

ИЗЫСКАНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА ВИТАМИНА А

*Кандидат технических наук Р. Р. Переплетчик
и кандидат технических наук Р. Я. Файнгерш*

Лаборатория витаминов ВНИРО

Работы по получению концентратов витамина А из тощей, но богатой витамином печени рыб впервые в Советском Союзе проводились В. А. Розановой во ВНИВИ (2).

Метод Розановой был положен в основу проектирования полузаводской установки для получения концентратов витамина А. Проверка и уточнение технологических показателей этого метода проводилась во ВНИРО проф. В. В. Колчевым и сотрудниками (1).

Однако установка не была построена, вследствие применения в схеме Розановой в качестве растворителя серного эфира — очень опасного в условиях производства из-за своей горючести.

В настоящее время получение концентрата витамина А из тощей, но богатой витамином печени (как, например, печень кита) производится по методу мягкого щелочного гидролиза, разработанному в Советском Союзе лауреатами Сталинской премии: Лагуновым и Букиным. Несмотря на ряд положительных сторон этого метода, в данном случае затрачиваются большие количества жира и одновременно снижается содержание витамина А в концентрате, ввиду разбавления его жиром. Содержание витамина А в получаемом концентрате равно 6000—20 000 инт. ед. на 1 г.

Учитывая растущую потребность ряда отраслей народного хозяйства в высококонцентрированных препаратах витамина А, а также неуклонное развитие китобойного промысла на Дальнем Востоке и в Антарктике, мы поставили своей задачей разработать технологическую схему получения концентрата витамина А из тощей, но богатой витамином А печени морских млекопитающих: кита и дельфина.

Сырьем в настоящей работе служила соленая печень кита и дельфина, хранившаяся в течение довольно продолжительного времени (около 6—8 месяцев). Характеристика сырья приводится в табл. 1.

Таблица 1

	Влага (в %)	Жир (в %) от — до	Поваренная соль (в %)	Содержание витамина в инт. ед. на 1 г печени (от — до)
Печень дельфина черноморского (соленая)	55	5—7	18	100—500
Печень кита (соленая)	50	4,5—8	19	3000—8500

Мы получали концентрат двумя методами:

1) методом омыления печени,

2) методом экстракции жира растворителем непосредственно из печени.

Получение концентрата витамина А методом омыления печени

Сырьем служила соленая печень кита и дельфина черноморского. В результате предварительных опытов было установлено, что оптимальная соленость печени для омыления колеблется от 3 до 5%.

Соленую печень обязательно отмачивали до содержания в ней соли в количестве 3—5%.

Отмоченную печень измельчали дважды на мясорубке. Измельченную массу печени заливали концентрированным раствором калиевой щелочи и небольшим количеством спирта (разным в отдельных опытах). Смесь в колбе с обратным холодильником нагревали на кипящей водяной бане до температуры 85—90°. По окончании омыления (когда вся ткань печени растворяется) проводили экстракцию неомыляемых определенным объемом органического растворителя.

Экстракт тщательно отмывали от остатков щелочи до исчезновения щелочной реакции промывных вод на фенолфталеин. После сушки экстракта сернистым натром отгоняли растворитель под вакуумом. Остатки влаги и растворителя удалялись в вакуумсушильном аппарате.

Опыты по получению концентрата витамина А из соленой печени дельфина не дали положительных результатов, полученный продукт обладал сравнительно невысокой витаминной активностью (до 10 000 инт. ед.), внешний вид его очень непривлекателен: темнокоричневая, почти черная, вязкая масса с твердыми включениями черного цвета, поэтому дальнейшие опыты с печенью дельфина были прекращены, и основная работа проводилась с китовой печенью.

В первую очередь перед авторами встала задача установить оптимальный режим омыления, а именно: время омыления и соотношение воды, щелочи и спирта к весу печени.

В табл. 2 представлены результаты опытов с китовой печенью, проведенных с различными режимами омыления.

Таблица 2
Результаты опытов с различными режимами омыления
(растворитель-дихлорэтан)

№ опыта	Содержание вит. А в инт. ед. в 1 г печени	Концентрат			Режим омыления
		выход (в % к весу печени)	содержание витамина А на 1 г концентрата (в инт. ед.)	выход витамина А (в %)	
12	3130	0,58	291,600	54,0	15% КОН 100% воды 15% спирта 3 часа
13	2400	0,42	372,000	64,5	
15	3130	0,58	330,000	61,2	20% КОН 100% воды 10% спирта 3 часа
16	3100	0,47	467,300	70,0	
18	3130	0,70	269,500	70,0	30% КОН 100% воды Без спирта 3 часа
20	3860	0,57	369,800	52,0	
21	1740	0,63	228,200	83,0	30% КОН 15% спирта 100% воды 3 часа
22	2200	0,49	346,000	76,4	
23	2350	0,64	323,200	88,1	

Как видно из этой таблицы, лучшие результаты были получены в опытах 21—23, при продолжительности омыления 3 часа. Однако сокращение количества щелочи до 20—15% дает вполне удовлетворительные результаты.

Вторым, не менее важным вопросом является выбор органического растворителя для извлечения неомыляемых. Было проверено четыре растворителя:

1. Дихлорэтан уд. вес 1,25, темп. кип. 84°
2. Бензин " 0,7 " 70—126°
3. Бензол " 0,87 " 110°
4. Толуол " 0,88 " 80°

В табл. 3 показаны опыты, проводившиеся с экстракцией неомыляемых веществ различными растворителями.

Таблица 3

Результаты опытов по экстракции гидролизатов различными растворителями

№ опыта	Содержание витамина А в печени (в инт. ед. на 1 г)	Наименование растворителей											
		дихлорэтан			бензин			толуол			бензол		
		% выхода	содержание витамина А в конц. (инт. ед. на 1 г)	потери витамина А (в %)	% выхода	содержание витамина А в конц. (инт. ед. на 1 г)	потери витамина А (в %)	% выхода	содержание витамина А в конц. (инт. ед. на 1 г)	потери витамина А (в %)	% выхода	содержание витамина А в конц. (инт. ед. на 1 г)	потери витамина А (в %)
27	3500	0,8	300 000	31,5	0,16	100 000	95,0	0,26	155 000	88,4	0,43	605 000	25,7
28	2500	0,56	268 000	40,0	0,08	300 000	90,5	—	—	—	—	—	—
29	3000	0,54	385 000	30,9	—	—	—	0,2	211 000	86,0	0,84	358 000	14,
30	1470	0,57	155 000	40,0	0,03	176 000	96,5	—	—	—	—	—	—

Примечание. Режим гидролиза во всех опытах был одинаковый — 30% КОН, 100% воды, 15% спирта. Продолжительность омыления 3 часа.

При рассмотрении табл. 3 видно, что концентрата получается больше при извлечении неомыляемых бензолом, в этом случае почти не образуется эмульсии, что значительно облегчает экстракцию.

Однако ввиду большой токсичности бензола, его нельзя рекомендовать для использования в производстве концентрата для пищевых и медицинских целей.

Применение бензина для экстракции гидролизатов не дало положительных результатов, выход витамина А — небольшой вследствие образования очень стойкой эмульсии, которую трудно разрушить.

Применение толуола в качестве растворителя привело к образованию стойких эмульсий и небольшому выходу витамина А.

Таким образом, лучшим растворителем в данных условиях является дихлорэтан, как по полноте извлечения неомыляемых веществ, так и по своим физическим свойствам и сравнительной безопасности в работе.

Концентрат витамина А, извлеченный дихлорэтаном из китовой печени, представляет собой красновато-желтую вязкую массу с желтовато-белыми твердыми включениями (повидимому, холестерина), хорошо растворяется в рыбьем жире.

Этот концентрат обладает очень высокой витаминной активностью, но чрезвычайно нестоек при хранении: так, на второй день после выделения в нем содержалась половина исходного количества витамина А.

Дихлорэтан широко распространен в маслобойно-экстракционной промышленности (3) и получает все большее распространение в производстве технического жира и кормовой муки в рыбной промышленности.

Однако при взаимодействии дихлорэтана с таким влажным материалом, как омыленная масса печени, которая содержит еще такой эмульгатор — как гидрофильное калиевое мыло, образуется довольно стойкая эмульсионная система. Для разрушения эмульсии необходимо проводить ряд дополнительных операций: многократное нагревание и отстаивание, добавление спирта и пр. Технологическая схема становится довольно трудоемкой, так как включает не менее 12 операций, и процесс получения концентрата длится около двух суток, что является основным недостатком этой схемы.

Получение жира с высоким содержанием витамина А из соленой печени при помощи дихлорэтана

Для облегчения извлечения жира с высоким содержанием витамина из тощей печени необходимо, в первую очередь, удалить из нее значительную часть влаги, затрудняющей проникновение растворителя в массу печени и ухудшающей экстракцию.

Известны следующие способы удаления влаги из печени, которые не дают значительных разрушений витамина А печени:

- 1) сушка печени под вакуумом,
- 2) смешивание измельченной печени с осушителем (прокаленным сернистым или фосфорнокислым натром);
- 3) прессование измельченной печени.

Мы остановились на последнем способе, как наиболее простом, доступном и не оказывающим отрицательного влияния на содержание витамина А.

В основном опыты проводились с соленой печенью кита (см. табл. 1). Соленую печень, пропущенную два раза через мясорубку, нагревали в течение 30 минут, без добавления воды, до температуры 70—80° (на кипящей водяной бане). Это разваривание необходимо для того, чтобы прошла некоторая коагуляция белков печени, облегчающая выделение влаги.

Разваренную печень прессовали в салфетке на ручном лабораторном прессе до остаточной влажности около 30%. Отпрессованную массу так называемый «жом» разрыхляли до некрупных частиц размером примерно с просыаное зерно.

Из измельченного «жома» экстрагировали жир дихлорэтаном.

Первая экстракция проводилась по методу настаивания, т. е. «жом» заливали двойным объемом дихлорэтана и оставляли стоять 10—12 часов. В течение этого времени периодически производили перемешивание.

Первый экстракт, как правило, содержит наибольшее количество жира.

Вторая и третья экстракция производились с нагреванием до 85° в течение 20 минут (с обратным холодильником). После каждой экстракции мисцеллу отфильтровывали, причем фильтрование проходило легко и быстро. Из мисцеллы растворитель отгоняли под вакуумом.

Из полученного жира остатки влаги и растворителя удаляли в вакуумсушильном аппарате.

Весь описанный выше процесс получения жира из тощей печени можно представить в виде следующей технологической схемы:

1. Измельчение печени.
2. Разваривание печени.
3. Прессование (жидкость из-под пресса отбрасывается).

4. Разрыхление «жомов».
5. Первая экстракция (настаивание).
6. Вторая экстракция (настаивание с нагреванием).
- 6а. Третья экстракция (то же).
7. Фильтрация мисцеллы.
8. Отгонка растворителя из мисцеллы под вакуумом.
9. Вакуумная сушка жира.

Таким образом, вместо 12—13 операций при получении концентрата методом омыления, в настоящей схеме остается лишь 9 (иногда 10) операций, которые можно выполнить в течение суток.

Для контроля за ходом процесса на основных этапах работы производились анализы на содержание влаги, жира, поваренной соли и витамина А в сырье, отпрессованной массе — «жоме» и остатке после экстракции — «шроте».

Особое внимание уделялось содержанию влаги в «жоме», так как этот фактор очень влияет на полноту экстракции жира растворителем.

В табл. 4 представлены результаты опытов по экстракции жира из печени кита. Из этой таблицы видно, что выход жира по отношению к общему содержанию жира в сырье, полученному путем экстракции серным эфиром в аппарате Сокслета, колеблется от 47,5 до 73%, составляя в среднем 63%.

Наряду с этим, остаток жира в «шроте» равен в среднем 2,1%, колебания от 0,9 до 3,3% к весу «шрота», что указывает на достаточную полноту экстракции. Таким образом, потеря жира в «шроте» по отношению к общему количеству жира сравнительно не велика и находится в пределах от 4,1 до 22,0%, что составляет в среднем 13,4%¹ (см. табл. 4).

Данные по выходу витамина А показывают вполне удовлетворительную картину, так во многих опытах выход витамина А превышает 90% к количеству витамина, найденного в печени, составляя в среднем 86%.

Таблица 4

Результаты опытов по извлечению жира из соленой печени кита

№ опыта	Содержание жира в печени (в %)	Содержание жира в «шроте», в % к весу шрота	Выход жира		Содержание витамина А в инт. ед.		% выхода витамина А
			% к весу печени	% к исходному содержанию жира в печени	на 1 г печени	на 1 г жира печени	
54	6,9	3,2	5,1	73,9	3 900	55 400	70,0
55	9,3	3,2	5,0	53,8	8 500	91 600	94,5
56	8,1	0,9	4,1	50,6	8 300	101 800	95,4
57	9,9	3,8	5,6	56,5	5 800	58 800	90,1
59	8,6	12,2	5,1	59,9	5 900	69 100	94,8
60	6,7	1,6	4,9	73,1	4 300	64 600	90,2
61	9,7	0,9	7,0	71,8	7 300	125 000	73,8
62	7,2	2,2	4,8	66,6	3 900	47 000	81,2

Примечание. В опытах № 54, 55, 56 жир из печени экстрагировался дважды: 1 — настаивание, 2 — настаивание при нагревании. В опытах 57—62 жир из печени экстрагировался 3 раза: 1 — настаивание, 2 и 3 — настаивание при нагревании.

¹ При вычислении потерь жира в «шроте» мы учитывали общее количество «шрота», которое составляло в среднем около 30% к весу исходного сырья.

Содержание витамина А в жире, извлеченном из китовой печени, колебалось от 80 000 до 199 000 инт. ед. на 1 г жира.

Однако получаемый жир, наряду с высокой витаминной активностью, имел темнокоричневый цвет, неприятный запах, повышенную вязкость и очень высокое кислотное число (60—70 мг КОН на 1 г жира), обусловленное, в первую очередь, низким качеством сырья, длительно хранившегося в неблагоприятных условиях.

Для проверки влияния качества сырья на качество получаемого жира были поставлены опыты по извлечению жира из печени при наиболее благоприятных условиях — без нагревания, многократным настаиванием серным эфиром, — в результате чего был получен жир с кислотным числом выше 50 мг КОН на 1 г жира.

Жир, извлеченный экстракцией из соленой китовой печени, требует очистки, в первую очередь нейтрализации.

Выводы

1. Печень кита, содержащая небольшое количество жира, очень богатого витамином А, может служить сырьем как для получения концентрата витамина А методом омыления, так и для извлечения жира с высоким содержанием витамина А.

2. Оптимальный режим омыления соленой китовой печени следующий:

Отмочка печени до 3—5%-ного содержания поваренной соли (продолжительность омыления 3—4 часа, при температуре 85—90°).

Количество	КОН	20-30 %	к	весу	печени
"	воды	100 %	"	"	"
"	спирта	15%	"	"	"

3. Дихлорэтан является лучшим из проверенных нами растворителей (бензин, бензол, толуол, дихлорэтан) как по своим физическим свойствам, так и по полноте извлечения неомыляемых.

4. В процессе экстракции дихлорэтаном неомыляемых после щелочного гидролиза образуются устойчивые трудно разрушающиеся эмульсии, в результате чего технологическая схема получения концентрата витамина А становится сложной и трудоемкой.

5. Извлечение жира с высоким содержанием витамина А из соленой китовой печени дихлорэтаном без отмочки и омыления является простым и доступным способом получения концентрированных препаратов этого витамина.

6. Жир, извлеченный дихлорэтаном из соленой китовой печени, наряду с высокой витаминной активностью (до 200 000 инт. ед. на 1 г) имеет темную окраску и высокое кислотное число. Потери жира составляют в среднем около 27%, потери витамина А около 10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колчев В. В., Кроть М. А. и Черноморская Ф. Я., Установление и уточнение технологических показателей полуопытной установки для получения витаминных концентратов из печени частиковых. (Фонды ВНИРО), 1940.

2. Розанова В. А., Получение концентрата витамина А из печени рыб. Сборник «Витамины в теории и практике», Пищепромиздат, 1940.

3. Чернухин М. А., Применение дихлорэтана в масложирной промышленности, Сборник «Пищевая промышленность СССР», 1946.