



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OMYEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195850

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 33/00

(22) Přihlášeno 22 12 75
(21) [PV 8775-75]

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 06 82

[75]

Autor vynálezu

PECKA KAREL doc. ing. CSc., MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc., PRAHA,
VAŇURA JAN, KRALUPY nad Vltavou, PŮČIKOVÁ MARUŠE a
KREMANOVÁ BOŽENA ing., PRAHA

(54) Způsob hydrolýzy přírodních organických materiálů

1

Vynález se týká způsobu hydrolýzy přírodních organických materiálů jako vstupního procesu hodnocení jejich kvality především z hlediska obsahu uhlovodíků.

Stále stoupající nároky na kvalitu přírodních materiálů, používaných jako surovin pro potravinářskou výrobu a přípravu krmných směsí pro zvířata, si vynucují hledání nových postupů extrakčního a rychlého posuzování užité hodnoty těchto surovin a produktů z nich vyrobených, zejména z hlediska jejich zdravotní nezávislosti. Významnou roli v tomto směru hrají i prohlubující se snahy o ochranu životního prostředí a skutečnost, že pro krytí světového deficitu bílkovin se v poslední době realizují i procesy výroby bílkovinných koncentrátů z netradičních surovin, především z uhlovodíků.

Úvodní operací většiny postupů hodnocení organických podílů těchto materiálů je zpravidla rozrušení jejich buněčných stěn alkalickou nebo kyselou hydrolýzou. Rychlost a extraktnost provedení této operace do značné míry určuje výsledek hodnocení užité hodnoty sledovaného materiálu.

Hlavní nevýhody alkalické hydrolýzy, která je prováděna nejčastěji, spočívají v tom, že lipidické podíly, vždy přítomné v organických přírodních materiálech přicházejí na

2

soli mastných kyselin, které způsobují, že směs v průběhu hydrolýzy silně pění a po skončení hydrolýzy vytváří resistantní dispersi velmi obtížně zpracovatelnou extrakcí, která vždy hydrolýzu následuje. Současně jsou soli vyšších mastných kyselin rozpustné v rozpouštědlech používaných k extrakci, dokonce i v uhlovodících, přecházejí do nich společně s uhlovodíky přítomnými v původním materiálu a komplikují jejich stanovení.

Naproti tomu při provádění kyselé hydrolýzy doposud uváděným způsobem vznikají z části organického materiálu tuhé hydrolyzní produkty, které při následující extrakci rozpouštědly specificky lehčími než voda, která byla v tomto případě dosud výhradně používána, se hromadí na fázovém rozhraní a ve vrstvě extrakčního činidla, ze které se pro svou špatnou filtrovatelnost velmi obtížně odstraňují. Navíc se tuhé produkty hydrolýzy vyznačují velkým povrchem a schopností silně sorbovat z hydrolyzátu látky polárního charakteru, především aromatické uhlovodíky a některé produkty hydrolýzy lipidů. Oba tyto nedostatky doposud prováděného způsobu kyselé hydrolýzy jsou zdrojem ztrát při zpracování materiálu, vyvolávají potřebu použití náročnějšího aparaturního vybavení pro provedení hydrolýzy a zpracování hydrolyzátu a zatěžují tyto operace i časově.

Uvedené nedostatky odstraňuje postup provedení hydrolýzy podle vynálezu. Zásadním rozdílem proti doposud používaným způsobům je skutečnost, že závěrečná fáze hydrolýzy se provádí v přítomnosti rozpouštědla specificky těžšího než voda, s výhodou chlorovaných uhlovodíků, které je pak dále použito i k extrakci žádaných podílů z hydrolyzátu. Přítomnost tohoto rozpouštědla v závěrečné fázi hydrolýzy zabraňuje sorpci žádaných podílů na tuhé produkty hydrolýzy a urychluje kvantitativní přechod těchto podílů do extraktu. Na rozdíl od doposud prováděných postupů se tuhé produkty hydrolýzy suspendují v horní specificky lehčí vrstvě ředěné kyseliny, což umožňuje rychlé a přesné oddělování fází při následující extrakci hydrolyzátu. Vypracovaným postupem podle vynálezu tedy dosáhnout kvantitativního a rychlého provedení hydrolýzy přírodních materiálů a produktů z nich vyrobených a tak zpřesnit hodnocení jejich užité hodnoty.

Příklad 1

Do varné baňky obsahu 250 ml bylo naváženo 2,5 g kvasničné biomasy s obsahem 93,5 % hmot. sušiny, vyrobené kultivací mikroorganismů na n-alkanech jako jediném zdroji uhlíku. Poté bylo do baňky přidáno 50 ml 25% kyseliny chlorovodíkové a směs byla homogenizována a zahřáta pod zpětným chladičem k mírnému refluxu při teplotě 110 °C po dobu 20 minut, načež bylo zahřívání přerušeno, zpětným chladičem přidáno 50 ml chloridu uhličitého a směs znovu uvedena k varu při teplotě 76 °C na dobu 10 minut. Pak bylo ohřívání přerušeno, obsah baňky ponechán 5 minut samovolně ochladnout a poté ochlazen studenou vodou na teplotu 35 °C, pak převeden do dělicí nálevky. Došlo k okamžitému oddělení vrstev a spodní vrstva chloridu uhličitého byla odpuštěna. K vodné vrstvě obsahující tuhé zplodiny kyselé hydrolýzy bylo přidáno 40 ml chloridu uhličitého, kterým byla předtím vypláchnuta baňka, ve které byla provedena hydrolýza. Po jednodominutovém protřepání obsahu dělicí nálevky byla opět oddělena čirá vrstva extrakčního činidla. Extrakční operace byla ještě jednou opakována. Provedení hydrolýzy včetně extrakce bylo uskutečněno za 60 minut. Dalším zpracováním spojených vrstev chloridu uhličitého bylo zjištěno, že extrakt obsahuje 6,75 mg uhlovodíku, což reprezentuje 0,27 % hmot. na původní kvasnou biomasu vzatou k hydrolýze.

Paralelně prováděná alkalická hydrolýza stejného množství materiálu, uskutečněná pomocí 50 ml 0,05% roztoku hydroxidu draselného v etylalkoholu, kterým byl materiál hydrolyzován po dobu 90 minut, vedla nakonec k stejnému výsledku jako shora popsaná kyselá hydrolýza. Doba alkalické hydrolýzy však nebylo možno zkrátit a zpracování hydrolyzátu trojnásobnou extrakcí vždy

50 ml isooktanu nebylo možno provést s ohledem na tvorbu resistantních disperzí za kratší dobu než 240 minut.

Příklad 2

Postup kyselé hydrolýzy uvedený v příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že hydrolýza byla prováděna po dobu 30 minut bez přídavku chloridu uhličitého. Po extrakci hydrolyzátu a dalším zpracování získaného extraktu bylo zjištěno, že extrakt obsahuje 5,80 mg uhlovodíků, což odpovídá 0,23 % hmot. na původní kvasnou biomasu vzatou k hydrolýze. Přítomnost chloridu uhličitého v poslední fázi hydrolýzy tedy příznivě ovlivňuje uvolnění uhlovodíků z analyzovaného biologického materiálu a jejich extrahovatelnost z hydrolyzátu.

Příklad 3

Do baňky obsahu 250 ml bylo umístěno 15 g rozdrčené suché hmoty, získané usušením trávy odebrané v těsném okolí dálnice. K tomuto materiálu bylo přidáno 150 ml 20% kyseliny chlorovodíkové, obsah baňky zhomogenizován a provedena hydrolýza postupem popsaným v příkladu 1, pouze chlorid uhličitý byl nahrazen dichlormetanem. Provedení hydrolýzy a třístupňové extrakce bylo uskutečněno za 60 minut. Spojené extrakty byly zahuštěny a jejich dalším rozbořem bylo zjištěno, že obsahují 0,22 µg benzo(a)pyrenu, což reprezentuje 14,66 µg/kg, počítáno na původní analyzovaný materiál. Paralelně prováděná hydrolýza s chloridem uhličitým vedla ke stejnému výsledku, stejně jako alkalická hydrolýza analyzovaného materiálu. V případě alkalické hydrolýzy se však nepodařilo zkrátit přípravu a zpracování hydrolyzátu na dobu kratší než 300 minut.

Příklad 4

Do baňky obsahu 250 ml bylo umístěno 25 gramů jemně rozemleté tukové tkáně kuřat, v jejichž potravě byly veškeré bílkoviny nahrazeny biomasou vyprodukovanou kultivací kvasinek na n-alkanech jako jediném zdroji uhlíku, která obsahovala 0,42 % hmot. zbytkových uhlovodíků. K navážce biologického materiálu bylo přidáno 175 ml 30% kyseliny chlorovodíkové a směs byla po homogenizaci zahřáta na 90 °C a na této teplotě udržována po dobu 30 minut. Po této době bylo zahřívání přerušeno a ke směsi přidáno 70 ml chloridu uhličitého a znovu zahříváno na teplotu 70 °C za občasného promíchání po dobu 10 minut. Poté byl obsah baňky ochlazen na laboratorní teplotu, odělena vrstva chloridu uhličitého a kyselinová fáze byla třikrát extrahována vždy 50 ml chloridu uhličitého. Provedení hydrolýzy i následující extrakce byla uskutečněna za 80 minut. Analýzou zahuštěného extraktu hydrolyzátu bylo

zjištěno, že obsahuje 1,56 mg uhlovodíků, což představuje 0,0062 % hmot., počítáno na původní analyzovaný materiál. Paralelně prováděna alkalická hydrolýza vedla nakonec k shodnému výsledku; vlivem silného pění

v průběhu hydrolýzy a tvorby resistantních dispersí při extrakci se však nepodařilo u skutečně izolaci uhlovodíků z analyzovaného materiálu k další analýze za dobu kratší než 360 minut.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob hydrolýzy přírodních organických materiálů, vyznačený tím, že hydrolyzní postup se uskutečňuje ve dvou fázích, z nichž v první probíhá hydrolýza pouze působením minerální kyseliny při teplotě 80 až 130 °C, výhodně 100 až 115 °C a v druhé fázi se dokončuje hydrolýza v přítomnosti rozpouštědla lipofilního charakteru, specificky těžšího než voda, s výhodou v přítomnosti nižších chlorovaných uhlovodíků, zejména chloridu uhličitého nebo dichlormetanu, při teplotě 50 až 90 °C, výhodně 60 až 75 °C, přičemž rozpouštědlo přidávané v průběhu hydrolýzy se dále s výhodou využije i pro následující extrakční zpracování hydrolyzátu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že při hydrolýze prováděné zředěnou kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 15 až 30 % hmot., s výhodou 25 % hmot., použitou v množství 1000 až 3000 % hmot. na sušinu hydrolyzovaného materiálu se přidává 2 až 40 ml s výhodou 5 až 20 ml lipofilního rozpouštědla na 1 g sušiny hydrolyzovaného materiálu.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že v první fázi se materiál hydrolyzuje zředěnou minerální kyselinou po dobu 5 až 40 minut s výhodou 15 až 25 minut a v druhé fázi po přidavku rozpouštědla se hydrolýza dokončuje po dobu 5 až 20 minut, s výhodou 10 až 15 minut.