

УДК 665.211+665.215]:577.16

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ И РЕДИСТИЛЛЯЦИИ ВИТАМИНА А ИЗ ЖИРОВ РЫБ И МОРСКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

С. И. МАКСИМОВ

Основным способом промышленного получения концентратов витамина А из природного сырья является молекулярная дистилляция жиров печени рыб и китов с содержанием витамина А не менее 20000—30000 и. е. на 1 г. Из жиров с меньшим содержанием витамина А концентраты по существующей технологической схеме не могут быть получены [1, 6, 11].

Поскольку рыбная промышленность выпускает и будет выпускать больше жиров с низким содержанием витамина А, необходимо изыскать способ получения концентратов витамина А из малоактивных жиров печени рыб и китов.

Задачей настоящей работы было изучение процессов молекулярной дистилляции витамина А из жиров с содержанием 5000—15000 и. е. витамина А на 1 г и редистилляции его из первичных концентратов\* для получения концентратов с содержанием более 100 000 и. е. витамина А на 1 г.

Для исследований использовали жиры китов и минтая с содержанием 5000—15000 и. е. витамина А в 1 г, полученные методом щелочного гидролиза печени кита (финвала) и печени минтая. В лабораторных условиях применяли стеклянный аппарат с падающей пленкой [8, 9], а в производственных — многокубовую установку, смонтированную на Мосрыбкомбинате [3]. В обоих случаях влияние интересующего параметра изучалось при постоянстве остальных параметров.

**Влияние температуры на дистилляцию** витамина А из исходных жиров, а также на его редистилляцию из первичных концентратов исследовали в интервале температур 120—300°C в лабораторных опытах и 120—260°C в производственных. Скорость подачи жира — соответственно составляла 30 мл/ч и 10 л/ч. Давление остаточных газов в аппарате во всех случаях было около  $10^{-3}$  мм рт. ст.

Проводили многократную дистилляцию одного и того же количества жира при различных температурах, повышающихся в каждом после-

\* Первичными мы называли концентраты, содержащие 2500—80000 и. е. витамина А на 1 г, которые получали дистилляцией исходных жиров активностью 5000—15000 и. е. витамина А на 1 г.

дующем цикле на 20°C. Температуру дистилляции измеряли автоматическим электронным потенциометром ЭПД-17, работающим в комплекте с термопарой (хромель-копель), установленной в кармане желоба для слива жира.

Температуру дистилляции повышали увеличением напряжения электротока, подаваемого через автотрансформатор на нагреватель испарителя.

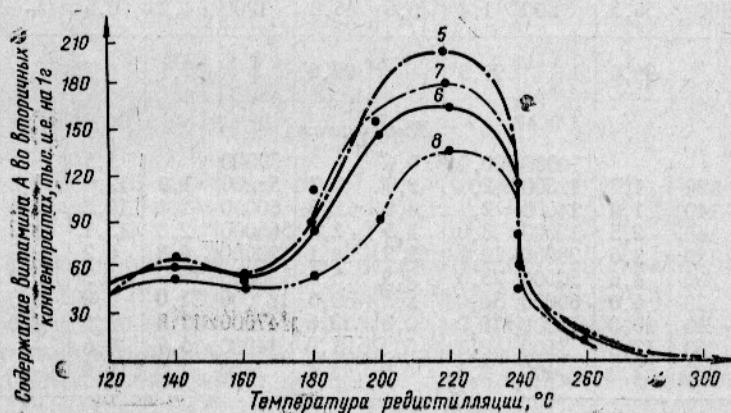
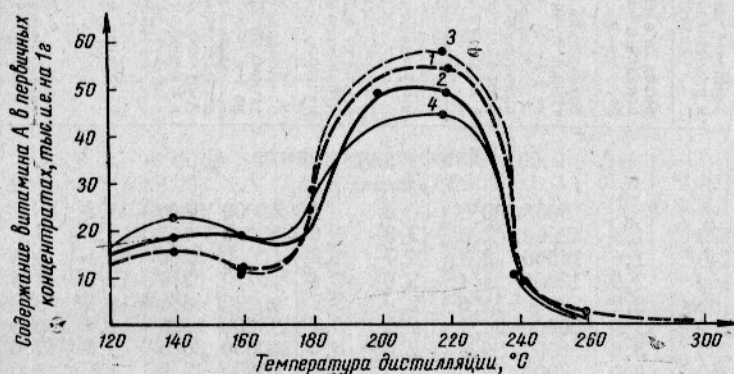


Рис. 1. Зависимость содержания витамина А в первичных концентратах от температуры дистилляции и редистилляции:

1 и 2 — концентрат из китового жира, полученный соответственно в лабораторных и производственных опытах;

3 и 4 — концентрат из жира мятая, полученный соответственно в лабораторных и производственных опытах; 5 и 6 — концентрат из китового жира, полученный соответственно в лабораторных и производственных опытах; 7 и 8 — концентрат из жира мятая, полученный соответственно в лабораторных и производственных опытах.

В 1 г исходных жиров находилось от 5000 до 11 000 и. е. витамина А, кислотные числа были равны 0,5—0,7. В первичных концентратах содержалось от 30000 до 55000 и. е. витамина А в 1 г, кислотные числа были равны 1,3—2. Полученные результаты указывают на некоторые общие закономерности, характерные для процессов дистилляции и редистилляции витамина А. При повышении температуры дистилляций содержание витамина А в концентратах изменяется неравномерно (табл. 1).

## Влияние температуры на дистилляцию и редистилляцию витамина А

№ фракции	Температура дистилляции и редистилляции, С	Дистилляция				Редистилляция				В сколько раз увеличилось содержание витамина А	
		концентрат (первичный)				концентрат (вторичный)				дистилляция	редистилляция
		выход от веса исходного жира, %	содержание витамина А, и. е. на 1 г	выход витамина А от количества в исходном жире, %	кислотное число	выход от веса первичного концентрата, %	содержание витамина А, и. е. на 1 г	выход витамина А от количества в первичном концентрате, %	кислотное число		
<b>Лабораторные опыты</b>											
<i>Китовый жир</i>											
1	120	1,3	8000	100,0	0,6	45000	100,0	1,5			
2	140	1,6	12000	2,0	3,8	50000	1,8	17,1	1,5	1,1	
3	160	2,3	12000	3,4	5,0	55000	2,9	17,9	1,8	1,3	
4	180	3,2	29000	11,6	2,9	90000	6,6	10,9	1,5	1,2	
5	200	3,9	50000	24,4	2,6	135000	15,6	4,9	3,6	2,0	
6	220	5,6	56000	39,3	2,0	200000	36,6	3,1	6,3	3,0	
7	240	9,0	8000	9,0	1,5	60000	13,9	1,7	7,0	4,5	
8	260	16,6	2500	5,4	0,8	13000	6,1	0,6	1,0	1,3	
9	300	56,3	200	1,4	0,6	1200	1,2	0,5	—	—	
Итого		99,8		99,3		99,6		87,1			
<i>Жир минтая</i>											
1	120	1,7	10000	100,0	0,6	50000		1,5			
2	140	1,9	12000	2,0	3,7	55000	1,9	12,0	1,2	1,1	
3	160	2,5	14000	2,7	4,9	60000	2,4	17,2	1,4	1,4	
4	180	3,6	12000	3,0	4,5	565000	2,8	15,1	1,2	1,1	
5	200	4,6	28000	10,1	3,7	120000	9,8	6,2	2,8	2,4	
6	220	6,0	50000	23,0	3,3	150000	15,9	4,3	5,0	3,0	
7	240	10,0	60000	36,0	2,5	180000	31,0	3,0	6,0	3,6	
8	260	17,3	10000	10,0	0,8	47000	11,8	1,5	1,0	—	
9	300	52,0	3500	6,1	0,5	14000	5,9	0,6	—	—	
Итого	—	99,8		95,0		99,3		83,0			
<b>Производственные опыты</b>											
<i>Китовый жир</i>											
1	120	100,0	6500	100,0	0,5	100,0	37000	100,0	1,7		
2	140	1,0	15000	2,2	2,8	1,3	45000	1,5	5,7	2,3	
3	160	1,5	18500	4,0	8,0	1,6	65000	2,7	27,0	2,5	
4	180	1,7	19500	5,2	7,7	2,2	55000	3,2	18,7	2,8	
5	200	2,7	25000	10,2	5,7	3,1	100000	8,4	7,6	3,9	
6	220	4,1	36000	22,5	4,5	4,4	145000	17,0	3,5	5,6	
7	240	4,4	50000	33,6	2,7	6,2	160000	26,8	2,8	7,7	
8	260	6,9	11000	11,6	1,8	7,2	110000	21,2	2,1	1,7	
Итого		37,5		95,6		42,9		85,3			
Жир-остаток		62,0	400	3,0		56,4	2800	4,2			
Всего		99,5		98,6		99,3		89,5			

№ фракции	Температура дистилляции и редистилляции, °С	Дистилляция				Редистилляция				Во сколько раз увеличилось содержание витамина А	
		концентрат (первичный)				концентрат (вторичный)				Дистилляция	Редистилляция
		Выход от веса исходного жира, %	Содержание витамина А, и. е. на 1 г	Выход витамина А от количества в исходном жире, %	Кислотное число	Выход от веса первичного концентрата, %	Содержание витамина А, и. е. на 1 г	Выход витамина А от количества в первичном концентрате, %	Кислотное число		
1	120	100,0	9500	100,0	0,5	100,0	37000	100,0	1,4		
2	140	1,2	15000	1,9	1,5	1,3	40000	1,3	3,0	1,6	1,1
3	160	1,6	23000	3,9	2,5	2,2	48000	2,9	24,0	2,4	1,3
4	180	2,6	18000	4,9	3,1	3,5	45000	4,3	11,0	1,9	1,2
5	200	3,6	30000	11,3	2,7	5,5	55000	8,2	5,3	3,2	1,5
6	220	6,0	35000	22,0	2,1	5,8	90000	14,0	3,1	3,7	2,4
7	240	6,7	45000	31,7	2,0	7,5	135000	27,3	2,3	4,8	3,7
8	260	8,9	12000	11,2	0,5	9,0	80000	19,4	1,4	1,3	2,2
		17,6	3000	5,6	0,4	20,0	9000	4,9	0,8	—	—
Итого		48,2		92,5		54,8		82,3			
Жир-остаток		51,0	400	2,1		42,5	1500	1,7	0,6		
Всего		99,2		94,6	0,3	97,3		84,0			

## Жир минтая

Примечание. В таблице приведены средние результаты трех лабораторных и трех производственных опытов.

При повышении температуры дистилляции и редистилляции от 120 до 140°C содержание витамина А увеличивается до некоторого значения, при 160°C оно несколько снижается, а затем резко повышается, достигая максимума при 200—230°C (рис. 1).

На кривых, отражающих процессы дистилляции и редистилляции, имеются два максимума (при 140°C и при 200—230°C). Это объясняется наличием двух форм витамина А в жирах печени рыб и китов.

В первом случае дистиллируется витамин А спиртовой модификации, во втором — преобладает эфирная форма витамина А [15].

Дальнейшее повышение температуры до 240°C во всех случаях снижает содержание витамина А в концентратах. Некоторые авторы объясняют это в основном переходом в дистиллят повышенного количества низкомолекулярных глицеридов.

Действительно, при повышении температуры дистилляции с 220 до 240°C выход концентратов увеличивается в среднем в 1,5—2 раза (см. табл. 1), а при температуре 300°C практически дистиллируется весь жир.

Выход витамина А с повышением температуры также возрастает, достигая максимума при 200—230°C (рис. 2). Повышение температуры до 300°C приводит к уменьшению выхода витамина А в первичных и вторичных концентратах, что, по-видимому, вызвано его термическим распадом [6].

Во всех случаях выход вторичных концентратов несколько выше выхода первичных концентратов: при температуре дистилляции от 120

до 260°C выход первичных концентратов составляет 37,5 и 48,2%, выход вторичных концентратов — 42,9 и 54,8%, т. е. на 5,4 и 6,6% выше. Увеличение выхода вторичных концентратов сопровождается относительно уменьшением в них содержания витамина А.

В первичных концентратах, полученных при 220°C, содержание витамина А возрастает в 7—7,7 раза по отношению к его количеству в исходном китовом жире и в 4,8—6 раз — в жире минтая. Во вторичных концентратах содержание витамина А увеличивается в 4,3—4,5 раза по сравнению с первичными концентратами из китового жира и в 3,6—3,7 раза — из жира минтая (см. табл. 1).

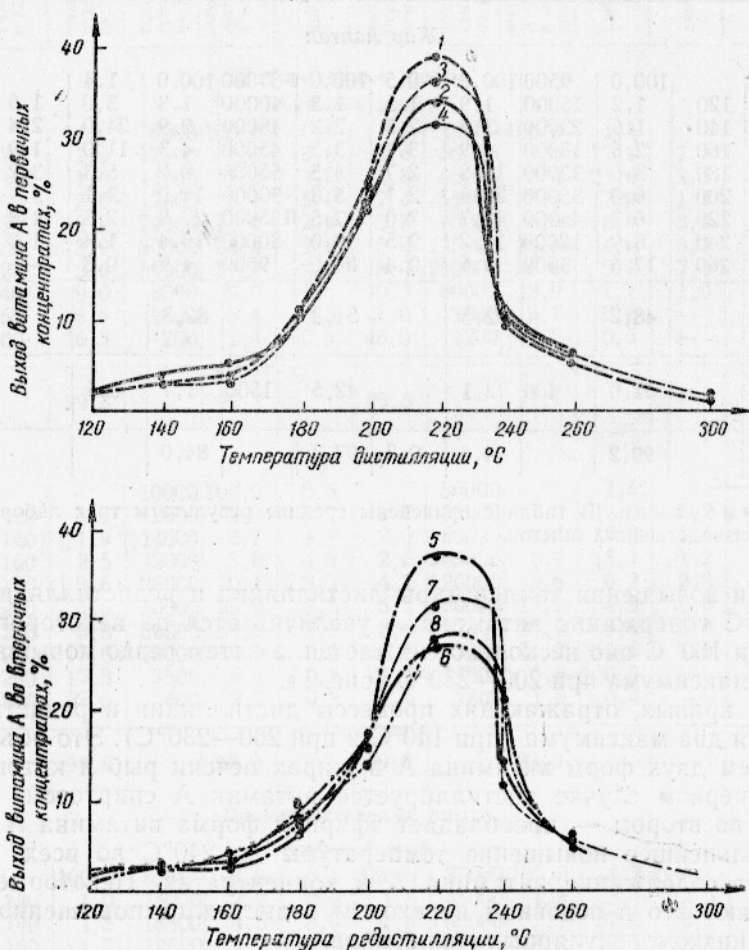


Рис. 2. Зависимость выхода витамина А в первичных и во вторичных концентратах от температуры дистилляции и редистилляции (1—8 то же, что и на рис. 1).

В то же время общее содержание витамина А повышается в 25—30 раз, что обеспечивает возможность получения из малоактивных жиров концентратов с высокой активностью витамина А.

Максимальный выход витамина А в первичных концентратах при температуре 220°C при дистилляции китового жира составляет 33,6—39,3% и жира минтая — 31,7—36% от его количества в исходных жирах.

При последующей редистилляции при температуре 220°C максимальный выход витамина А во вторичных концентратах равен 26,8—36,6% для китового жира и 27,3—31% для жира минтая (см. табл. 1).

Общий выход витамина А при дистилляции в интервале температур 120—300°C в лабораторных опытах и 120—260°C в производственных соответственно составляет 95—99,3 и 94,6—98,6%. Общий выход витамина А после редистилляции первичных концентратов при тех же температурах соответственно равен 83—87,1 и 84—89,5% (см. табл. 1). Относительное снижение выхода витамина А после редистилляции по сравнению с дистилляцией можно объяснить его большими механическими потерями [8 и 9].

Свободные жирные кислоты из исходных жиров дистиллируются в основном при температуре 140—160°C из первичных концентратов и при 120—160°C — из вторичных (табл. 1—2), на что указывают относительно повышенные кислотные числа фракций дистиллятов при этих температурах. Кислотные числа вторичных концентратов во всех случаях значительно выше, чем первичных (соответственно 24—27 и 4,9—8). Дальнейшее повышение температуры дистилляции сопровождается снижением количества свободных жирных кислот в концентратах. При температурах 260—300°C кислотные числа концентратов не превышают 1. Первичные и вторичные концентраты, полученные при температуре дистилляции 120—160°C, имеют горьковатый привкус, несколько неприятный запах, прозрачны, окрашены в темно-коричневый цвет.

Концентраты, полученные при более высоких температурах (160—200°C), обладают лучшим вкусом и запахом и менее интенсивно окрашены, но имеют осадок твердых компонентов жира.

Наилучшими органолептическими свойствами обладают концентраты, получаемые при температурах 200—240°C; при более высокой температуре дистилляции (260—300°C) концентраты также прозрачны и светлого цвета, но приобретают незначительный запах горелого жира.

Концентраты из жира минтая имеют менее резкие запах и вкус, более светлую окраску, но в большинстве случаев в них находятся осадки твердых компонентов.

Жиры — остатки после дистилляции и редистилляции характерны невысокими кислотными числами (0,3—0,6), лишены запаха, безвкусны, но по сравнению с исходными жирами более темного цвета. В жирах — остатках после дистилляции содержится около 400 и. е. витамина А на 1 г, а после редистилляции — до 2800 и. е. на 1 г (см. табл. 1).

**Влияние давления остаточных газов в аппарате** на дистилляцию витамина А из исходных жиров и редистилляцию его из первичных концентратов исследовали при изменении давления от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  мм рт. ст. В исходном китовом жире и жире минтая находилось от 6000 до 11000 и. е. витамина А на 1 г, их кислотные числа были равны 0,3—0,7. Для исследования редистилляции витамина А были взяты первичные концентраты с 40000 до 60000 и. е. витамина А на 1 г и с кислотными числами 1,5—2.

В лабораторных опытах проводили трехкратную дистилляцию жиров при скорости их подачи 30 мл/ч; в производственных условиях, чтобы уменьшить потери витамина А, дистилляцию проводили один раз при скорости подачи жира 10 л/ч.

Температура дистилляции во всех опытах была 200—220°C. Давление остаточных газов в аппарате измеряли вакуумметром типа ВТ-2, датчиком служила манометрическая лампа ЛТ-2. Давление остаточных газов в аппарате изменяли дроссельным клапаном.

Средние результаты из пяти опытов (трех лабораторных и двух производственных) приведены в табл. 2, содержание и выход витамина А в концентратах — на рис. 3 и 4.

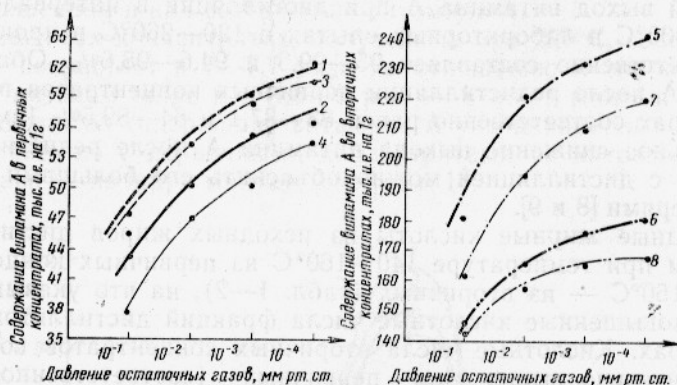


Рис. 3. Зависимость содержания витамина А в первичных и во вторичных концентратах от давления остаточных газов в аппарате (1—8 то же, что и на рис. 1).

Повышение давления остаточных газов с  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  мм рт. ст. во всех случаях приводит к снижению содержания витамина А в концентратах.

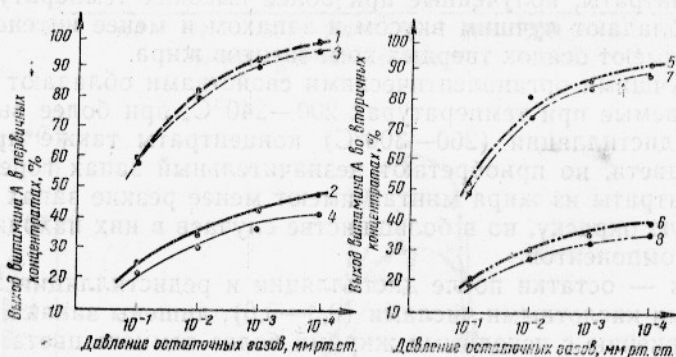


Рис. 4. Зависимость выхода витамина А в первичных и во вторичных концентратах от давления остаточных газов в аппарате (1—8 то же, что и на рис. 1).

При дистилляции исходных жиров в лабораторных опытах содержание витамина А уменьшается с 63000 до 45000 и. е. на 1 г в концентратах из китового жира и с 60000 до 47000 и. е. на 1 г в концентратах из жира мятая (см. табл. 2 и рис. 3). В производственных опытах в тех же условиях количество витамина А в концентратах соответственно снижается с 56000 до 43000 и. е. на 1 г и с 55000 до 37000 и. е. на 1 г.

При аналогичных изменениях давления остаточных газов при редистилляции первичных концентратов в лабораторных опытах содержание витамина А уменьшается с 240000 до 180000 и. е. на 1 г в концентратах из китового жира и с 220000 до 160000 и. е. на 1 г в концентратах жира мятая (см. табл. 2, рис. 4). В производственных опытах количество витамина А соответственно снижается с 180 000 до

**Влияние давления остаточных газов в аппарате на дистилляцию  
и редистилляцию витамина А**

№ опыта	Остаточное давление в аппарате, мм рт. ст.	Концентрат				Жир-остаток				Потери витамина А, % от количества в исходном жире (первичном концентрате), %
		Выход от веса исходного жира (первичного концентрата), %	Содержание витамина А, и. е. на 1 г	Выход витамина А от количества в исходном жире (первичном концентрате), %	Кислотное число	Выход от веса жира (первичного концентрата), %	Содержание витамина А, и. е. на 1 г	Содержание витамина А от количества в исходном жире (первичном концентрате), %	Кислотное число	

**Лабораторные опыты**

*Китовый жир*

Дистилляция

1	10 <sup>-1</sup>	10,1	7700	100,0	0,5	89,7	1900	22,1	0,2	18,8
2	10 <sup>-2</sup>	11,6	55000	59,1	5,5	88,1	1000	11,4	0,2	5,6
3	10 <sup>-3</sup>	12,0	59000	83,0	4,4	87,8	450	5,1	0,2	2,9
4	10 <sup>-4</sup>	12,0	63000	92,0	3,1	87,8	100	1,1	0,2	0,4

Редистилляция

5	10 <sup>-1</sup>	15,0	52000	100,0	1,7	84,8	14000	22,8	0,4	25,2
6	10 <sup>-2</sup>	19,0	180000	52,0	11,0	80,7	5000	7,8	0,4	11,8
7	10 <sup>-3</sup>	19,3	230000	80,4	9,0	80,5	3500	5,4	0,4	9,2
8	10 <sup>-4</sup>	19,7	240000	85,3	7,1	80,1	1100	1,7	0,4	7,3

*Жир мятая*

Дистилляция

1	10 <sup>-1</sup>	12,7	10000	100,0	0,6	87,0	2200	19,2	0,2	21,1
2	10 <sup>-2</sup>	14,8	47000	59,7	5,2	84,9	1400	11,9	0,2	6,7
3	10 <sup>-3</sup>	15,5	58000	81,4	4,5	84,2	1000	8,4	0,2	1,6
4	10 <sup>-4</sup>	16,0	60000	90,0	2,8	83,8	400	3,3	0,2	0,7

Редистилляция

5	10 <sup>-1</sup>	17,1	55000	100,0	1,7	82,9	13000	19,6	0,4	30,6
6	10 <sup>-2</sup>	21,2	160000	49,8	9,8	78,5	5500	7,8	0,4	16,9
7	10 <sup>-3</sup>	22,0	210000	75,3	7,7	77,5	2400	3,4	0,4	12,9
8	10 <sup>-4</sup>	22,0	220000	83,7	6,3	77,5	1600	2,2	0,4	9,6

**Производственные опыты**

*Китовый жир*

Дистилляция

1	10 <sup>-1</sup>	4,3	7000	100,0	0,5	95,3	4800	65,5	0,3	8,4
2	10 <sup>-2</sup>	4,6	43000	26,1	7,1	94,7	4700	63,4	0,3	4,0
3	10 <sup>-3</sup>	5,5	50000	32,6	6,0	94,0	4000	53,9	0,3	2,8
4	10 <sup>-4</sup>	5,7	55000	43,3	4,7	94,0	4000	54,4	0,3	0,7



№ опыта	Остаточное давление в аппарате, мм рт. ст.	Концентрат				Жир-остаток				Потери витамина А, % от количества в исходном жире (первичном концентрате), %
		Выход от веса исходного жира (первичного концентрата), %	Содержание витамина А, и. е. на 1 г	Выход витамина А от количества в исходном жире (первичном концентрате), %	Кислое число	Выход от веса жира (первичного концентрата), %	Содержание витамина А, и. е. на 1 г	Содержание витамина А от количества в исходном жире (первичном концентрате), %	Кислое число	

## Редистилляция

5	10 <sup>-1</sup>	6,3	45000	100,0	1,5	91,7	32000	65,1	0,8	14,6
6	10 <sup>-2</sup>	7,9	146000	20,3	12,3	90,0	32000	64,0	0,8	6,9
7	10 <sup>-3</sup>	9,2	175000	35,7	7,3	88,7	30000	59,3	0,8	5,0
8	10 <sup>-4</sup>	9,6	180000	38,3	6,4	87,3	29000	58,0	0,8	3,7

## Жир мятая

## Дистилляция

1	10 <sup>-1</sup>	5,4	9500	100,0	0,5	94,3	6600	65,5	0,3	13,4
2	10 <sup>-2</sup>	6,0	37000	21,1	6,5	93,6	6700	66,2	0,3	4,1
3	10 <sup>-3</sup>	6,8	50000	36,1	3,6	91,2	6500	62,3	0,3	1,6
4	10 <sup>-4</sup>	7,2	55000	41,4	2,8	90,0	6000	57,3	0,3	1,3

## Редистилляция

5	10 <sup>-1</sup>	6,5	47000	100,0	1,5	91,4	33000	64,0	0,7	16,3
6	10 <sup>-2</sup>	8,0	143000	19,7	11,1	89,0	33000	63,2	0,7	10,0
7	10 <sup>-3</sup>	8,9	163000	31,0	8,1	88,1	33000	63,7	0,7	5,3
8	10 <sup>-4</sup>	9,5	168000	34,0	6,9	86,5	32000	62,7	0,7	4,3

146 000 и. е. на 1 г в первом случае и с 168 000 до 143 000 и. е. на 1 г во втором.

Такая же зависимость наблюдается и для выхода витамина А в концентратах. С повышением давления остаточных газов с 10<sup>-4</sup> до 10<sup>-1</sup> мм. рт. ст. при дистилляции исходных жиров в лабораторных опытах выход витамина А уменьшается на 39,5% в концентратах из китового жира и на 36,1% из жира мятая. В производственных опытах в тех же условиях выход витамина А соответственно уменьшается на 19,8 и 20,3% (см. табл. 2, рис. 3 и 4).

При редистилляции первичных концентратов витамина А повышение давления остаточных газов в тех же пределах в лабораторных опытах уменьшает выход витамина А на 39% в концентратах из китового жира и на 38,4 в концентратах из жира мятая. В производственных опытах выход витамина А соответственно снижается на 18 и 14,3% (см. табл. 2, рис. 4).

Максимальные потери витамина А наблюдаются при остаточном давлении в аппарате 10<sup>-1</sup> мм рт. ст.: в лабораторных опытах 18,8% в концентратах из китового жира и 21,1% — из жира мятая, в производственных опытах соответственно 8,4 и 13,4%. При редистилляции первичных концентратов данные потери составляют в первом случае 25,2 и 30,6% и 14,6 и 16,3% — во втором (см. табл. 2).

По мнению некоторых авторов [2, 5, 17] при повышении давления остаточных газов в аппарате скорость дистилляции легколетучих глицеридов снижается, что уменьшает выход концентратов витамина А.

Такое понижение выхода концентратов наблюдалось и в наших исследованиях. При повышении давления остаточных газов с  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  мм рт. ст. выход концентратов из китового жира в лабораторных опытах уменьшается на 1,9% и из жира мятая — 3,3%. В производственных опытах выход концентратов соответственно снижается на 1,4 и 1,8% (см. табл. 2).

При редистилляции первичных концентратов витамина А в лабораторных опытах выход вторичных концентратов из китового жира уменьшается на 4,7% и из жира мятая — на 4,9%. В производственных опытах выход вторичных концентратов соответственно снижается на 3,3 и 3% (см. табл. 4).

При повышении давления остаточных газов в тех же пределах увеличиваются и кислотные числа концентратов.

В первичных концентратах, получаемых из китового жира, кислотные числа увеличиваются с 2,5 до 5,5 в лабораторных опытах и с 3,7 до 7,1 — в производственных и в концентратах из жира мятая, с 2,4 до 5,2 и с 2,8 до 6,5 (см. табл. 2); во вторичных концентратах соответственно: для китового жира с 6,2 до 11 и с 6,4 до 12,3 и для жира мятая с 5,4 до 9,8 и с 6,9 и до 11,1 (см. табл. 2). Кроме того, при относительно низком вакууме ( $10^{-1}$  мм рт. ст.) концентраты имеют более темный цвет и резкий запах, чем концентраты, полученные при высоком вакууме ( $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  мм рт. ст.).

Лучшие органолептические свойства концентратов при более глубоком вакууме обеспечиваются, по-видимому, большим удалением из них легколетучих компонентов, ухудшающих качество концентратов витамина А.

Из табл. 2 видно, что повышение концентрации и выход витамина А при дистилляции и редистилляции у китового жира выше. При дистилляции исходного китового жира максимальное содержание витамина А в первичных концентратах в лабораторных и производственных опытах составляет 63000 и 56000 и. е. на 1 г, т. е. увеличивается в 8,2 и 8 раз. Во вторичных концентратах максимальное количество витамина А составляет 240000 и 180000 и. е. на 1 г, т. е. увеличивается в 4,6 и 4 раза по сравнению с первичными концентратами.

При дистилляции жира мятая максимальное содержание витамина А в первичных концентратах составляет 60000 и 55000 и. е. на 1 г, т. е. возрастает лишь в 6 и 5,5 раза. Наибольшее количество витамина А во вторичных концентратах составляет 220000 и 168000 и. е. на 1 г, т. е. увеличивается по сравнению с первичными концентратами не более чем в 4 и 3,6 раза.

При дистилляции китового жира наибольший выход витамина А в первичных концентратах равен 98,6 и 45,9%. При редистилляции первичных концентратов максимальный выход витамина А во вторичных концентратах — 91 и 38,3%.

При дистилляции жира мятая выход витамина А составляет только 95,8 и 41,4% и при редистилляции первичных концентратов — 88,2 и 34% (см. табл. 2).

Давление остаточных газов в аппарате зависит от количества растворенных в жире газообразных веществ, способа обработки жира, температуры и скорости его подачи на дистилляцию [4 и 10].

Количество газообразных веществ, растворенных в жирах, определяли по разности веса жира до и после дегазации [4]. Дегазацию жира

проводили в круглодонной колбе емкостью 100 мл при температуре 20°C в течение 3 ч при остаточном давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст. Для исследований использовали китовый жир и жир минтая с содержанием витамина А 6000 и 8000 и. е. на 1 г.

**Содержание в китовом жире и жире минтая растворенных газообразных веществ в зависимости от температуры (средние данные из 18 опытов)**

Жир	Температура прогрева, °С	Количество растворенных газообразных веществ, мл/л*
Китовый . . . . .	20	400—500
Минтая . . . . .	20	500—600
Китовый . . . . .	70	120—150
Минтая . . . . .	70	150—200
Китовый . . . . .	130	70—100
Минтая . . . . .	130	100—130

\* Данный объем газов приведен к нормальным условиям: давление 760 мм рт. ст., температура 0°C.

Как видно из приведенных данных, китовый жир растворяет несколько меньше газообразных веществ, чем жир минтая. Повышение температуры жира снижает растворимость в нем газообразных веществ. При нагревании с 20 до 70°C содержание газообразных веществ в жире уменьшается в среднем в 3—3,5 раза. Дальнейшее повышение температуры прогрева жира до 130°C уменьшает количество газообразных веществ еще в 1,5—2 раза.

**Зависимость давления остаточных газов в аппарате от способа предварительной обработки жира (средние данные из 6 опытов)**

Способ обработки жира	Давление остаточных газов в аппарате, мм рт. ст.	Во сколько раз повысился вакуум в аппарате
Без обработки . . . . .	(5—9) $10^{-2}$	1,0
На суперцентрифуге . . . . .	(1—4) $10^{-2}$	3,5
Вакуум-сушка при температуре 110—130°C с последующей фильтрацией под вакуумом . . . . .	(3—6) $10^{-3}$	12,0

Для этих исследований был использован китовый жир с содержанием витамина А 5000—7000 и. е. на 1 г и кислотными числами 0,3—0,5, разделенный на три равные части, из которых первую без обработки направляли на дистилляцию, вторую обрабатывали на суперцентрифуге, а третью направляли на вакуум-сушку при температуре 110—130°C и последующую фильтрацию под вакуумом. Исследования проводили в производственных условиях. Скорость подачи жира составляла 10 л/ч, температура дистилляции 200°C.

В этих опытах было установлено, что способ предварительной обработки жиров оказывает существенное влияние на величину давления остаточных газов в дистилляционном аппарате. Так, жир после центрифугирования выделяет при дистилляции меньшее количество газообразных веществ, чем необработанный, в результате чего вакуум в аппарате повышается в 3,5 раза. После вакуум-сушки и фильтрации под вакуумом в жирах остается еще меньше газообразных веществ, поэто-

му при дистилляции таких жиров вакуум в аппарате повышается до 12 раз.

Следовательно, при промышленном производстве концентратов витамина А можно рекомендовать термическую обработку жиров под вакуумом перед дистилляцией при температурах 70—130°C с последующей вакуум-фильтрацией для удаления из них газообразных веществ, а также примесей нежирового характера, которые могут служить дополнительным источником газообразных веществ.

Для исследования зависимости давления остаточных газов в аппарате от температуры дистилляции и скорости подачи жира была проведена серия производственных опытов.

Для выяснения влияния температуры проводили дистилляцию жира при температурах 200, 220, 240°C и скорости подачи 16 л/ч. Влияние скорости подачи жира изучали дистиллируя китовый жир при постоянной температуре 220—230°C (скорость подачи была 12, 14 и 16 л/ч). Жир содержал 20000—25000 и. е. витамина А в 1 г, его кислотное число — 0,5 (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость давления остаточных газов в аппарате от температуры дистилляции и скорости подачи жира

Показатели	Давление остаточных газов в аппарате, мм рт. ст.	Во сколько раз понизился вакуум в аппарате
Температура дистилляции, °С	Скорость подачи жира 16 л/ч	
	(2—6) 10 <sup>-2</sup>	1,0
	(4—9) 10 <sup>-2</sup>	1,5
240	(1—3) 10 <sup>-1</sup>	5,0
Скорость подачи жира, л/ч	Температура дистилляции 220—230°	
	(5—8) 10 <sup>-3</sup>	1,0
	(1—3) 10 <sup>-2</sup>	3,3
16	(4—9) 10 <sup>-2</sup>	10,0

Результаты этих опытов показывают, что при повышении температуры дистилляции с 220 до 240°C вакуум в аппарате уменьшается в 5 раз, а при увеличении скорости подачи жира на дистилляцию с 12 до 16 л/ч — в 10 раз, т. е. оптимальными являются: скорость подачи жира 12 л/ч и температура дистилляции 220—230°C.

В случаях повышения давления более 10<sup>-2</sup> мм рт. ст. следует снижать температуру дистилляции или уменьшать скорость подачи жира.

**Выявление оптимальной скорости подачи жира.** Как следует из теоретических предпосылок [5, 10, 15], увеличение скорости подачи жира влияет на дистилляцию, т. е. увеличение толщины его слоя на испарителе, приводит к уменьшению скорости диффузии, а следовательно, и дистилляции витамина А из жира. Поэтому важно изучить зависимость эффективности процессов дистилляции витамина А из исходных жиров и редистилляции его из первичных концентратов от скорости подачи жира, а также определить оптимальные скорости его подачи применительно к определенным условиям. Эту зависимость исследовали при скорости подачи жира 30, 35, 40 мл/ч в лабораторных условиях и 10, 12, 14 л/ч — в производственных.

Дальнейшее уменьшение скорости подачи жира приводило к резкому снижению эффективности процессов, вызванному, по-видимому, нарушением сплошного слоя жира на испарителе. При данных скоростях подачи жира средняя толщина его слоя на испарителе изменялась с 0,06 до 0,08 мм в лабораторных опытах и с 0,028 до 0,038 мм в производственных\*.

В опытах использовали китовый жир и жир минтая с содержанием витамина А от 4000 до 10000 и. е. на 1 г и кислотными числами 0,3—0,5, а также первичные концентраты, в которых находилось от 30000 до 55000 и. е. витамина А на 1 г и кислотные числа составляли 1,3—1,6.

Жир дистиллировали при температурах 200, 220, 230°C. Давление остаточных газов во всех случаях было  $10^{-3}$  мм рт. ст. Скорость подачи жира изменяли при помощи вентиля, установленного на входном трубопроводе жира.

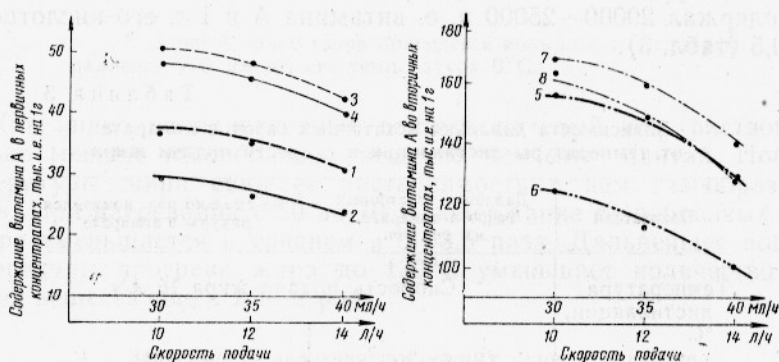


Рис. 5. Зависимость содержания витамина А в концентратах от скорости подачи жира (1—8 то же, что и на рис. 1).

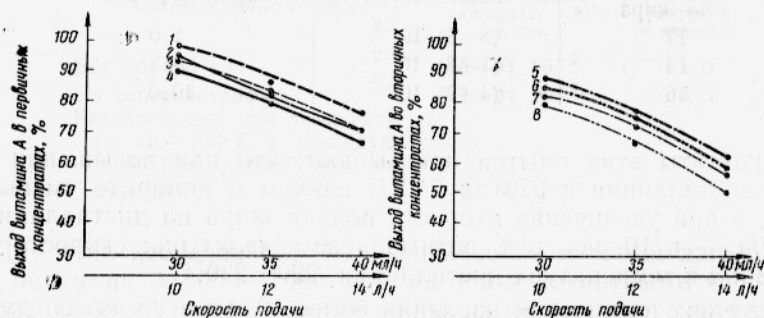


Рис. 6. Зависимость выхода витамина А от скорости подачи жира (1—8 то же, что и на рис. 1).

Из результатов этих опытов, приведенных в табл. 4 и на рис. 5 и 6, видно, что увеличение скорости подачи жира приводит к снижению эф-

\* Для расчета толщины слоя жира на испарителе были взяты следующие параметры:

- а) для лабораторной установки с падающей пленкой: поверхность испарителя 250 см<sup>2</sup>, время прохождения жира по испарителю 180 сек;
- б) для промышленного аппарата с ротором центробежного типа: поверхность ротора 3000 см<sup>2</sup>, время прохождения жира по ротору 3 сек.

Таблица 4

## Влияние скорости подачи жира на процессы дистилляции и редистилляции витамина А

Скорость подачи, м.л./ч	Концентрат				Жир-остаток				Общее количество витамина А от содержания в исходном жире (первичном концентрате), %
	выход от веса исходного жира (первичного концентрата), %	содержание витамина А, и. е. на 1 г	выход витамина А от количества в исходном жире (первичном концентрате), %	кислотное число	количество от веса исходного жира (первичного концентрата), %	содержание витамина А, и. е. на 1 г	содержание витамина А от количества в исходном жире (первичном концентрате), %	кислотное число	

## Лабораторные опыты

## Китовый жир

## Дистилляция

30	18,0	6800	97,9	0,5	80,5	170	2,0	0,2	99,9
35	17,1	37000	88,0	2,0	82,5	470	5,7	0,2	93,7
40	16,6	32000	78,1	1,5	84,3	1500	18,5	0,2	96,6

## Редистилляция

30	19,6	35000	86,8	1,5	79,8	1500	3,2	0,4	90,0
35	18,5	155000	78,2	5,8	80,8	2300	5,3	0,4	83,5
40	17,2	148000	63,9	4,8	81,9	5000	11,7	0,4	75,6

## Жир мятая

## Дистилляция

30	19,1	10000	95,5	0,5	80,2	270	2,2	0,2	97,7
35	18,1	50000	85,1	2,2	81,0	800	6,5	0,2	91,6
40	17,4	47000	72,7	1,5	82,5	1800	14,9	0,2	87,6

## Редистилляция

30	24,1	50000	81,9	1,3	75,5	2000	3,0	0,4	84,9
35	22,0	170000	70,4	4,6	76,7	3900	6,0	0,4	76,4
40	20,2	160000	56,6	4,5	78,1	7500	11,7	0,4	68,3

## Производственные опыты

## Китовый жир

## Дистилляция

10	16,0	5000	96,0	0,3	82,4	200	3,3	0,1	99,3
12	14,9	30000	83,3	1,5	84,4	550	9,3	0,1	92,6
14	14,5	28000	72,2	1,5	85,2	600	10,2	0,1	82,4

## Редистилляция

10	19,8	30000	86,0	1,5	79,2	2000	5,3	0,3	91,3
12	19,0	130000	73,6	5,5	80,0	3000	8,1	0,3	81,7
14	16,2	116000	54,0	4,7	83,2	5000	13,8	0,3	67,8

## Жир мятая

## Дистилляция

10	18,2	10000	91,0	0,3	81,0	800	6,5	0,1	97,5
12	17,3	50000	79,6	1,5	82,0	1300	10,7	0,1	90,3
14	16,5	46000	66,0	1,2	82,5	1700	14,0	0,1	80,0

Скорость подачи, <i>мл/ч</i>	Концентрат				Жир-остаток				Общее количество витамина А от содержания в исходном жире (первичном концентрате), %
	выход от веса исходного жира (первичного концентрата), %	содержание витамина А, и. е. на 1 г	выход витамина А от количества в исходном жире (первичном концентрате), %	кислотное число	количество от веса исходного жира (первичного концентрата), %	содержание витамина А, и. е. на 1 г	содержание витамина А от количества в исходном жире (первичном концентрате), %	кислотное число	
Редистилляция									
10	24,4	50000	80,8	1,3	75,1	2000	3,0	0,2	83,8
12	22,3	166000	67,0	4,3	77,2	6500	10,0	0,2	77,0
14	19,0	130000	49,4	4,0	80,0	10000	17,6	0,2	67,0

Примечание. В таблице приведены средние данные трех лабораторных и трех производственных опытов.

фektivности дистилляции и редистилляции витамина А. При дистилляции исходных жиров повышение скорости подачи жира в лабораторных опытах с 30 до 40 *мл/ч* приводит к снижению содержания витамина А в концентратах из китового жира с 37000 до 32000 и. е. на 1 г и с 50000 до 42000 и. е. на 1 г в концентратах из жира минтая. В производственных опытах увеличение скорости подачи жира с 10 до 14 *л/ч* сопровождается снижением содержания витамина А соответственно с 30000 до 25000 и. е. на 1 г и с 50000 до 40000 и. е. на 1 г.

При редистилляции первичных концентратов повышение скорости подачи в тех же пределах приводит к следующему снижению содержания витамина А: в лабораторных опытах — с 155000 до 130000 и. е. на 1 г в концентратах из китового жира и с 170 000 до 140 000 и. е. на 1 г из жира минтая; в производственных опытах—соответственно с 130000 до 100 000 и. е. на 1 г и с 166000 до 130 000 и. е. на 1 г (табл. 4).

С увеличением скорости подачи жира выход витамина А также уменьшается: при дистилляции в лабораторных условиях китового жира на 19,8%, жира минтая на 22,8%; в производственных опытах соответственно на 23,8 и 25% (табл. 4).

При редистилляции в лабораторных опытах выход витамина А в концентратах из китового жира уменьшается на 22,9% и в концентратах из жира минтая на 25,3%; в производственных опытах — соответственно на 32,0 и 31,4% (см. табл. 4).

Таким образом, содержание и выход витамина А с повышением скорости подачи жира больше снижается при редистилляции концентратов, чем при дистилляции исходных жиров.

На основании теории диффузии можно предположить, что увеличение скорости подачи жира и, следовательно, толщины его слоя на испарителе вызывает снижение скорости дистилляции легколетучих глицеридов [5, 10, 15, 17], что должно уменьшать выход концентратов витамина А. Действительно, при дистилляции исходных жиров в лабораторных опытах выход концентратов из китового жира уменьшается на 1,4%, а концентратов из жира минтая на 1,7%. В производственных опытах выход концентратов соответственно снижается на 1,5 и 1,7%.

При редистилляции первичных концентратов в лабораторных опытах выход концентратов из китового жира уменьшается на 2,4, и для концентратов из жира минтая на 3,9%. В производственных опытах

выход концентратов в первом случае снижается на 3,6 и во втором — на 5,4% (см. табл. 4).

Органолептические свойства концентратов, получаемых при различных скоростях подачи жира на дистилляцию и редистилляцию, практически одинаковы.

Таблица 5

Изменение оптимальной температуры дистилляции витамина А в зависимости от скорости подачи жира

Температура дистилляции, °С	Концентрат				
	выход от веса исходного жира, %	содержание витамина А, и. е. на 1 г	кислотное число	выход витамина А от содержания в исходном жире, %	
				в отдельных фракциях	общий
Скорость подачи жира 10 л/ч					
180	4,0—4,4	40000—45000	5,3—5,6	17,8—22,0	88,7—99,7
200	4,5—5,0	55000—57000	4,0—4,4	27,5—31,6	
220	6,0—6,2	65000—67000	3,5—4,0	43,4—46,1	
Скорость подачи жира 12 л/ч					
200	4,3—4,6	45000—47000	4,0—4,3	21,5—24,1	87,2—96,2
220	4,8—5,0	59000—65000	3,9—4,2	31,5—31,6	
230	5,3—5,4	58000—60000	3,5—4,0	34,2—36,0	
Скорость подачи жира 14 л/ч					
220	3,9—4,1	50000—55000	5,5—6,0	21,7—25,1	81,7—89,7
230	4,9—5,0	55000—58000	4,0—4,2	30,0—32,2	
240	5,0—5,2	54000—56000	3,5—3,8	30,0—32,4	

Из приведенных данных следует, что оптимальная скорость подачи жира при дистилляции витамина А в интервале температур 200—230°С составляет 30 мл/ч в лабораторных и 10 л/ч в производственных условиях.

**Взаимозависимость скорости подачи жира и температуры дистилляции.** Снижение эффективности молекулярной дистилляции витамина А в результате увеличения скорости подачи жира может быть уменьшено повышением температуры [5, 7, 15]. При этом скорость дистилляции витамина А увеличивается за счет повышения скорости испарения, а также и скорости диффузии его из более удаленных слоев к поверхности испарения [10 и 16].

При молекулярной дистилляции наиболее часто одновременно изменяют скорость подачи жира и температуру дистилляции. Поэтому очень важно выяснить их взаимную зависимость. Для установления такой зависимости дистиллировали китовый жир при скорости его подачи 10, 12, 14 л/ч. Одновременно с увеличением скорости подачи жира температуру дистилляции повышали на 10—20°С, изменяя ее при этом в пределах 180—240°С. Исходный жир, полученный методом щелочного гидролиза печени кита-финвала, содержал 9000 и. е. витамина А на 1 г.

Из данных табл. 5 и рис. 6 следует, что при увеличении скорости подачи жира с 10 до 14 л/ч оптимальная температура дистилляции витамина А становится более высокой (230—240°С вместо 200—220°С). Однако повышение скорости подачи жира и температуры дистилляции не сопровождается улучшением результатов дистилляции. При скоро-



сти подачи жира 10 л/ч максимальное содержание витамина А в концентратах равно 67000 и. е. в 1 г, а выход его — 46,1%, при скорости подачи жира 14 л/ч максимальное количество витамина А составляет лишь 58000 и. е. в 1 г, а выход — 32,4%.

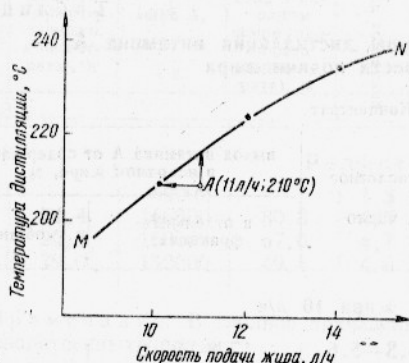


Рис. 7. Зависимость оптимальной температуры дистилляции витамина А от скорости подачи жира.

Пользуясь графической зависимостью оптимальной температуры дистилляции витамина А от скорости подачи жира (рис. 7), можно подбирать оптимальные условия молекулярной дистилляции витамина А из жиров в производственных условиях и контролировать этот процесс. При оптимальных режимах параметры дистилляции должны располагаться на кривой MN.

## ВЫВОДЫ

1. В результате исследования влияния температуры, давления остаточных газов в аппарате и скорости подачи жира на молекулярную дистилляцию и редистилляцию витамина А из китового жира и жира мятая установлено, что оптимальная температура этих процессов — 200—230°C, скорость подачи жира — 30 мл/ч в лабораторных опытах и 10—12 л/ч в производственных; давление остаточных газов в аппарате не должно превышать  $10^{-2}$  мм рт. ст.

2. Минимальное давление остаточных газов в аппарате наблюдается при дистилляции жиров, обработанных под вакуумом при температуре 110—130°C, при скорости подачи жира 10—12 л/ч и температуре дистилляции 200—220°C.

При увеличении скорости подачи жира оптимальная температура дистилляции витамина А повышается.

3. Эффективность молекулярной дистилляции китового жира выше эффективности дистилляции жира мятая, но органолептические свойства концентратов из жира мятая лучше.

4. На основании полученных данных может быть предложена новая технологическая схема получения концентратов витамина А из малоактивного китового жира и жира мятая с содержанием витамина А 5000—15000 и. е. в 1 г, основанная на применении повторной молекулярной дистилляции (редистилляции) первичных концентратов активностью 25000—80000 и. е. в 1 г.

Внедрение в производство редистилляции позволит значительно увеличить выпуск концентратов витамина А и более рационально использовать малоактивные жиры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ваганова А. Н. Получение витамина А и перспективы его развития. Технология и применение витамина А и каротина. Пищепромиздат, 1956.
2. Геккер И. Е., Шипалов М. С. Получение концентратов витаминов А и Е методом молекулярной дистилляции. «Витамины», 11, АН УССР, Киев, 1956.
3. Давыдова Ю. С., Лагунов Л. Л., Максимов С. И. Получение концентрата витамина А молекулярно-дистилляционным способом. Труды ВНИРО. Т. XXXV, Пищепромиздат, 1958.
4. Жавороцков Н. М., Майер А. И. Разделение смесей методом молекулярной дистилляции. Методы и процессы химической технологии. Сб. 1. АН СССР, 1955.
5. Коган М. И. Получение концентратов витамина А путем молекулярной дистилляции рыбьих жиров. Труды ВНИВИ, Пищепромиздат, 1947.
6. Коган М. И. Промышленное производство концентратов витамина А методом молекулярной дистилляции. Технология и применение витамина А и каротина. Пищепромиздат, 1956.
7. Максимов С. И. Исследования основных параметров процесса молекулярной дистилляции витамина А из жиров морских животных на батарейной установке. Сб. научных работ молодых специалистов. Изд-во журнала «Рыбное хозяйство», 1960.
8. Максимов С. И. О молекулярной дистилляции витамина А из жиров морских животных. Труды ВНИРО. Т. XLV, Пищепромиздат, 1962.
9. Максимов С. И. Получение концентратов витамина А из жиров морских животных методом повторной молекулярной дистилляции. Сб. аннотаций научных работ ВНИРО. Технология и механизация. Изд-во журнала «Рыбное хозяйство», 1962.
10. Матрозов В. И. Аппаратура для молекулярной дистилляции. Машгиз, 1954.
11. Шипалов М. С. Получение концентратов витамина А из жиров внутренностей рыб методом молекулярной дистилляции. «Рыбное хозяйство», 1946, № 6.
12. Шнайдман Л. О. Производство витаминов. Пищепромиздат, 1958.
13. Fawcett E. W. and McCowen I. L. Vacuum distillation. U. S. Pat. 2073202 9.III.1937.
14. Fraser R. Fractional short-path distillation U. S. Pat. 2128223 30.VIII.1938.
15. Hickman K. C. High vacuum short-path distillation. Chem. Rev. № 1, 34, 1944.
16. Hickman K. C. Commercial molecular distillation. Ind. Eng. Chem. v. 39, № 6, 1947.
17. Porter K. E. Practical progress in distillation. Manuf. Chem. 39, № 8, 1961.
18. Watt P. R. Molecular distillation. Chem. and Ind. № 21, 1961.