



FEDERÁLNÝ ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(21) PV 4153-89.Q
(22) Prihlásené 06 07 89

(40) Zverejnené 13 06 90
(45) Vydané 16 12 91

(11) 272 897

(13) B₁

(51) Int. Cl.⁵
C 07 H 1/08

(75) Autor vynálezu KUNIAK ĽUDOVÍT ing. CSc.,
AUGUSTÍN JOZEF Pharm. Dr. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob extrakčnej izolácie xylanu

(57) Riešenie sa týka spôsobu extrakčnej izolácie xylánu z kukuričných oklaskov. Podstata riešenia spočíva v tom, že pomleté kukuričné oklasky s veľkosťou častíc 2 až 3 mm sa v prvom stupni extrahujú 30 až 60 min pri teplote 65 až 70 °C v 20 až 30 násobnom objeme vodného alkalického roztoku obsahujúcom 0,10 až 0,13 %hmot. hydroxidu sodného alebo draselného a 0,05 až 0,1 %hmot. dvojsiričitanu sodného alebo draselného, načo sa nerozpustné častice odfiltrujú a extrahujú v druhom stupni 25 až 35 násobným množstvom vodného alkalického roztoku obsahujúceho 5 až 7 %hmot. hydroxidu sodného alebo draselného a 0,1 až 0,2 %hmot. dvojsiričitanu sodného alebo draselného po dobu 60 až 120 minút pri teplote 65 až 70 °C, načo sa reakčná zmes prefiltruje a z filtrátu po jeho ochladení sa xylan vyzráža pridaním 1,5 až 2 násobného objemu koncentrovaného etanolu, potom odfiltruje a ďalej spracuje známym postupom. Riešenie má použitie pri príprave veľmi čistého xylanu pre ďalšie jeho aplikácie, najmä na prípravu chlomolytického substrátu vhodného na stanovenie xylanázovej enzýmovej aktivity a iné aplikácie vo farmaceutickom a textilnom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu extrakčnej izolácie xylanu z kukuričných oklaskov.

Polysacharid D-xylan sa nachádza pomerne v značnom množstve v bunkových stenách najmä listnatých drevín, resp. jednoročných rastlín. Spravidla sa však nevyskytuje čistý, ale v sprievode najmä 4-O-metyl-D-glukuronovej kyseliny, resp. ako L-arabino-D-xylan.

V bunečných stenách rastlín sa nachádza 12 až 34 % xylanu, z ktorých sa izoluje vhodnými postupmi, pri ktorých sa zohľadňuje jednak stupeň lignifikácie použitej suroviny, jej fyzikálna štruktúra a pochopiteľne vytýčené kritéria kvality výsledného produktu.

Sú známe postupy izolácie xylanu z drevných surovín T.E. Timell: Adv. Carbohydrate Chem. 255(1964), AO č. 195 527, AO č. 231 686 a postupy izolácie xylanu z jednoročných rastlín O.B. Gerisch: USA pat. 3,879,373 (1975) a J. Casier: Brit. pat. 1,332,903 (1973), AO č. 244 591 (1988), ktorých spoločným nedostatkom je nedostatočná čistota produktu, znížená molekulová hmotnosť, nízke výťažky a v neposlednej miere ekologická náročnosť technológií navrhovaných postupov pre priemyselnú aplikáciu.

Uvedené nedostatky rieši navrhovaný postup, ktorým možno pripraviť xylan vysokej chemickej čistoty, belosti, s molekulovou hmotnosťou blízkej natívnemu xylanu v použitej surovine a to spôsobom, ktorý môže byť v zásade základom bezodpadovej technológie pri priemyselnej izolácii xylanu z kukuričných oklaskov.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že pomleté kukuričné oklasky s veľkosťou častíc 2 až 3 mm sa v prvom stupni extrahujú 30 až 60 minút pri teplote 65 až 70 °C v 20 až 30 násobnom objeme vodného alkalického roztoku obsahujúcom 0,10 až 0,13 % hmot. hydroxidu sodného alebo draselného a 0,05 až 0,1 % hmot. dvojsiričitanu sodného alebo draselného, načo sa nerozpustné častice odfiltrujú a extrahujú v druhom stupni 25 až 35 násobným množstvom vodného alkalického roztoku obsahujúceho 5 až 7 % hmot. hydroxidu sodného alebo draselného a 0,1 až 0,2 % hmot. dvojsiričitanu sodného alebo draselného po dobu 60 až 120 minút pri teplote 65 až 70 °C, načo sa reakčná zmes prefiltruje a z filtrátu po jeho ochladení sa xylan vyzráža pridaním 1,5 násobného objemu koncentrovaného etanolu, potom sa odfiltruje a spracuje ďalej známym spôsobom.

Zistilo sa, že kukuričné oklasky pomleté na častice do veľkosti optimálne 2 až 3 mm sú veľmi dobrou surovinou pre izoláciu xylanu. Obsahujú 34 až 36 % hmot. xylanu, ktorý sa dá selektívne výhodne izolovať priamou alkalickou extrakciou i bez predchádzajúcej delignifikácie suroviny.

Taktiež sa zistilo, že sa podstatne zvýši belosť izolovaného xylanu, keď sa pred hlavnou alkalickou extrakciou zaradiť horúci extrakčný stupeň zriedeným alkalickým roztokom, pri ktorom sa zo suroviny extrahujú nežiadúce mono a oligosacharidy, ktoré by v hlavnom extrakčnom stupni prispievali k intenzívnejšiemu zafarbeniu extrakčného roztoku a tým znižovali belosť a chemickú čistotu vyzrážaného xylanu. Zaradenie horúceho čistiacieho extrakčného stupňa má i ďalší pozitívny vplyv na hlavnú extrakciu xylanu. Dreňové časti kukuričných oklaskov sú totiž veľmi tvrdé a pomaly napúšťajú v alkalických roztokoch. V zriedených alkáliách však pri teplote okolo 70 °C dobre napúšťajú, čím sa pozitívne ovplyvnia difúzne procesy následnej hlavnej extrakcie, t.j. xylanu.

Experimentálne sa potvrdilo, že molekulová hmotnosť xylanu počas izolácie neklesá ak extrakciu robíme roztokom, ktorý má redukujúce vlastnosti. t.j. eliminuje oxidačno-degradačné reakcie sacharidov v alkalických vodných roztokoch.

Najlepšie sa osvedčil prídavok 0,2 % hmot. dvojsiričitanu draselného, resp. sodného počítané na extrakčný roztok. Rovnako sa potvrdilo, že z hľadiska chemickej čistoty izolovaného xylanu je vhodnejšie používať nižšie koncentrácie alkalických roztokov

5 až 7 % hmot. a nie ako sa všeobecne používa vyššia koncentrácia 10 až 12 % hmot., pretože pri použití vyšších koncentrácií izolovaný xylan obsahuje i sprievodné glukány a lignín, ktoré sa lepšie rozpúšťajú pri vyšších koncentráciách extrakčného alkalického roztoku.

Pokiaľ sa týka teploty hlavného stupňa extrakcie je optimálne pracovať v rozsahu 65 až 70 °C po dobu 1 až 2 hodín. Pri vyšších ako optimálnych teplotách extrakcie má výsledný xylan nižšiu belosť. Znižovanie teploty a doby extrakcie podmieňujú vyššiu belosť i chemickú čistotu výsledného produktu, no pri niečo nižšom výťažku.

Hlavnou výhodou nového postupu je, že umožňuje pripraviť xylan vysokej chemickej čistoty, belosti a vyššej molekulovej hmotnosti ako v doteraz známych postupoch. Významnou prednosťou je ďalej skutočnosť, že postup je prakticky bezodpadový a splňuje preto dnes uplatňované prísne ekologické kritériá priemyselnej technológie.

Príklad 1

100 g kukuričných oklaskov pomletých na častice o veľkosti 2 až 3 mm sa nasype do roztoku 2 litrov destilovanej vody s 2 g NaOH a 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a nechá se za miešania extrahovať pri teplote 70 °C po dobu 1 hodiny. Potom sa reakčná zmes prefiltruje cez gázu. Nerozpustný mokrý zbytok sa premiestni do reakčnej sklennej nádoby a doplní sa destilovanou vodou tak, aby celkový objem reakčnej zmesi bol 3 litre, dobre sa zamieša a pridá sa 6 g disiričitanu sodného a 150 g pevného hydroxidu sodného a za miešania sa extrahuje 2 hodiny pri teplote 65 °C. Po ukončení reakcie sa reakčná zmes prefiltruje cez textilnú filtračnú tkaninu a nerozpustný zbytok sa na filtri premyje 500 ml destilovanej vody vyhriatej na 65 °C. Spoločný filtrát o objeme 3 litre sa vychladí na 20 °C a zaleje sa so 4,5 litrami koncentrovaného etanolu. Vyzrážaný xylan rýchlo sedimentuje, supernatant opatrne zlejeme na regeneráciu etanolu a xylan odsajeme a defibrujeme v 2 litroch etanolu (2 diely etanolu a 1 diel vody) v kuchynskom mixéri. Tieto operácie opakujeme viackrát, až supernatant po usadení je bezfarebný. Pri poslednej operácii reakčná zmes sa neutralizuje konc. kyselinou octovou za použitia fenolftaleínu ako indikátora. Po neutralizácii sa nerozpustný xylan odfiltruje na filtri, niekoľkokrát sa premyje konc. etanolom a odfiltrovaný produkt sa vysuší voľne na vzduchu alebo vo vákuovej sušiarňi pri teplote do 60 °C. Vysušený finálny xylan o výťažku 30 g je chemicky veľmi čistý (obsahuje len štrukturálne stechiometrické množstvo arabionózy ale žiadne hexózy, a obsah lignínu je pod 0,3 %). Molekulová hmotnosť 26.000.

Príklad 2

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že v hlavnom extrakčnom stupni sa použije 200 g hydroxidu draselného a 6 g dvojsiričitanu draselného, extrahuje sa 1,5 hodiny pri teplote 70 °C. Získa sa 34 g finálneho xylanu, ktorý má vyššiu belosť a podobné ďalšie vlastnosti ako xylan v príklade 1.

Vynález má použitie pri príprave veľmi čistého xylanu pre ďalšie aplikácie najmä na prípravu chromolytického substrátu vhodného na stanovenie xylanázovej enzýmovej aktivity, prípadne ako čisté štandardy pre potreby štrukturálneho výskumu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob extrakčnej izolácie xylanu vyznačujúci sa tým, že pomleté kukuričné oklasky s veľkosťou častíc 2 až 3 mm sa v prvom stupni extrahujú 30 až 60 min pri teplote 65 až 70 °C v 20 až 30-násobnom objeme vodného alkalického roztoku obsahujúcom 0,10 až 0,13 % hmot. hydroxidu sodného alebo draselného a 0,05 až 0,1 % hmot. dvojsiričitanu sodného alebo draselného, načo sa nerozpustné častice odfiltrujú a extrahujú v druhom stupni 25 až 35 násobným množstvom vodného alkalického roztoku obsahujúceho 5 až 7 % hmot. hydroxidu sodného alebo draselného a 0,1 až 0,2 % hmot. dvojsiričitanu sodného alebo draselného po dobu 60 až 120 minút pri teplote 65 až 70 °C, načo sa reakčná zmes prefiltruje a z filtrátu po jeho ochladení sa xylan vyzráža pridaním 1,5 až 2-násobného objemu koncentrovaného etanolu, potom odfiltruje a ďalej spracuje známym postupom.