

УДК 665.215:577.16

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА  
КОНЦЕНТРАТА ВИТАМИНА А, ПРЕДЛОЖЕННОЙ ФИРМОЙ  
«РОУЗ-ДАУНС и ТОМПСОН»***Р. Р. ПЕРЕПЛЕТЧИК, Н. Е. НИКОЛАЕВА*

Получением концентрата витамина А высокой активности для витаминизации пищевых продуктов занимаются исследователи и промышленность многих стран.

В последние годы в Советском Союзе и за рубежом промышленное значение приобрел метод молекулярной дистилляции, который позволяет увеличить витаминную активность жира примерно в 10 раз и получить продукт с содержанием 200—300 тыс. и. е. витамина А в 1 г. Однако на молекулярную дистилляцию целесообразно направлять жир с содержанием витамина А не ниже 20 тыс. и. е. в 1 г и с кислотным числом не выше 1.

Методом молекулярной дистилляции перерабатывают витамин А в жире, полученный из печени китов способом мягкого щелочного гидролиза. Некоторые технологические операции способа мягкого щелочного гидролиза в промысловых условиях затруднены. Поэтому ищут другие возможности получения высокоактивных концентратов витамина А из печени антарктических китов. С этой целью Советский Союз приобрел две установки английской фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон», работа которых основана на экстракции из печени китов жира с витамином А при помощи трихлорэтилена.

Одна из этих установок была смонтирована на китобазе «Юрий Долгорукий».

Однако концентрат витамина А, получаемый на этой установке, не отвечает требованиям, предъявляемым к продукту, используемому для пищевых и медицинских целей. Концентрат содержит 35—50 тыс. и. е. витамина А в 1 г, имеет очень темную окраску, высокие вязкость и кислотное число (около 50), до 1,4% примесей нежирового характера и до 1,8% воды. Несмотря на то что за работой установки следят специалисты производства и научной группы китобазы, до настоящего времени не удалось получить концентрат витамина А хорошего качества.

ВНИРО было поручено проверить и уточнить в лабораторных условиях технологическую схему производства концентрата витамина А экстракционным способом, предложенную фирмой «Роуз-Даунс и Томпсон», чтобы на оборудовании фирмы получать концентрат витамина А хорошего качества.

Наши первые опыты были проведены строго по технологии фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон» с максимально возможной в лабораторных условиях имитацией ее оборудования и режимов процесса. В качестве растворителя применяли рекомендованный фирмой трихлорэтилен. Анализ подвергали сырье, промежуточные продукты, печеночную муку и концентрат витамина А. В них определяли содержание воды, жира, витамина А, кислотное число жира и в некоторых образцах концентрата — количество токоферолов (витамина Е).

Кроме того, проверяли полноту удаления трихлорэтилена из концентрата витамина А. Содержание воды, жира, витамина А, токоферолов, а также кислотное число жира определяли стандартными методами (ГОСТ 7636—55; ГОСТ 7047—55 и ВТУ Ф-2571—59 МПП)\*.

**Характеристика сырья.** Для опытов по получению концентрата витамина А использовали мороженую печень антарктических китов финвалов, а также кашалотов, хранившуюся при температуре  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Химический состав печени, использованной в опытах, и содержание в ней витамина А представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Содержание, %		Содержание витамина А в печени, и. е. на 1 г	Кислотное число жира печени
	вода	жир		

**Печень кашалота**

1	86,6	—	2550	16,1
2	76,2	1,9	2500	18,3
3	73,4	2,2	2640	16,5
4	74,8	4,5	3000	16,0
5	74,2	3,4	2800	47,0
6*	71,5	3,1	2100	42,7
7	74,9	4,4	3080	—
8	73,4	5,6	3700	14,0
9	72,5	3,0	3100	16,3
10	72,8	2,4	2850	18,1
11	71,7	3,0	2650	37,2
12	72,8	2,3	2900	56,0

**Печень финвала**

13	76,5	3,8	6750	22,8
14	76,4	3,2	7000	25,8
15	73,7	5,3	8980	38,6
16	73,7	4,4	6860	—
17	76,9	4,0	7700	—
18	77,1	3,5	7670	10,1
19	76,8	3,4	7440	—
20	76,8	3,9	6600	45,3
21	77,1	4,4	7600	52,5

\* Была использована задержанная печень финвала.

По содержанию воды, жира и плотных веществ печень кашалота и печень финвала мало отличались. Однако печень финвала оказалась примерно в 2,5 раза богаче витамином А, чем печень кашалота.

\* В аналитической работе участвовали: мл. научн. сотруд. Е. И. Новикова и техник Л. В. Сысоева.

Кислотное число жира печени кашалота колебалось от 14 до 56, а жира печени финвала — от 10,1 до 52,5.

**Технологическая схема фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон».** Концентрат витамина А и печеночную муку из печени китов на оборудовании и по схеме фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон» получают следующим образом (см. рисунок).

Печень измельчают на волчке, после чего коагулируют белки печени и частично удаляют из нее воду (до содержания воды около 60—65%); эти операции производят на нагретых валах, закрытых металлическим кожухом, под который непрерывно подается подогретый воздух.

Снятая с валов печень по транспортеру поступает в вакуум-сушильный агрегат, состоящий из двух параллельно расположенных горизонтальных цилиндров с лопастями для перемешивания и продвижения массы. В первом цилиндре, обогреваемом паром, печень сушится, во втором — охлаждается. Вода в вакуум-сушильном агрегате удаляется при относительно низких температурах до содержания ее в печени около 25%.

Подсушенная печень подается в экстрактор и при непрерывном перемешивании обрабатывается трихлорэтиленом, предварительно нагретым примерно до 70°C. Экстракцию ведут при нагревании глухим паром до 70°C и перемешивании. Всего проводят 2—3 экстракции, продолжительностью около 15 мин каждая. Полученную мисцеллу фильтруют через специальные фильтры.

Трихлорэтилен из мисцеллы удаляют нагреванием под вакуумом. Остатки растворителя удаляют пропусканием через жир острого пара. Полученный жир — концентрат витамина А — фильтруют на фильтр-прессе под давлением. Оставшуюся обезжиренную печень в том же экстракторе обрабатывают острым паром для удаления из нее остатков трихлорэтилена. После этого печень высушивают в специальном аппарате.

**Опыты по получению концентрата витамина А экстракцией жира трихлорэтиленом.** В опытах по технологии фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон», а также по технологии с коагуляцией белков печени не на нагретых валах, а путем варки печени (с последующим отделением сока прессованием) [4] концентраты витамина А почти не отличались от концентрата, полученного на китобазе «Юрий Долгорукий». Они также имели очень темную окраску, высокие кислотные числа и вязкость. Трихлорэтилена и воды в них не было.

Для снижения вязкости и более полного извлечения витамина А в одном из опытов (опыт 21), проводившемся по технологии фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон», было внесено следующее дополнение. Высушенную под вакуумом печеночную массу перед экстракцией из нее жира трихлорэтиленом тщательно перемешали с небольшим количеством соевого масла (1,5% от веса сырья). В результате получили концентрат витамина А со значительно меньшей вязкостью, что позволило его фильтровать. Выход витамина в этом опыте был около 100%, кислотное число жира — 43,4, цвет — темно-коричневый, запах — прогорклого жира.

В табл. 2 приведены данные о выходе и качестве концентратов витамина А.

Эти опыты показали, что по технологической схеме, рекомендуемой фирмой «Роуз-Даунс и Томпсон», а также при замене в этой схеме коагуляции белков печени на нагретах валах варкой печени и прессованием нельзя получить концентрат витамина А хорошего качества. Следовательно, рафинация концентрата витамина А является неизбежной.

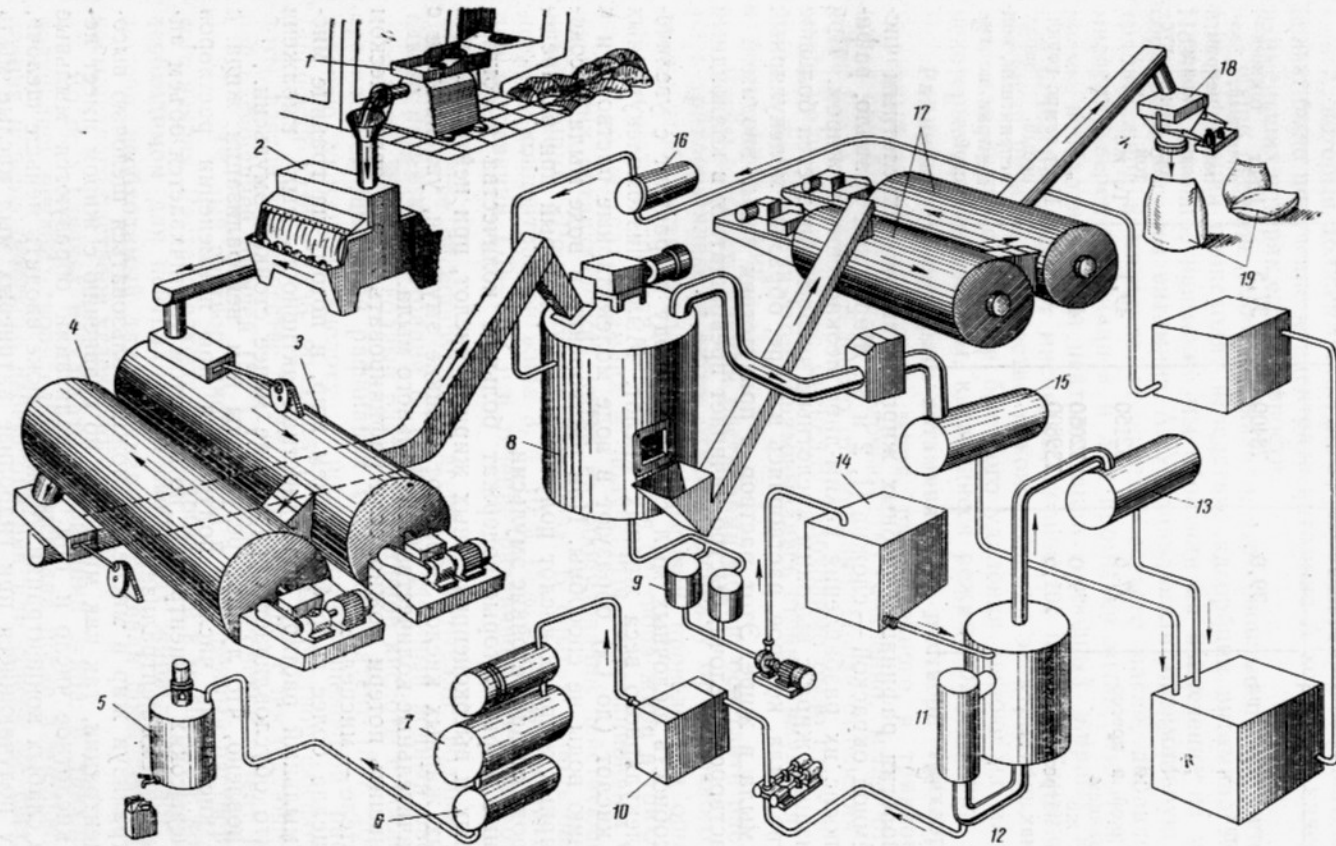


Схема переработки китовой печени экстракцией трихлорэтиленом:

1 — волчок; 2 — коагулятор; 3 — вакуумная сушилка; 4 — вакуумный охладитель; 5 — нормализатор; 6 — охладитель; 7 — приемный танк; 8 — экстрактор; 9 — фильтры; 10 — фильтрпресс; 11 — испаритель растворителя; 12 — отстойник растворителя; 13 — бак растворителя; 14 — бак мисцеллы; 15 — конденсатор; 16 — подогреватель; 17 — сушилка и охладитель; 18 — весы; 19 — мука.

№ опыта	Коагуляции белков печени	Выход витамина А в % от его содержания в сырье	Содержание витамина А в 1 г концентрата, и. е.	Кислотное число концентрата	Органолептическая оценка концентрата
1	На нагретых ва- лах	79,0	78400	37,5	Цвет темно-коричневый, запах неприятный, концентрат очень густой
2	Варкой и прессованием	97,6	92150	49,1	То же
3	То же	79,0	72050	48,1	"
21	На нагретых ва- лах	101,6	139800	—	Цвет темно-коричневый, запах неприятный, концентрат не густой

Технология рафинации рыбных жиров с высоким кислотным числом и темной окраской — сложна [1, 2 и 4]. Жиры, как правило, рафинируют после их разбавления каким-либо неокисленным жиром. При нейтрализации жира с высоким кислотным числом образуется большое количество мыла, которое, растворяясь в жире, образует молекулярный раствор мыла в жире. Этот раствор в присутствии воды, вводимой в жир с раствором щелочи, быстро начинает превращаться в коллоидный раствор.

Способность щелочных мыл связывать воду возрастает с увеличением молекулярного веса жирных кислот. Мыла низкомолекулярных жирных кислот (до  $C_6$ ) образуют в воде молекулярные растворы и к связыванию воды не способны. При растворении в воде мыла высокомолекулярных жирных кислот получается гель, который при распределении в воде создает стойкие эмульсии.

Рыбные жиры, которые содержат большие количества высокомолекулярных и високонепредельных жирных кислот, при нейтрализации свободных жирных кислот образуют стойкие эмульсии, увлекающие с собой значительные количества нейтрального мыла.

Уменьшить потери можно, если рафинировать жир в органическом растворителе — мисцелле.

Мисцелла более гидрофобна, чем жир, и потому на границе мисцелла — мыльный раствор поверхностная активность мыл выражена слабее, что обуславливает образование менее стойкой эмульсии.

Установлено, что лучшие результаты при нейтрализации жира с большим кислотным числом получаются при применении растворов щелочи невысоких концентраций, но при этом увеличивается объем аппаратуры и время нейтрализации.

Нейтрализуя жир в мисцелле, можно пользоваться щелочью высокой концентрации, так как мисцелла по сравнению с жиром имеет невысокое кислотное число и при нейтрализации образуются мыльные растворы слабых концентраций. Можно также вводить меньше щелочи, поскольку получающиеся при гидролизе натриевых мыл кислые мыла в растворителе почти не растворяются. В результате снижается количество омыленного нейтрального жира.

Мисцелла по сравнению с жиром имеет меньшую вязкость и больший удельный вес. Большая разность плотностей в системе способст-

вует лучшему отделению соапстока с меньшим количеством увлекаемого им нейтрального жира.

Вся имеющаяся литература о рафинации жира в мисцеллах, кроме работ ВНИРО [4, 5], не касается рафинации жира, содержащего витамин А, который должен быть при рафинации сохранен. Поэтому нашей целью было получение концентрата витамина А хорошего качества при наименьших потерях его активности.

Наши прежние работы показали, что основные потери витамина А при рафинации происходят вследствие адсорбции витамина А мылом. Поэтому основное внимание мы обратили на извлечение из мыла адсорбированного им витамина А. Устанавливали оптимальную концентрацию жира в мисцелле, количество соевого масла, добавляемого в мисцеллу перед рафинацией и для промывки мыла, избыток щелочи, время, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот и для отделения мыла от мисцеллы, количество промывок мисцеллы для удаления щелочи, количество и концентрация электролитов, необходимые для лучшего и более быстрого удаления щелочи из мисцеллы и некоторые другие вопросы, касающиеся режима рафинации.

**Рафинация концентрата витамина А в растворе трихлорэтилена.** В первых опытах осветление жира, растворенного в трихлорэтилене, после обработки раствора щелочью шло медленно, мыло отделялось лишь после продолжительного отстаивания. После отделения твердого мыла мало посветлевшую мисцеллу необходимо было отмыть водой от мыла и щелочи. При этом образовывалась стойкая эмульсия: трихлорэтилен — вода — жир.

Чтобы выяснить какими растворами можно осветлить раствор жира в трихлорэтилене, а затем отмыть мисцеллу от щелочного мыла, а также чтобы установить режимы промывки, провели ряд опытов. Исходным материалом для приготовления раствора жира в трихлорэтилене был концентрат витамина А, полученный экстракционным способом из печени антарктических китов на оборудовании действующей установки фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон». В опытах использовали мисцеллы с концентрацией жира 3, 4, 10 и 15%. Рафинировали мисцеллы при нагревании (70—80°С) в течение различного времени: от 10 мин до 1,5 ч.

В качестве рафинирующего агента испытывали: водные растворы едкого натра концентрации 6:12 и 24%; 24<sup>0</sup>/<sub>6</sub>-ный водный раствор едкого кали; 50<sup>0</sup>/<sub>6</sub>-ный водный раствор лимонной кислоты с последующим проведением щелочной рафинации (японский патент 1837, 20—3—57); ледяную уксусную кислоту с последующей щелочной рафинацией (японский патент 1836; 20—3—57); 40%-ный раствор фосфорной кислоты, взятой в количестве до 2% от веса жира, с последующей щелочной рафинацией горячей (80°С) мисцеллы (японский патент 1836, 20—3—57); 24%-ный раствор едкого натра и насыщенный раствор углекислого натрия. Раствор едкого натра добавляли к мисцелле в количестве, необходимом для нейтрализации свободных жирных кислот. Избыток щелочи, необходимый для рафинации создавали добавлением к смеси насыщенного раствора углекислого натрия.

Во всех случаях результаты рафинации жира в трихлорэтилене получились неудовлетворительные: мисцелла после длительного отстаивания и периодического перемешивания или совсем не светлела или осветлялась незначительно.

Во всех опытах мыло образовывалось очень медленно, почти не уплотнялось, было рыхлым и распространялось по всей толще мисцеллы.

Промывали мисцеллу холодной водой, горячей водой, 10%-ным и

насыщенными растворами хлористого натрия и насыщенным раствором сернокислого натрия.

Кроме того, чтобы лучше отделить мыла, их осаждали сернокислым или хлористым натрием, а затем промывали мисцеллу растворами этих же солей или водой. Во всех случаях образовывалась стойкая эмульсия, которую не удавалось разбить ни электролитами, ни спиртом.

Из проведенных опытов следует, что мисцеллы на основе трихлорэтилена рафинировать очень трудно и получить при этом жир хорошего качества нельзя. Поэтому мы отказались от применения трихлорэтилена для экстракции концентрата витамина А из печени китов.

**Рафинация концентрата витамина А в растворе дихлорэтана.** Концентрат витамина А растворяли в дихлорэтаноле без подогревания. В некоторых опытах в полученную мисцеллу добавляли немного соевого масла. Перед рафинацией определяли количество щелочи, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, перешедших в мисцеллу вместе с жиром.

Предварительными опытами было установлено, что мисцелла осветляется только в том случае, когда при рафинации вводят десятикратное количество щелочи против необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот. В отдельных опытах вводили различный избыток щелочи сверх этого количества. На основании прежних опытов во всех случаях для рафинации применяли 24%-ный раствор едкого натра.

Мисцеллу со щелочью подогревали до 70—80°C в течение 15 мин при периодическом перемешивании и затем оставляли на определенное время (от 1,5 до 20 ч), перемешивая через 15—20 мин. После этого в верхней части раствора образовывалось плотное кольцо мыла, а раствор жира в растворителе из темно-коричневого становился светло-желтым.

Осветленный раствор жира отделяли, а мыло, которое адсорбировало значительные количества витамина А, промывали несколько раз растворителем до почти отрицательной реакции на витамин А. В некоторых опытах мыло обрабатывали небольшим количеством соевого масла, а затем промывали растворителем.

Осветленную мисцеллу промывали до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину. В отдельных опытах мисцеллу промывали раствором сернокислого натрия или поваренной соли и затем водой. Число промывок в опытах было не одинаковым и зависело главным образом от того, какой избыток щелочи был взят для нейтрализации жира.

Нейтральную мисцеллу дистиллировали под вакуумом. Остатки растворителя удаляли также под вакуумом с применением перегретого пара.

В табл. 3 приведены данные об условиях рафинации концентрата витамина А в отдельных опытах и полученные при этом результаты.

Наиболее трудоемкими операциями при рафинации концентрата витамина А являются выделение витамина А из адсорбировавшего его мыла и промывание мисцеллы от щелочи. Опыт показал, что чем больше избыток щелочи, тем больше образуется мыла, тем оно плотнее и тем труднее промывать мисцеллу от щелочи.

Избыток щелочи, равный 5% (от 10-кратного), обеспечивает нейтрализацию свободных жирных кислот и осветление мисцеллы в течение 1,5 ч; при таком избытке щелочи вполне достаточно трех промывок мисцеллы от щелочи: одной раствором электролита и двух — водой.

Таблица 3

Приготовление мисцеллы		Рафинация мисцеллы			Характеристика рафинированного концентрата			Выход витамина А, % от исходного содержания
примерная концентратная жира в мисцелле, %	добавлено соевого масла, % от рафинируемого жира	примерная концентратная мисцеллы, %	избыток щелочи сверх 10-кратного, %	продолжительность образования и отделения мыла, ч	цвет	кислотное число	содержание витамина А, и. е. на 1 г	
								3,3
5	100	10	20	20	"	0,8	—	
5	100	10	11	3	Светло-желтый	1,0	43900	
10	100	20	10	1,5	Янтарный	0,4	37715	91,5
10	100	20	10	2,0	"	0,5	42000	99,6
10	Для промывания мыла 10	10	5	1,5	Янтарный	0,6	35100	96,3
10	То же	10	5	1,5	"	0,8	43200	99,5

При обработке мыла соевым маслом в количестве, составляющем не более половины веса концентрата витамина А, для экстракции масла с витамином А из мыла достаточно двух-трех промывок дихлорэтаном, объем которого должен быть в 1—2 раза больше объема промываемого мыла.

Был разработан режим рафинации, используя который можно получать концентрат витамина А хорошего качества при небольших потерях витамина А. Эти опыты показали, что при рафинации концентрата нецелесообразно его разбавлять соевым или каким-либо другим маслом. Обрабатывать маслом необходимо мыло, получающееся при нейтрализации концентрата щелочью, такая обработка способствует извлечению витамина А из мыла и, кроме того, находящиеся в масле токоферолы предохраняют витамин А от разрушения при рафинации и при хранении рафинированного концентрата. Применявшееся в опытах соевое масло содержало 78 мг<sup>100</sup>/о токоферолов.

В наших опытах выход витамина А при рафинации концентрата колебался от 91,5 до 100<sup>100</sup>/о, т. е. потери витамина А были очень небольшими.

	Образец 9 р	Образец 11 р
Концентрат витамина А до рафинации, г . . . . .	25	10
Токоферолы		
мг на 1 г . . . . .	1,21	1,2
всего, мг . . . . .	30,3	12
Соевое масло, г . . . . .	25	10
Токоферолы		
мг на 1 г . . . . .	19,6	0,78
всего, мг . . . . .	19,6	7,8
Итого взято токоферолов, мг . . . . .	49,9	19,8
Концентрат витамина А после рафинации, г . . . . .	27,4	12,4
Токоферолы		
мг на 1 г . . . . .	1,31	1,22
всего, мг . . . . .	35,9	15,1
Потери токоферолов в опыте, % . . . . .	28	23,8



При рафинации разрушалось 23—28% токоферолов\* от их первоначального содержания в концентрате.

На основании проведенных опытов по рафинации концентрата витамина А, полученного на установке фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон», в растворе дихлорэтана можно рекомендовать промышленности технологию и режим рафинации жира с витамином А.

**Получение концентрата витамина А экстракцией жира дихлорэтаном из печени китов.** Взяв в качестве растворителя дихлорэтан, используемый в маслоэкстракционном производстве, концентрат витамина А получали по технологической схеме фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон», включив в нее процесс рафинации жира в мисцелле. При этом в некоторых опытах коагуляцию белков печени на валах заменяли варкой печени с последующим прессованием (по схеме комплексного использования печени) и в сухую печень перед экстракцией вводили соевое масло, что, как показали наши опыты (5 и 6), сокращает потери жира и витамина А. Все опыты можно разбить на четыре группы.

**I группа** — опыты 5, 6, 7, 12, в которых: а) коагуляцию белков печени проводили по технологической схеме ВНИРО, разработанной для комплексного использования печени (варка печени с последующим прессованием); б) для полноты извлечения витамина А к сухой печеночной массе перед экстракцией из нее жира с витамином добавляли соевое масло или соевое масло добавляли в мисцеллу перед ее рафинацией для защиты витамина А от разрушения при рафинации и при удалении растворителя (опыт 6).

**II группа** — опыты 11 и 13, в которых: а) белки печени коагулировали по технологии фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон»; б) соевое масло добавляли в печеночную массу перед экстракцией из нее жира с витамином А.

**III группа** — опыты 14, 15 и 16, в которых для более полного извлечения адсорбированного витамина А мыло обрабатывали соевым маслом.

**IV группа** — опыты 17, 18, 19, 20, в которых белки печени коагулировали по технологии фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон». Остальные операции аналогичны операциям опытов третьей группы.

Общими во всех опытах были: режимы экстракции жира растворителем, рафинация щелочью, промывка мыла растворителем и промывка мисцеллы от щелочи. Как правило, жир экстрагировали путем двух-, трехкратной обработки подсушенной печени дихлорэтаном при нагревании (70—80°C) в течение 0,5 ч и периодическом перемешивании. Соотношение экстрагируемой массы и растворителя было при первой экстракции 1:3 (по весу), в двух последующих 1:2. Мисцеллы сливали через фильтр и собирали в общем сборнике. Жир рафинировали в мисцелле 24% -ным раствором едкого натра, взятым в избытке против десятикратного количества, потребного для нейтрализации свободных жирных кислот. Избыток щелочи колебался от 5 до 27%. Мисцеллу нагревали до 70—75°C, после чего к ней добавляли 24% -ный раствор едкого натра и при указанной температуре выдерживали 10—15 мин. Затем мисцеллу переносили в делительную воронку, заполняя половину ее объема; в воронке мисцеллу взбалтывали 6—8 раз на протяжении 1,5—2 ч. Осветление мисцеллы заканчивалась через 2 ч.

Слой образовавшегося мыла разрушали встряхиванием и мисцеллу вместе с мылом фильтровали на воронке Бюхнера с фильтром из

\* На китобазе «Юрий Долгорукий» к готовому концентрату витамина А добавляют токоферолы для предохранения от разрушения витамина А.

бумаги; воронку подключали к вакуумному насосу. Отделившееся мыло несколько раз промывали небольшими порциями дихлорэтана до отрицательной реакции с треххлористой сурьмой (допустимо слабо голубое окрашивание), т. е. практически до полного удаления витамина А.

Обычно требовалось шесть-семь промывок, поэтому в других опытах (табл. 4) была введена дополнительная операция: мыло до промывания его растворителем в течение 3—5 мин тщательно перемешивали с 1—1,5% соевого масла. Масло отделяли от мыла на воронке Бюхнера под вакуумом, после чего мыло на этой же воронке промывали растворителем. В этом случае можно делать три-четыре промывки. Мисцеллу вместе с дихлорэтаном, которым промывали мыло, помещали в большую делительную воронку и промывали растворами солей или водой до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину.

В табл. 4 приведены данные опытов с дихлорэтаном, из которых видно, что промывка мисцеллы от щелочи проходит быстрее и требует меньшего расхода воды или раствора соли тогда, когда для рафинации вводится меньший избыток щелочи. Лучшие результаты по рафинации жира в мисцелле с концентрацией от 4 до 11% получены при избытке щелочи против десятикратного количества, необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот, равном 5%. При этом мисцеллу достаточно промыть один раз 10%-ным раствором хлористого натрия, взятым в количестве 30% от объема мисцеллы, и затем два раза холодной водой. В некоторых опытах оказалось достаточным промыть мисцеллу два раза: один раз раствором поваренной соли и второй — водой.

На основании проведенных данных, рафинировать жир в мисцелле следует при содержании в ней около 10% жира; если жира в мисцелле меньше, из нее следует удалить часть растворителя в дистилляторе.

После коагуляции белков на нагретых валах печень содержит влаги в среднем на 11% больше, чем сваренная после прессования\* (табл. 5). То же относится и к печеночной массе после сушки. Если предварительно прогретая на валах печень после сушки содержит влаги в среднем 35,7%, то в проваренной и отпрессованной печени после сушки находится в среднем 25,2% воды. Наибольший выход витамина А был в опытах, где белки печени коагулировали при помощи варки при температуре 70°С в течение 15 мин, а затем отделяли печеночный сок прессованием (см. табл. 5). При этом печеночную массу после прессования измельчали на волчке. В результате получалась рыхлая масса, которая значительно быстрее высушивалась, чем печеночная масса после коагуляции белков на нагретых валах.

При варке печени, а также при коагуляции белков печени на валах витамин А практически не разрушается. При сушке печени под вакуумом содержание витамина А в ней также почти не изменяется. Основные потери витамина А при получении концентрата витамина А происходят вследствие его частичного разрушения при экстракции, неполного извлечения жира из печени, а также при рафинации жира (табл. 6).

Влажность печени после сушки в некоторых опытах была довольно высокой (см. табл. 5). В этих опытах выход витамина А был ниже, так как чем меньше влажность экстрагируемой массы, тем легче и полнее экстрагируется жир.

Влажность печеночной массы после экстракции была различной и в отдельных опытах колебалась от 10,7 до 38,3%, что также связано с влажностью печеночной массы после сушки, т. е. после экстракции.

\*) По данным отчета научной группы китобазы «Юрий Долгорукий», содержание влаги в печени, снятой с валов коагулирующего агрегата, колебалось от 45 до 61%.

№ опыта	Способ коагуляции белков печени	На каких этапах добавляли соевое масло	Рафинация мисцеллы 24%-ным раствором едкого натра		Промывка рафинированной мисцеллы от щелочи			Концентрат витамина А			
			концентрация жира в мисцелле	избыток щелочи, %*	число промывок	чем промывали	промывная жидкость на одну промывку мисцеллы, % от объема мисцеллы	содержание витамина А, и. е. на 1 г	выход витамина А, % от его содержания в сырье	органолептическая оценка	
<b>Без применения масла для промывки</b>											
5	Варка	В печенъ после вакуум-сушки	2,9	27	6	Водой	50	92500	98,6	85,9	Цвет светло-янтарный, запах нормальный
7	Варка	То же	2,0	10	5	Водой	50	80370	73,1		
12	Варка	То же	1,8	5	3	10%-ным раствором $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , водой (1 раз)	50	80350	84,5		
6	Варка	В мисцеллу	—	16	6	Водой	50	84180	87,3	72,7	Цвет янтарный, запах нормальный
11	На нагретых валах	В печенъ после вакуум-сушки	1,9	10	4	7%-ным раствором $\text{NaCl}$ , водой горячей и холодной (2 раза)	50	44200	70,5		
13	То же	То же	1,5	15	4	10%-ным раствором $\text{NaCl}$ (2 раза), водой	50	173500	75,0		

№ опыта	Способ коагуляции белков печени	На каких этапах добавляли соевое масло	Рафинация мисцеллы 24%-ным раствором едкого натра		Промывка рафинированной мисцеллы от щелочи			Концентрат витамина А			
			концентрация жира в мисцелле	избыток щелочи, %*	число промывок	чем промывали	промывная жидкость на одну промывку мисцеллы, % от объема мисцеллы	содержание витамина А, и. е. на 1 г	выход витамина А, % от его содержания в сырье	органолептическая оценка	
<b>С применением масла для промывки</b>											
14	Варка	В печень после вакуум-сушки	3,8	5	3	10%-ным раствором NaCl (2 раза), водой	50	103800	94,4	90,1	Цвет светлоянтарный, запах нормальный
15	Варка	То же	$\frac{2,5^{**}}{4,5}$	5	3	10%-ным раствором NaCl (1 раз)	50	140600	76,1		
16	Варка	То же	$\frac{2,1}{9,4}$	5	3	10%-ным раствором Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 раза), водой	30—35	141570	100,0		
17	На нагретых валах	То же	$\frac{1,6}{10,4}$	5	3	10%-ным раствором NaCl (2 раза), водой	30	116080	71,2	80,8	Цвет янтарный, запах нормальный
18	На нагретых валах	То же	$\frac{2,0}{6,9}$	5	2	То же	50 75	157300	76,2		
19	На нагретых валах	То же	$\frac{1,9}{11,0}$	5	3	10%-ным раствором NaCl, водой (1 раз)	30 50	118400	70,9		
20	На нагретых валах	Не добавляли	$\frac{1,7}{5,8}$	5	3	То же	30 50	139790	105,0		

\* Сверх десятикратного количества щелочи, необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот.

\*\* Цифры в числителе — концентрация мисцеллы, полученной при экстракции жира из высушенной печени; в знаменателе — концентрация мисцеллы после ее упаривания перед рафинацией.

Таблица 5

№ опыта	Содержание влаги, %				
	в сырье	после коагуляции		после вакуум-сушки	в муке (после обезжиривания)
		на валах	варкой с прессованием		
<b>Печень кашалота</b>					
1	86,6	68,2	—	41,2	—
2	76,2	—	53,8	32,8	14,4
3	—	—	50,0	21,0	10,7
4	74,8	—	51,7	17,1	—
5	74,2	—	54,5	23,0	22,2
7	74,9	—	56,4	25,3	20,8
12	72,8	—	57,1	30,0	21,7
6	71,5	—	58,5	26,6	20,8
11	71,7	60,3	—	37,3	29,2
<b>Печень финвала</b>					
13	76,5	66,9	—	43,9	38,3
14	76,4	—	59,3	31,4	25,2
15	73,7	—	55,7	—	16,3
16	73,7	—	56,4	19,7	11,6
17	76,9	67,7	—	27,7	16,1
18	77,1	66,3	—	32,6	24,4
19	76,8	63,4	—	29,5	12,9
20	76,8	66,8	—	34,6	21,0
24	77,0	72,0	—	38,9	34,2
				(обработана варкой)	
Среднее содержание	75,7	65,4	55,3	25,2	18,2
				(обработана на валах)	
				35,7	25,1

Кислотное число жира печени после коагуляции в ней белков варкой снижается, очевидно, за счет того, что свободные низкомолекулярные жирные кислоты жира растворяются в воде и переходят в отделяемый прессованием печеночный сок (табл. 7).

Кислотное число жира печеночной массы после сушки, как правило, увеличивается. Это согласуется с данными, полученными в других работах [3]. Исключением явились опыты 20 и 21, где была использована печень, которая в течение нескольких дней хранилась при сравнительно высокой температуре (минус 2—5°C). В этих опытах образовавшиеся при хранении низкомолекулярные летучие жирные кислоты, по-видимому, улетучились во время сушки.

После щелочной рафинации все образцы концентрата витамина А, как правило, имели кислотные числа, близкие единице. Следовательно, во всех опытах был получен продукт, пригодный для пищевой промышленности, медицинских целей, а также для повышения активности концентрата витамина А методом молекулярной дистилляции.

**Хранение концентрата витамина А.** Необходимо было определить степень сохранности витамина А в концентратах при его экстракции органическим растворителем. Для этого образцы концентрата витамина А, полученные экстракцией дихлорэтаном с последующей рафинацией

Таблица 6

№ опыта	Витамин А в сырье, млн. и. е.	Витамин А в массе после коагуляции или прессования		Витамин А в массе после сушки			Витамин А в массе после экстракции			Витамин А в концентрате		Технология концентрата витамина А
		в % от витамина в сырье	тыс. и. е.	тыс. и. е.	в % от витамина в отпрес- сованной массе	в % от витамина в сырье	и. е.	в % от сухой печени	в % от витамина в сырье	тыс. и. е.	в % от витамина в сырье	
5	1960	107,7	2122	1905	90,1	97,1	77000	4,0	3,9	1928,5	98,6	Комплексное использо- вание печени китов (ВНИРО)
6	1470	—	—	—	—	—	65910	—	4,4	1283	87,3	
7	2248	93,6	2106	2400	113,9	106,7	120250	5,0	5,3	1644	73,1	
12	2610	85,6	2235	2366	105,8	90,6	102750	4,3	3,9	2205	84,5	
11	1800	—	1645	—	—	—	55200	—	—	1270	70,5	Фирмы «Роуз-Даунс»
13	5400	103,1	5572	5157	92,5	95,4	42900	7,8	7,4	4050	75,0	
14	4410	—	—	4218	—	95,8	119700	2,8	2,7	4161	94,3	Комплексное использо- вание печени китов (ВНИРО)
15	6286	88	5535	—	—	—	139650	—	2,2	4785	75,1	
16	4459	—	—	—	—	—	25080	—	5,6	4148	93,0	
17	3850	92,9	3578	3635	101,5	94,4	247600	6,8	6,4	2742,5	71,2	
18	6136	85,1	5223	5662	103,5	92,2	153520	2,7	2,5	5654	76,2	Фирмы «Роуз-Даунс»
19	4895	85,4	4181	4700	112,4	96,0	34600	7,3	7,0	4230	70,9	
20	5280	100	5503	5971	>100	>100	267500	4,4	5,0	5569	105,0	Фирмы «Роуз-Даунс»; экстракция трихлор- этиленом без рафина- ции
21	4940	90,9	4494	—	—	—	106600	—	2,1	5021	101,6	

Таблица 7

№ опыта	Кислотные числа жира				
	сырья	печени			концентрата
		после коагуляции белков		после сушки	
		на валах	варкой с прессованием		
<b>Без рафинации</b>					
1	16,1	—	—	—	37,5
2	18,3	—	—	—	49,1
3	16,5	—	—	—	48,1
21	52,5	39,5	—	37,2	29,3
4	16,0	—	5,2	29,0	—
<b>Рафинация жира, растворенного в дихлорэтано</b>					
5	57,0	—	47,0	48,0	0,8
7	88,0	—	17,3	40,0	1,4
12	56,0	—	16,4	37,5	1,1
6	65,5	—	42,7	54,7	1,1
11	37,2	31,1	—	35,0	1,6
13	22,8	—	—	31,7	1,8
14	25,8	—	26,1	31,7	0,7
15	38,6	—	25,7	36,0	0,7
16	—	—	—	—	0,6
17	—	—	—	—	0,5
18	10,1	16,1	—	25,6	0,6
19	—	21,8	—	24,6	0,8
20	45,3	50,7	—	38,3	0,5

их в мисцелле, поместили в склянки из бесцветного стекла и хранили при 20—25°C в темноте. Кроме того, на хранение были поставлены рафинированные концентраты витамина А с китобазы «Юрий Долгорукий». Эти концентраты имели разную А-витаминную активность и содержали неодинаковое количество токоферолов.

Все образцы концентратов витамина А хранили в течение 4 месяцев. В табл. 8 приведены данные, характеризующие содержание витамина А, токоферолов, а также кислотные числа исходных концентратов витамина А и после их хранения.

Из этих данных видно, что, несмотря на относительно жесткие условия, витамин А в концентратах сохраняется вполне удовлетворительно. Только в одном из 10 образцов (образец 12) разрушилось 37,6% витамина А, в остальных — не более 18%.

Рафинированный нами концентрат с китобазы «Юрий Долгорукий» практически не изменил А-витаминную активность (образцы 9р и 11 р). На наш взгляд это объясняется присутствием токоферолов.

Мы рафинировали концентрат витамина А, содержащий 121,1 мг% токоферолов. При рафинации концентрата для извлечения витамина А из мыла, образовавшегося при нейтрализации мисцеллы, мы применяли соевое масло, которое также содержало 78 мг% токоферолов. В результате рафинации часть токоферолов разрушилась и в рафинированном концентрате осталось в среднем 125 мг%.

Токоферолы при хранении концентратов витамина А разрушились несколько больше, чем витамин А, предохраняя его от разрушения (табл. 8). Кислотное число концентратов в некоторых образцах не изменилось, а в некоторых изменилось в очень малой степени, что свидетельствует об отсутствии процесса гидролиза в концентратах.

Мг концентрата витамина А	До хранения				После хранения				
	внешний вид	витамин А, и. е. на 1 г	токоферолы, мг %	кислотное число	витамин А		токоферолы		кислотное число
					и. е. на 1 г	% к содер- жанию до хранения	мг %	% к содер- жанию до хранения	
5	Прозрачно-золотистого цвета	77900	62,6	0,8	63450	81,4	62,4	99,6	1,5
8	Желтого цвета, имеется отстой	43500	62,2	—	37200	86,5	44,7	71,9	1,6
11	Янтарный	44200	85,7	1,6	36360	82,2	61,4	71,6	1,6
12	Светло-желтый	72300	78,7	1,1	45850	63,4	55,7	70,7	1,8
13	Янтарный	188200	131,5	1,8	182160	96,7	108,7	82,6	1,8
14	Светло-янтарный	103800	109,4	0,7	92000	88,6	70,9	64,8	0,7
15	Светло-янтарный	140600	165,2	0,7	149000	100	117,3	71,0	0,7
16	Светло-янтарный	141570	115,8	0,6	135400	95,6	87,5	75,7	0,6
9р*	Светло-янтарный	36000	131,0	0,4	37500	100	125,4	95,7	0,4
11р*	Золотисто-желтый	35100	121,9	0,6	34130	97,2	89,0	73,0	0,6

\* Концентрат витамина А с китобазы «Юрий Долгорукий», рафинированный во ВНИРО.

### ВЫВОДЫ

1. Технологическая схема производства концентрата витамина А из печени китов, предложенная фирмой «Роуз-Даунс и Томпсон» не может обеспечить получение продукта высокого качества.

2. Рекомендуется внести следующие изменения в технологическую схему, предложенную фирмой «Роуз-Даунс и Томпсон»:

а) для более полной экстракции из печени жира с витамином А, а также для снижения вязкости концентрата и предохранения его от разрушения при получении и хранении, в печеночную массу перед экстракцией необходимо добавить растительное масло, богатое токоферолами (соевое, кукурузное, рафинированное хлопковое) в количестве 40% от веса экстрагируемой массы или 1—1,5% от веса сырья;

б) выделенный из печени жир с витамином А для снижения его кислотного числа и осветления необходимо рафинировать;

в) жир следует рафинировать в мисцелле, т. е. в растворе жира в органическом растворителе. Оптимальная концентрация жира в мисцелле составляет около 10%;

г) поскольку рафинировать жир в растворе трихлорэтилена трудно из-за образующихся при этом стойких эмульсий трихлорэтилена с водой, лучше экстрагировать жир из печени дихлорэтаном и рафинировать его также в растворе дихлорэтана. Для нейтрализации жира в мисцелле применять 24%-ный водный раствор едкого натра. Избыток щелочи должен составлять 5% от 10-кратного количества, необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот;

д) образующееся при нейтрализации жира мыло адсорбирует витамин А, который после отделения от мыла нейтральной мисцеллы, следует извлечь из мыла путем его обработки растительным маслом (около 2% от веса печени, взятой для экстракции жира). После отделения масла мыло необходимо промыть растворителем до слабо положительной реакции на витамин А с треххлористой сурьмой;

е) после дистилляции из мисцеллы основной массы дихлорэтана оставшийся в жире растворитель следует удалить путем пропускания через жир перегретого пара при небольшом вакууме;



ж) чтобы использовать печень для производства антианемического препарата, концентрата витамина А и кормовой муки коагуляцию белков печени на нагретых валах следует заменить варкой печени с последующим отделением при помощи прессования сока печени, из которого готовят антианемические препараты. Такая замена даже упростит производство, поскольку при варке с прессованием печень больше обезвоживается, чем при обработке ее на нагретых валах; кроме того, в вакууме печень высушивается за более короткий срок.

3. Изменения и дополнения, внесенные нами в технологическую схему фирмы «Роуз-Даунс и Томпсон» позволили получить концентрат витамина А хорошего качества при небольших потерях. Выход витамина А в концентратах колебался в некоторых опытах от 80 до 100%; содержание витамина А 44200—157300 и. е. на 1 г, кислотное число — 0,3—1,1, цвет — от светло-желтого до желтого, запах был нормальным.

4. Разработана технологическая схема рафинации концентрата витамина А, имеющего высокую вязкость, очень темную окраску, высокое кислотное число и значительное количество примесей жирового и белкового характера.

В результате получен концентрат витамина А светло-желтого или янтарного цвета с запахом, свойственным запаху рыбного жира, с содержанием витамина А в некоторых опытах от 35000 до 46400 и. е. на 1 г. Выход витамина А при рафинации концентрата колебался в пределах 91—99,5% от содержания его в концентрате до рафинации.

5. Рекомендуются следующие основные условия рафинации концентрата витамина А:

а) рафинацию проводить в дихлорэтановой мисцелле, содержащей около 10% жира;

б) нейтрализовать мисцеллу 24%-ным раствором едкого натра;

в) для извлечения витамина А из мыла, образовавшегося при нейтрализации жира, обработать мыло растительным маслом (50% от веса, взятого на рафинацию концентрата витамина А), а затем промыть его дихлорэтаном до слабо положительной реакции на витамин А.

Опытное хранение десяти образцов рафинированных концентратов витамина А при температуре 20—25°C показало, что в течение четырех месяцев витамин А разрушился в среднем на 10,9%. Такая хорошая сохранность витамина А в концентратах объясняется довольно большим содержанием токоферолов, количество которых при хранении уменьшилось в среднем на 22,3%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александровский В. П. Производство кормовых и технических продуктов из рыб и рыбных отходов. Калининград, 1959.
2. Мрочков К. А., Комарова Л. Е. Рафинация нестандартных жиров. Труды ВНИРО. Т. XX, 1952.
3. Переплетчик Р. Р. Изменение жира в процессе его получения по экстракционной схеме. «Рыбное хозяйство», 1948, № 8.
4. Переплетчик Р. Р., Новикова Е. И. Приготовление антианемического препарата — камполона МЖ из печени морских млекопитающих. Труды ВНИРО. Т. XXIX, Пищепромиздат, 1954.
5. Переплетчик Р. Р., Новикова Е. И. Получение концентрата витамина А из печени китов методом экстракции. Труды ВНИРО. Т. XXIX. Пищепромиздат, 1954.
6. Чернухин М. А. Применение дихлорэтана в маслоэкстракционном производстве. Сб. «Пищевая промышленность СССР», 1946.
7. Наде М., Арло М., Бонжур С. О некоторых опытах нейтрализации мисцеллы. *Revue française des Corps Gras*, 1958, № 2 (пер. с франц.).
8. Комэнда Наоки. Рафинация рыбьего жира и жира печени рыб. Японский патент 1837, 20—3—57, Реферативный журнал «Химия», 1960, № 14, 59014.
9. Комэнда Наоки. Очистка рыбьего жира и жира печени рыб. Японский патент 1836, 20—3—57. Реферативный журнал «Химия», 1960, № 13, 54569.