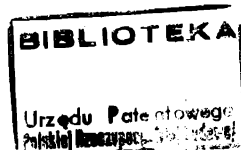


EOA e 101/22



PÓLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41192

Kl. 12 q, 6/01

Leon Krupiński

Łódź, Polska

Sposób otrzymywania kwasu L(+)-glutaminowego z surowców białkowych

Patent trwa od dnia 11 września 1957 r.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania kwasu L(+)-glutaminowego z surowców białkowych, pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Jako taki surowiec można stosować gluten pszeniczny, gluten żytni, ziarna pszenicy, żyta, jęczmienia, owsa, substancje białkowe pochodzenia zbożowego, jak gliadyny, hordeiny, zeiny, nasiona roślin strączkowych, jak łubinu, soji, ponadto kazeinę (z mleka) i jej przetwory (np. gelolity), keizatyny, rogi i racice zwierzęce, tkankę mięsną i skóry zwierzęce, jak też roztwory wodne i wodno-alkoholowe różnego pochodzenia, zawierające w swoim składzie białko z kwasem L(+)-glutaminowym, wolny kwas L(+)-glutaminowy lub produkty jego połączeń.

W znanych dotychczas metodach produkcji kwasu L(+)-glutaminowego opartym na hydrolizie białka za pomocą kwasu solnego i wytrącaniu kwasu w postaci chlorowodoru, przeprowadza się podgęszczanie hydrolizatu, bądź pod

ciśnieniem atmosferycznym, bądź też pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie wysycanie go gazowym chlorowodorem i wysalanie siarczanem. W innych znanych sposobach zaleca się wyodrębnianie kwasu L(+)-glutaminowego, bez uprzedniego wydzielania jego połączenia z chlorowodorem, wprost z roztworu otrzymanego po hydrolizie, po uprzednim oczyszczeniu go i podgęszczeniu, które to operacje są skomplikowane i długo trwające. Te znane sposoby trudne do przeprowadzenia nie dają pożądanego efektu, gdyż produkt końcowy otrzymuje się z niską wydajnością wynoszącą dużo poniżej 50% kwasu L(+)-glutaminowego, zawartego rzeczywiście w odczynnikach surowcach białkowych.

Znaną cechą charakterystyczną kwasu L(+)-glutaminowego jest jego dobra rozpuszczalność w kwasie siarkowym, tak stężonym jak i rozcieńczonym, oraz w związku z tym bardzo słaba zdolność do krystalizacji połączenia kwasu L(+)

glutaminowego z kwasem siarkowym z mieszaniny, dużej ilości połączeń innych aminokwasów, powstających w czasie hydrolizy białek.

Niespodziewanie stwierdzono, że jeżeli do hydrolizatu białkowego wprowadzi się takie substancje jak chlorek siarczyny, chlorek tionyny, trójklorek fosforu lub inne substancje zdolne do wzbogacania roztworu hydrolizatu w wolny chlorowodor, to powstający w czasie reakcji ($\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$) kwas siarkowy nie wywiera szkodliwego wpływu na krystalizację chlorowodoru kwasu L(+) glutaminowego, a wywiązujący się chlorowodor pozwala na prawie ilościowe wytrącenie kwasu L(+) glutaminowego w postaci chlorowodoru. Stwierdzono również, że w przypadku wprowadzenia do roztworu hydrolizatu trójkloru fosforu, powstający kwas fosforowy (według reakcji: $\text{PCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$) również nie wywiera ujemnego wpływu na krystalizację kwasu L(+) glutaminowego, który wytrąca się z roztworu, prawie ilościowo, w postaci chlorowodoru.

Przeprowadzone badania wykazały, że kwas L(+) glutaminowy, normalnie wrażliwy na działanie takich środków odwadniających jak np. PCl_3 , otrzymany sposobem według wynalazku, nie traci żadnej ze swych właściwości i może być stosowany jako lek.

Według wynalazku kwas L(+) glutaminowy otrzymuje się w ten sposób, że do shydrolizowanego roztworu białka, oziębionego do temperatury pokojowej, wprowadza się bardzo powoli substancję zdolną do wydzielania chlorowodoru w obecności wody. Roztwór chłodzi się i miesza przez cały czas, tak ażeby nie nastąpiła krystalizacja. Najkorzystniej reakcja przebiega w temperaturze 20–40°C. Po ukończonej reakcji, roztwór przetransportowuje się do krystalizatorów, w których pozostawia się go na okres 1–2 doby w temperaturze około +4°C. Wytrącony chlorowodorek kwasu L(+) glutaminowego odsącza się, oczyszcza i przerabia w znany sposób na kwas L(+) glutaminowy.

Część przesączu po oddzieleniu chlorowodoru kwasu L(+) glutaminowego, zawierającego, przy postępowaniu sposobem według wynalazku stężony kwas solny, zawraca się do hydrolizy następnej partii białka. Dzięki temu sposób według wynalazku jest ekonomiczny.

W przypadku stosowania jako produktu wyjściowego surowców białkowych o znacznej za-

wartości wody, możliwe jest, według wynalazku, podniesienie stężenia chlorowodoru w roztworze do pożądanej przy hydrolizie wysokości, za pomocą chlorku siarczyny, chlorku tionyny lub trójkloru fosforu lub też przeprowadzenie hydrolizy za pomocą tych związków z całkowitym wyeliminowaniem kwasu solnego.

Przykład I. 1–0,9 części wagowych 20–26%-owego kwasu solnego (wolnego od arsenu) wlewa się do kotła kwaso-odpornego z przykrywą i płaszczem parowym, wysypuje 0,55 części wagowych glutenu pszennego. Po wymieszaniu ogrzewa się zawartość kotła do temperatury około 40°C przez około trzy godziny. Następnie stopniowo podnosi się temperaturę mieszaniny aż do jej wrzenia i gotuje przez około 8 godzin. Po ukończonej hydrolizie wysypuje się do hydrolizatu porcjami około 0,12 części wagowych węgla aktywnego, po czym ogrzewa jeszcze przez pewien czas i filtruje na gorąco. Przesącz zlewa się do drugiego kotła kwaso-odpornego z mieszadłem mechanicznym, przykrywą, płaszczem wodnym, termometrem i rurą przepędową. Po schłodzeniu cieczy do temperatury pokojowej wlewa się do niej, przy uruchomionym mieszadle, cienkim strumieniem chlorek siarczyny w ilości około 0,3 części wagowych w takim tempie, aby temperatura cieczy nie wzrosła ponad 40°C. Po wlaniu całej ilości chlorku siarczyny miesza się masę reakcyjną jeszcze przez około pół godziny, a następnie przetransportowuje się za pomocą sprężonego powietrza do szczelnie zamkniętych krystalizatorów. W krystalizatorach utrzymuje się temperaturę około +40°C przez 1–2 doby. Następnie masę przekłada się na filtry próżniowe lub lepiej na filtry ciśnieniowe i odciska od cieczy.

Uzyskany w ten sposób z wysoką wydajnością chlorowodorek kwasu L(+) glutaminowego oczyszcza się i przerabia w znany sposób na kwas L(+) glutaminowy. Otrzymany kwas L(+) glutaminowy nie różni się swoimi właściwościami od produktu otrzymanego innymi metodami i nadaje się do celów farmaceutycznych.

Przykład II. 1–0,9 części wagowych 20–26%-owego kwasu solnego (wolnego od arsenu) wlewa się do kotła kwasoodpornego z przykrywą i płaszczem parowym, następnie wrzuca się do kotła kawałki galalitu w ilości 0,63 części wagowych utrzymując w kotle temperaturę około 40°C. Po rozpuszczeniu się całej ilości galalitu, postępuje się dalej jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasu L(+) glutaminowego z surowców białkowych, znamienny tym, że do roztworu shydrolizowanego surowca białkowego, ewentualnie oczyszczonego za pomocą węgla aktywnego, ochłodzonego do temperatury pokojowej, wprowadza się stopniowo, przy równoczesnym mieszaniu, substancje zdolne do wydzielania chlorowodoru w obecności wody, np.

chlorek sulfurylu, chlorek tionylu, trójchlorek fosforu, przy czym korzystne jest ażeby temperatura roztworu reagującego nie przekroczyła 40°C , po czym roztwór oziębia się do temperatury około $+4^{\circ}\text{C}$ na okres 1—2 doby, a wytrącony chlorowodorek kwasu L(+) glutaminowego odsącza się, oczyszcza i przerabia w znany sposób na wolny kwas L(+) glutaminowy.

Leon Krupiński