



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07c 99/02

Zgłoszono: 14.07.1970 (P. 142023)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C07C 99/02

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1976

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Miejscowość i data

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: **Kievsky ordena Lenina Myasokombinat, Kijów**
(Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób otrzymywania aminokwasów z surowców zawierających białko

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aminokwasów z surowców zawierających białko. Tak otrzymane aminokwasy znajdują szerokie zastosowanie w rozmaitych dziedzinach, zwłaszcza w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym.

Znany jest sposób przemysłowego otrzymywania aminokwasów z surowców białkowych, na przykład surowców keratynowych, który polega na tym, że materiał wyjściowy (np. keratynę) poddaje się hydrolizie w obecności kwasu solnego pod ciśnieniem 1,5—2,0 atmosfer, w podwyższonej temperaturze, a następnie otrzymany hydrolizat oczyszcza się węglem aktywowanym, odtłuszcza i zateża przez odparowanie aż do uzyskania roztworu o zawartości suchej masy 72—76% wagowych.

Wytworzony osad chlorowodorku kwasu glutaminowego oddziela się od roztworu macierzystego, rozpuszcza w wodzie i otrzymany roztwór zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodowego, otrzymując osad kwasu glutaminowego, który wyodrębnia się i przemywa wodą w celu usunięcia z osadu jonów chlorkowych. Roztwór macierzysty otrzymany po oddzieleniu soli kwasu glutaminowego zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodowego do pH równego 6,8, przy czym w trakcie alkalizowania roztworu wytrąca się osad zawierający tyrozynę.

Wadą tego sposobu są zbyt drastyczne warunki procesu, to jest zbyt wysokie ciśnienie w czasie hydrolizy (1,5—2 atmosfer) oraz długi czas odparowania

2

hydrolizatu (do otrzymania roztworu o zawartości 72—76% suchej masy), które są przyczyną częściowego rozkładu tyrozyny i całkowitej destrukcji innych aminokwasów.

5 Z tego powodu znany sposób otrzymywania aminokwasów charakteryzują się niską wydajnością: kwas glutaminowy otrzymuje się z wydajnością 0,3—1,1% wagowych a tyrozynę z wydajnością 0,5% wagowego. Inne aminokwasy nie dają się wydzielić tym sposobem.

10 Celem wynalazku było opracowanie przemysłowego sposobu uzyskiwania aminokwasów z materiałów zawierających białko, który pozwalałby na równoczesne wyodrębnienie i rozdzielenie różnych aminokwasów z dobrą wydajnością oraz zapewniłoby otrzymanie produktów o wysokiej czystości.

15 Cel ten osiągnięto, opracowując sposób otrzymywania aminokwasów z surowców zawierających białko na drodze łagodnej hydrolizy w środowisku kwaśnym, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, oczyszczenia węglem aktywowanym i zateżenia otrzymanego hydrolizatu a następnie oddzielenia wytrącającego się 20 osadu soli kwasu glutaminowego od roztworu macierzystego.

25 Zgodnie z wynalazkiem kwasową hydrolizę materiału zawierającego białko prowadzi się pod ciśnieniem około 1 atmosfery tak długo aż nastąpi całkowity rozkład surowca białkowego, co potwier-

3

dza ujemny wynik próby na białko mieszaniny reakcyjnej, a zateżenie hydrolizatu kontynuuje się do otrzymania roztworu o zawartości suchej masy nie wyższej niż 70% wagowych. Zateżony hydrolizat chłodzi się, tworzący się osad soli kwasu glutaminowego oddziela się a następnie rozpuszcza w wodzie i otrzymany roztwór zobojętnia się wodnym roztworem amoniaku, w trakcie alkalizowania roztworu wolny kwas glutaminowy wytrąca się w postaci osadu, który oczyszcza się na drodze rekrystalizacji z wody.

Roztwór macierzysty otrzymany po oddzieleniu soli kwasu glutaminowego traktuje się roztworem alkalicznym do osiągnięcia wartości pH równej 5—5,8. W takim środowisku aminokwasy wytrącają się w postaci osadu. Osad aminokwasów traktuje się co najwyżej 3% roztworem węglanu sodowego w ilości 5 części wagowych roztworu na 1 część wagową osadu. Cystyna, lizyna, histydyna i arginina przechodzą w tych warunkach do roztworu, z którego są następnie wydzielane, a tyrozyna i leucyna pozostają w osadzie.

W celu wyodrębnienia tyrozyny i leucyny, na osad działa się 0,3 n roztworem wodorotlenku sodowego, tyrozyna i leucyna przechodzą do roztworu, który następnie zobojętnia się i zakwasza do pH 5,6—5,8, wydzielając się osad tyrozyny oddziela się. Pozostały roztwór, zawierający leucynę odparowuje się a produkt poddaje się rekrystalizacji z wody lub alkoholu.

Roztwór zawierający cystynę, lizynę, histydynę i argininę zobojętnia się i zakwasza kwasem, na przykład octowym, do pH 5,0—5,05 przy czym cystyna wydziela się w postaci osadu, argininę, lizynę i histydynę wyodrębnia się metodą wymiany jonowej.

Otrzymany kwas glutaminowy dodatkowo oczyszcza się przez krystalizację z wody destylowanej ogrzanej do temperatury 85°C.

Wskazane jest stosowanie węglanu sodu w substancji lub w roztworze jako środka zobojętniającego roztwór macierzysty otrzymany po wydzieleniu soli kwasu glutaminowego w celu podwyższenia wydajności procesu przez zmniejszenie strat wynikających z rozkładu aminokwasów.

Sposób według wynalazku posiada szereg istotnych zalet: pozwala otrzymywać równocześnie, indywidualnie szereg aminokwasów, z dużą wydajnością przy czym uzyskuje się produkty o wysokiej czystości odpowiadającej normom międzynarodowym. Stosując sposób według wynalazku otrzymuje się kwas glutaminowy z wydajnością 2,8% wagowych a tyrozinę z wydajnością 2% wagowych to znaczy z wydajnością 2—3-krotnie wyższą niż w przypadku stosowania znanego sposobu.

Ponadto sposób według wynalazku pozwala otrzymywać z dobrą wydajnością cystynę (około 1% wagowy) i inne aminokwasy.

Osiągnięcie tych korzystnych cech sposobu według wynalazku jest możliwe, jeżeli proces hydrolizy prowadzi się przy ciśnieniu par w reaktorze około 1 atmosfery a zateżenie hydrolizatu kontynuuje się tak długo aż uzyska się roztwór zawierający około 70% wagowych suchej masy. Takie

4

warunki procesu zabezpieczają aminokwasy przed rozkładem.

Sposób według wynalazku jest sposobem przemysłowym, prostszym w stosowaniu niż znany sposób.

Surowcem w procesie według wynalazku mogą być produkty odpadowe przemysłu mięsnego jak rogi, kopyta, sierść, szczecina, pierze, ścięgna, mleczarskiego jak kazeina, rybnego jak łuski, płetwy, włókienniczego jak wełna, jedwab naturalny oraz przemysłu skórzanego.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższym przykładzie.

Przykład. W reaktorze o objętości 3,4 m³ wyposażonym w mieszadło i urządzenie grzewcze, umieszczono 1000 kg surowca białkowego, zawierającego keratynę i 2000 litrów 15% kwasu solnego po czym włączono urządzenie grzewcze i mieszające.

Proces hydrolizy prowadzono w ciągu 8 godzin przy czym ciśnienie pary powstającej w reaktorze wynosiło 1 atmosferę. Proces hydrolizy zakończono gdy próba na białko dała wynik ujemny.

Po zakończeniu procesu hydrolizy, hydrolizat oczyszczano węglem aktywowanym mieszając w ciągu 1 godziny, następnie węgiel oddzielono na prasach filtracyjnych, a oczyszczony hydrolizat odprowadzono do kolejnego reaktora wyposażonego w mieszadło i urządzenie grzewcze, gdzie hydrolizat poddawano zateżeniu przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie przekraczającej 80°C i przy ciągłej pracy mieszadła, w ciągu 15—20 godzin do otrzymania roztworu zawierającego około 70% wagowych suchej masy, według refraktometru.

Zateżony roztwór hydrolizatu oziębiono, nasycono stężonym kwasem solnym w ilości 80—100 l i pozostawiono do krystalizacji. Proces krystalizacji prowadzono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 0—5°C do chwili zakończenia wydzielania się kryształów chlorowodoru kwasu glutaminowego. Następnie kryształy chlorowodoru kwasu glutaminowego oddzielono od roztworu macierzystego, rozpuszczono w wodzie roztwór oczyszczono węglem aktywowanym i zobojętniono 25% wodnym roztworem amoniaku do pH 3,2.

Strącone kryształy kwasu glutaminowego odfiltrowano, wysuszono, przekrystalizowano z ogrzanej do temperatury 80—85°C wody destylowanej; wydajność wynosiła 2,8% wagowych. Roztwór macierzysty zobojętniono, mieszając, węglanem sodowym do pH 5,6 i pozostawiono aż do ustania wytrącania się osadu. Wytrącony osad, zawierający cystynę, tyrozinę, leucynę, argininę, lizynę i histydynę odsączono a następnie traktowano 2% roztworem wodnym węglanu sodowego w stosunku 5 części wagowych roztworu na 1 część osadu, po czym mieszaninę oczyszczono węglem aktywowanym i przesączono. W ten sposób otrzymano roztwór zawierający cystynę, argininę, histydynę i lizynę oraz nierozpuszczalny osad zawierający tyrozinę i leucynę.

Roztwór zawierający cystynę, argininę, histydynę i lizynę zakwaszono kwasem octowym do pH 5,0—5,05 co spowodowało wydzielenie cystyny w

postaci osadu, z wydajnością 1% wagowy, argininę, histydyne i lizynę wyodrębniono na drodze wymiany jonowej.

Osad zawierający tyrozynę i leucynę poddano działaniu 0,3% roztworu wodorotlenku sodowego. Otrzymany roztwór oddzielono od węgla, zakwaszono do pH 5,6—5,8 i wydzielono tyrozynę w postaci osadu (wydajność 2% wagowych), pozostały roztwór zawierający leucynę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, oziębiono, wydzielając się kryształ leucyny oddzielono i przekrystalizowano z 50% alkoholu metylowego; (wydajność 1,5% wagowych). Wszystkie roztwory macierzyste (ługi pokrystalizacyjne) otrzymane jako odpady w procesie wytwarzania czystych aminokwasów odparowano do sucha otrzymując proszek zawierający do 45% wagowych mieszaniny różnych aminokwasów.

Wymieniona mieszanina aminokwasów może być stosowana w przemyśle spożywczym jako wartościowy dodatek białkowy lub smakowy, w przemyśle mikrobiologicznym do przygotowywania pożywek, w medycynie do przygotowania mieszanin zastępujących krew, jako preparat leczniczy w weterynarii, a także w hodowli jako produkt odżywczy dla zwierząt.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania aminokwasów z surowców zawierających białko na drodze hydrolizy materiału wyjściowego w środowisku kwaśnym, na gorąco i pod ciśnieniem, oczyszczenia za pomocą węgla aktywowanego i następnie zateżenia i ochłodzenia otrzymanego hydrolizatu, i oddzielenia tworzącej się soli kwasu glutaminowego od roztworu macierzystego, **znamienny tym**, że hydrolizę w środowisku kwaśnym prowadzi się pod ciśnieniem około 1 atmosfery aż do uzyskania ujemnego wyniku próby na białko w mieszaninie reakcyjnej,

a otrzymany hydrolizat zateża się tak, by sucha masa stanowiła nie więcej niż 70% wagowych roztworu, po czym roztwór chłodzi się i wydziela wytrącający się krystaliczny osad soli kwasu glutaminowego, który następnie rozpuszcza się w wodzie, zobojętnia wodnym roztworem amoniaku a wytrącający się w czasie zobojętniania osad wolnego kwasu glutaminowego oddziela się, zaś pozostający po wydzieleniu soli kwasu glutaminowego roztwór macierzysty zobojętnia się związkiem o charakterze alkalicznym do pH 5—5,8, wytrącający się osad zawierający aminokwasy wydziela się i traktuje 3% wodnym roztworem węglanu sodowego w ilości 5 części roztworu na 1 część osadu w celu rozdzielenia cystyny, lizyny, histydyny i argininy, przechodzących do roztworu, od tyrozyny i leucyny, powstających w tych warunkach w osadzie, po czym cystynę, lizynę, histydyne i argininę wyodrębnia się z roztworu a tyrozynę i leucynę — z osadu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uzyskany kwas glutaminowy dodatkowo oczyszcza się na drodze rekryystalizacji z wody destylowanej ogrzanej do temperatury 85°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór macierzysty otrzymany po wydzieleniu soli kwasu glutaminowego zobojętnia się węglanem sodowym.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkaliczny roztwór zawierający cystynę, lizynę, histydyne i argininę zobojętnia się kwasem octowym do pH 5,0—5,05 i oddziela się wytrącający się osad cystyny.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tyrozynę i leucynę wydziela się z osadu na drodze traktowania osadu 0,3 n roztworem wodorotlenku sodowego, zobojętnienia otrzymanego roztworu kwasem octowym do pH 5,6—5,8, po czym tyrozynę wydziela się w postaci wytrącającego się osadu, zaś leucynę odzyskuje się na drodze odparowania pozostałego roztworu.