



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr

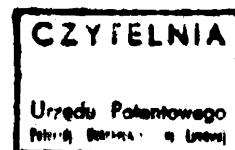
Int. Cl. C08B 37/08

Zgłoszono: 18.07.78 (P. 208531)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982



Twórcy wynalazku: Zdzisław E. Sikorski, Marian Naczek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

### Sposób wytwarzania preparatów chityny z kryła oraz z odpadów powstających przy jego przerobie

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania preparatów chityny z kryła oraz z odpadów powstających przy jego przerobie.

Dotychczas znane są z A.B. Foster, J. M. Webber, „Chitin, Advances Carbohydrate Chem“, 15, 371, 1960, metody otrzymywania w skali laboratoryjnej preparatów chityny z pancerzy krabów oraz krewetek. Pancerze płucze się bieżącą wodą i suszy w temperaturze 100°C, po czym działa 7,5% roztworem kwasu solnego, w pokojowej temperaturze przez 5 godzin, przemycza wodą, suszy i rozdrabnia na bardzo drobny proszek.

Na rozdrobniony pancerz ponownie działa się 7,5% roztworem kwasu solnego w temperaturze 0°C przez 2 dni, po czym przemycza wodą a następnie ekstrahuje 4% roztworem wodorotlenku sodu, w temperaturze 100°C przez 12 godzin. Alkaliczną hydrolizę powtarza się 4-krotnie. Otrzymana chityna jest bez popiołu i zawiera 6,8% azotu.

Znana metoda ekstrakcji białka z kryła polega m.in. na działaniu na kryła wodą w stosunku 1 części wagowej na 0,5-4 części wagowych surowca, ogrzewa do temperatury 30-60°C, przez 12 godzin, po czym mieszaninę rozdziela, płynną masę suszy w temperaturze <70°C, ewentualnie po uprzednim strąceniu białka. Na podstawie tego sposobu wytwarza się koncentrat aktywnego białka z kryła.

Niedogodnością opisanego wyżej sposobu otrzymywania chityny jest duże zużycie odczynników chemicznych, co uniemożliwia wykorzystanie ich na skalę przemysłową w otrzymywaniu chityny oraz znacznie podraża kosztą wytwarzania jej preparatów.

Sposób wytwarzania preparatów chityny z kryła oraz z odpadów powstających przy jego przerobie, polegający na wymyciu albumin z kryła wodą, alkalicznej hydrolizie białka roztworem wodorotlenku sodu w podwyższonej temperaturze i demineralizacji pancerza roztworem kwasu solnego, według wynalazku charakteryzuje się tym, że wymywanie albumin wodą słodką albo morską prowadzi się w temperaturze od 0°C do 40°C, w czasie 5 do 60 minut przy zachowaniu proporcji suchej masy surowca do wody od 1:8 do 1:20, po czym przeprowadza się alkaliczną hydrolizę białek związanych kowalencyjnie z chityną 1-5% roztworem wodorotlenku sodu przy zachowaniu proporcji rozpuszczalnika do suchej masy od 10:1 do 50:1, a następnie w temperaturze nie przekraczającej 30°C i w czasie od 15 minut do 6 godzin usuwa się z pancerza substancje mineralne roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,1-5%, przy zachowaniu proporcji roztwór: sucha masa od 10:1 do 50:1, zależnej od wymaganej zawartości popiołu w produkcie końcowym oraz stężenia kwasu, uzyskany osad przemycza wodą do obojętnego odczynu przesącza i suszy w temperaturze nie przekraczającej 110°C.

Stosuje się odpady powstające przy odskorupianiu kryła, które zawierają powyżej 10% pancerza. Ekstrakcję albumin prowadzi się dwukrotnie w przeciwnym kierunku.

Alkaliczną hydrolizę białka prowadzi się dwustopniowo, najpierw w temperaturze nie przekraczającej 50°C, w czasie od 15 do 60 minut, po czym w temperaturze od 60 do 100°C i w czasie od 15 do 120 minut. W czasie wymywania albumin zachodzi częściowa autoliza białek.

W przypadku odpadów uprzednio wysuszonych konieczny okazał się dodatek enzymów proteolitycznych w postaci rozdrobnionego kryla surowego w ilości do 20%.

W czasie badań okazało się, że krótkotrwała ekstrakcja wodą morską lub słodką, oprócz usunięcia białek związanych siłami Van der Waalsa oraz rozpuszczalnych w wodzie produktów częściowej hydrolizy białek, powoduje również znaczne pęcznienie białek silnie związanych z pancerzem po odciśnięciu których np. przy użyciu separatorów firmy Baader'a typ 694 lub 695 zwiększa koncentrację pancerza w odpadach z 47% do 70% wagowo. W przypadku stosowania pancerza z kryla, który ma odmienne właściwości w stosunku do pancerza z krabów, homarów i langust, dla obniżenia popiołu w gotowej chitynie do poziomu  $<0,5\%$ , wystarcza stosowanie 2% roztworu kwasu solnego przy proporcji suchej masy odpadów do roztworu kwasu jak 1 : 10, przez czas 60–120 minut, w temperaturze pokojowej.

Demineralizację można prowadzić już 0,5% roztworem kwasu solnego przy zachowaniu tej samej proporcji suchej masy odpadów do roztworu kwasu solnego, przez 2 godziny. Wówczas stężenie popiołu wyniesie około 18%. Dla odbiałczenia odpadów pancerza z kryla wystarczy 1,0% NaOH, temperatura 90°C i 2 godziny prowadzenia procesu, a w przypadku stosowania 2–3% NaOH wystarczy 60–80 minut hydrolizy w temperaturze 60–75°C. W celu zmniejszenia zużycia odczynników oraz skrócenia czasu hydrolizy korzystne jest stosowanie ekstrakcji białek gorącymi roztworami alkaliów w przeciwnym kierunku. Wówczas na pierwszym stopniu ekstrakcji można stosować alkaliczny ekstrakt białek bez dodatkowego ogrzewania i utrzymywania temperatury na stałym poziomie.

Na podstawie przedstawionego stanu techniki należy domniemywać, że przy proponowanych według wynalazku parametrach procesu odbiałczenia i demineralizacji, nie można uzyskać chityny z odpadów krabów, langust, homarów o stopniu czystości (pozostałość białek, substancji mineralnych) zbliżonym do chityny otrzymanej w tych warunkach z pancerzy kryla.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie surowych preparatów chityny z kryla na statkach rybackich i ewentualnej rafinacji produktu przeznaczonego do specjalnych celów, np. analitycznych, na lądzie. Ponadto, sposób umożliwia wykorzystanie odpadów powstających przy przerobieniu kryla oraz kryla nie nadającego się do przerobu na produkty spożywcze lub mączkę do produkcji preparatów chityny, co może być dodatkowym czynnikiem, poprawiającym ekonomiczny bilans połowów kryla przez naszą flotę rybacką.

Sposób wytwarzania preparatów chityny z kryla oraz z odpadów powstających przy jego przerobieniu według wynalazku ilustrują podane niżej przykłady.

**Przykład I.** Odpady powstające przy przerobieniu kryla na koagulat rozdrabnia się na wilku z siatką o średnicy  $\varnothing=2\text{ mm}$ , ługuje dwukrotnie w przeciwnym kierunku wodą słodką przy stosunku suchej masy surowca do wody = 1 : 10. Po upływie 20 minut oddziela się ekstrakt, a białko zawarte w osadzie ekstrahuje się w przeciwnym kierunku 3% roztworem wodorotlenku sodowego przy zachowaniu

proportcji rozpuszczalnika do suchej masy surowca 10 : 1. Pierwszą ekstrakcję roztworem wodorotlenku sodowego prowadzi się w temperaturze 50°C i w czasie 30 minut, zaś drugą w temperaturze 90°C oraz w czasie 60 minut. Następnie niezhydrolizowany osad demineralizuje się 1,8% roztworem kwasu solnego w ciągu 2 godzin, przemywa wodą do momentu osiągnięcia obojętnego pH i suszy w temperaturze 100°C.

**Przykład II.** Kryla rozdrabnia się na wilku z siatką o średnicy  $\varnothing=2\text{ mm}$ , ługuje dwukrotnie w przeciwnym kierunku słodką wodą o temperaturze 30°C, w czasie 60 minut, zachowując proporcję suchej masy kryla do wody 1 : 20. Po oddzieleniu ekstraktu pozostałe białko usuwa się z osadu na drodze ekstrakcji w przeciwnym kierunku 2% roztworem wodorotlenku sodowego przy zachowaniu proporcji rozpuszczalnika do suchej masy 20 : 1. Pierwszą ekstrakcję prowadzi się w temperaturze 50°C i w czasie 60 minut, zaś drugą w temperaturze 90°C oraz w czasie 80 minut. Osad demineralizuje się 2% roztworem kwasu solnego w czasie 2 godzin, przemywa wodą do osiągnięcia obojętnego pH i suszy w temperaturze 100°C.

Uzyskane w obu przykładach preparaty chityny zawierają od 6 do 6,7% azotu oraz od 2 do 10% popiołu, przy czym wydajność w przeliczeniu na masę odbiałczanego pancerza wynosi od 35 do 45%.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania preparatów chityny z kryla oraz z odpadów powstających przy jego przerobieniu, polegający na wmywaniu albumin z kryla wodą, alkalicznej hydrolizie białka roztworem wodorotlenku sodu w podwyższonej temperaturze i demineralizacji pancerza roztworem kwasu solnego, **znamienny tym**, że wmywanie albumin wodą słodką albo morską prowadzi się w temperaturze od 0°C do 40°C, w czasie od 5 do 60 minut, przy zachowaniu produkcji suchej masy surowca do wody od 1 : 8 do 1 : 20, po czym przeprowadza się alkaliczną hydrolizę białek związanych kowalencyjnie z chityną roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 1–5%, przy zachowaniu proporcji rozpuszczalnika do suchej masy od 10 : 1 do 50 : 1, a następnie w temperaturze nie przekraczającej 30°C i w czasie od 15 minut do 6 godzin usuwa się z pancerza substancje mineralne roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,1–5%, przy zachowaniu proporcji roztwór: sucha masa od 10 : 1 do 50 : 1, zależnej od wymaganej zawartości popiołu w produkcie końcowym oraz stężeniu kwasu, uzyskany osad przemywa wodą do obojętnego odczynu przesącza i suszy w temperaturze nie przekraczającej 110°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się odpady powstające przy odskorupianiu kryla, które zawierają powyżej 10% pancerza.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję albumin prowadzi się dwukrotnie w przeciwnym kierunku.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkaliczną hydrolizę białka prowadzi się dwustopniowo, najpierw w temperaturze nie przekraczającej 50°C, w czasie od 15 do 60 minut, po czym w temperaturze od 60 do 100°C i w czasie od 15 do 120 minut.