание витамина А в 1 г в инт. ед.	Кислотное число	Йодное число	Содержание неомыляемых в %	Содержание стеролов в мг
Исходный жир	12980	0,62	120	3,71	9,43
Фракция концентрата, отогнанная при 180°	97460	8,62	119	28,96	70,78
То же, при 200° . . .	62110	4,35	108	25,84	44,42
То же, при 220° . . .	72000	2,78	116	12,19	27,84
Остаток жира после дистилляции	5060	0,94	124	2,58	5,74

щества, в том числе стеролы. При этом первая фракция концентрата обладает более высоким кислотным числом и содержит большее количество неомыляемых веществ, чем последующие. Йодное число у всех фракций концентрата витамина А несколько ниже, чем у исходного жира, а у остатка после дистилляции, напротив, выше. Последнее объясняется перераспределением предельных соединений в процессе молекулярной дистилляции жира.

Исходя из данных химического анализа, наличие неприятного запаха и вкуса у первой фракции концентрата может объясняться повышенным содержанием в ней свободных жирных кислот; темную окраску этой фракции концентрата сообщают, по-видимому, красящие вещества, входящие в состав насыщающих ее неомыляемых веществ; отстой, можно полагать, образуется в результате частичной дистилляции твердых триглицеридов, а также стеролов.

Более светлая окраска, лучший вкус и запах у последующих фракций концентрата, отгоняемых при температуре 210—220°, обусловлены меньшим содержанием в них свободных жирных кислот, неомыляемых веществ и стеролов.

Остаток жира после дистилляции, обладающий, наряду с хорошими органолептическими качествами, минимальным кислотным числом и содержанием неомыляемых веществ, имеет в то же время довольно высокую витаминную активность и может быть использован для медицинских или пищевых целей.

СОХРАННОСТЬ ВИТАМИНА А В ЖИРЕ, КОНЦЕНТРАТАХ И ОСТАТКЕ ПОСЛЕ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Для изучения стойкости концентрата витамина А при хранении были проведены опыты хранения различных фракций его в производственном помещении витаминного цеха Мосрыбкомбината при температуре 25—30°. Параллельно для сравнения сохраняли в тех же условиях образец исходного «витамина А в жире», остаток жира после дистилляции и смесь разных фракций концентрата, составленную из расчета соотношения их, получаемого при разгонке («купажированный концентрат»). Все исследуемые образцы были укупорены в стеклянные консервные банки емкостью 0,5 л; банки заполняли материалом до верха; образцы хранили в темноте.

В процессе хранения банки с образцами периодически вскрывали и отбирали пробы для анализа в количестве 30—40 г; перед взятием пробы содержимое банок тщательно перемешивали, пробы отбирали пипеткой.

Наблюдения показали (рис. 6), что во время хранения содержание витамина А во всех фракциях концентрата, а также в исходном жире и остатке после дистилляции уменьшалось. При этом зависимости между кислотностью концентратов и сохранностью в них витамина А установить не удалось.

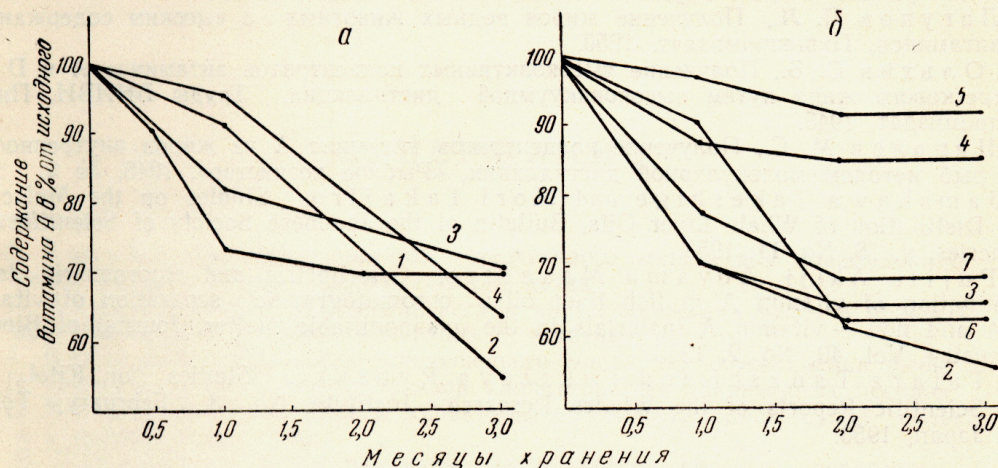


Рис. 6. Изменение содержания витамина А в исходном жире, концентратах и остатке после дистилляции при хранении их в темноте при температуре 25—30°.

а—опыт № 1; б—опыт № 2.

1—«купажированный» концентрат; 2—фракция концентрата, отогнанная при 180°; 3—фракция концентрата, отогнанная при 210°; 4—фракция концентрата, отогнанная при 220°; 5—фракция концентрата, отогнанная при 200°; 6—остаток жира после дистилляции; 7—исходный жир, подвергавшийся разгонке.

К концу третьего месяца хранения содержание витамина А в фракции концентрата, отогнанной при 180°, уменьшилось на 40—45%; в фракции, отогнанной при 210°—на 30—37% и отогнанной при 220°—на 34—35%. В «купажированном» концентрате содержание витамина за этот же срок хранения уменьшилось на 30%.

Хранение концентрата витамина А при температуре 25—30°, как это имело место в наших опытах, возможно в течение не более 1 месяца. Для более длительного хранения необходимо применять пониженные температуры и вводить в концентраты антиокислители.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенной работы установлен режим получения концентрата витамина А на однороторной молекулярно-дистилляционной установке центрифужного типа.

Независимо от природы перерабатываемого жира (китовый или тресковый) и содержания в нем витамина А, разгонку его на указанной установке рекомендуется проводить в три цикла (при 180, 210 и 220°) при переменной скорости подачи жира на ротор. При данных условиях разгонки выход витамина А в концентрате составляет в среднем 90% от содержания его в исходном жире; выход концентрата составляет 14,5—15% к весу исходного жира.

2. Кислотное число получаемого концентрата витамина зависит от кислотного числа исходного жира; при дистилляции жира с кислотным числом 0,5 кислотное число концентратов витамина не превышает 5.

3. Хранение концентрата витамина А должно проводиться в помещении с температурой не выше 10°; при температуре до 30° хранение возможно в течение не более одного месяца.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Коган М. И., Получение концентратов витамина А из рыбьего жира методом молекулярной дистилляции, Новое в науке и технике витаминов, вып. 1. Пищепромиздат, 1946.
 2. Коган М. И., Получение концентратов витамина А путем молекулярной дистилляции рыбьих жиров, Труды ВНИВИ, Пищепромиздат, 1947.
 3. Лагунов Л. Л., Получение жиров водных животных с высоким содержанием витаминов, Пищепромиздат, 1950.
 4. Ольхин С. Б., Получение высокоактивных концентратов витаминов А и D из трескового жира путем высоковакуумной дистилляции, Труды ВНИВИ, Пищепромиздат, 1940.
 5. Шипалов М. С., Получение концентратов витамина А из жиров внутренностей рыб методом молекулярной дистилляции, «Рыбное хозяйство», 1946, № 6.
 6. Jamakawa Takeshige and Mori Takajiro, Studies on the Molecular Distillation of Whale Liver Oils, Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, v. 18, No. 11, 1953.
 7. Fujita Akiji, Aoyama Masataro, Colorimetric and fluorometric determination of vitamin A in fish liver oils; chromatographic separation of vitamin A and non-vitamin A materials in the unsaponifiable matter, Journal of Biochemistry, Vol. 40, No. 2, 1953.
 8. Tafara Tadashi and Fukazawa Ryusuke, Studies on Kitol., The Scientific Reports of the Whales Research Institute, No. 3, February, Tokyo, Japan, 1950.
-