

КИТОВЫЙ УС КАК ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КОРМОВОГО ПРОДУКТА

Кандидаты техн. наук К. А. МРОЧКОВ и Н. Е. НИКОЛАЕВА,
техник Л. В. СЫСОЕВА

Глутаминовая кислота, которую чаще всего выделяют из белков растительного происхождения, является ценным продуктом, нашедшим широкое применение в медицине [20], а в последние годы и в пищевой промышленности [1].

В США, Японии, Китае глутаминовую кислоту и ее моноватриевую соль (глутаминат натрия) применяют в качестве добавок к мясным, рыбным и овощным блюдам [1, 5, 31]. В Советском Союзе ее испытывали как антиокислитель для мороженой рыбы [15] и в качестве вкусовой добавки в рыбные консервы, пасты и в плавленые сыры с рыбными автолизатами [13].

В СССР глутаминовую кислоту в настоящее время вырабатывают из казеина молока и из рогов и копыт убойного скота, но имеется возможность использовать и другие виды сырья. В частности может быть использован китовый ус, являющийся отходом китобойного промысла.

Целью данной работы являлось выяснение возможности и целесообразности использования уса китов для получения глутаминовой кислоты или глутамината натрия, а также изыскание путей рационального использования остальных аминокислот кератина китового уса.

ЗАГОТОВКА УСА КИТА

Китовый ус, имеющийся у всех видов китов подотряда усатых, представляет собой роговые пластинки с расщепленным внутренним краем, длина которых у китов промысловых видов не превышает 130 см. Пластины расположены непрерывным рядом по всей длине верхней челюсти (с обеих сторон) и служат фильтрующим аппаратом при питании китов. Количество пластин, в зависимости от вида китов и района их обитания, колеблется в пределах от 540 у горбачей до 950 у финвалов южного полушария [19].

При промысловой разделке китов ус отделяют от челюсти вместе с десной и губой. Вес их составляет от 300 кг (горбач) до 900 кг (синий кит), в среднем около 1% веса животного [14].

В пластинах уса (в сыром виде) содержится влаги до 17—18%. Десна содержит главным образом белки склеропротеиды, влажность ее составляет около 80%, вследствие чего она очень не устойчива при хранении. При заготовке уса, пластины его должны быть отделены от десны, промыты и просушены.

По разработанной нами методике, сотрудником научной группы Антарктической китобойной флотилии Э. Е. Виноградовым в сезон 1959—1960 гг. на китобойной базе «Советская Украина» была проведена работа по определению выхода пластин уса (без десны), а также уточнена технологическая инструкция по заготовке и транспортировке уса (табл. 1).

Таблица 1

Вид кита	Выход в % от веса туши кита			
	десны с усом и губой	губ	десны с остатками уса	пластин уса
Синий кит	Не учтено		0,85	0,36
Горбач	0,85	0,11	0,56	0,18
Сейвал	1,08	0,12	0,70	0,26

В настоящее время десну с усом отделяют от челюсти кита при помощи грузовой стрелы и лебедки. Через закрепленный в губе специальный строп подтягивают десну вверх и при непрерывном подрезании фленшерным ножом отделяют ее от челюсти. Наиболее трудоемким процессом является отделение пластин от десны, которое в данное время выполняется вручную специальным острым серпообразным крючком. При промышленной заготовке уса этот процесс может быть механизирован. На рис. 1 представлена рекомендуемая схема заготовки китового уса¹.

Десну с усом закрепляют на подвижной платформе так, чтобы пластины уса находились снизу. При поступательном движении платформы пластины уса, срезанные дисковой пилой, должны поступать на транспортер. Мойку пластин следует проводить на сетчатом транспортере теплой (50, 60°С) морской водой при помощи барботеров в течение 30—60 сек (в зависимости от степени загрязнения уса). Вымытые пластины уса тем же транспортером должны подаваться к воздушному барботеру,

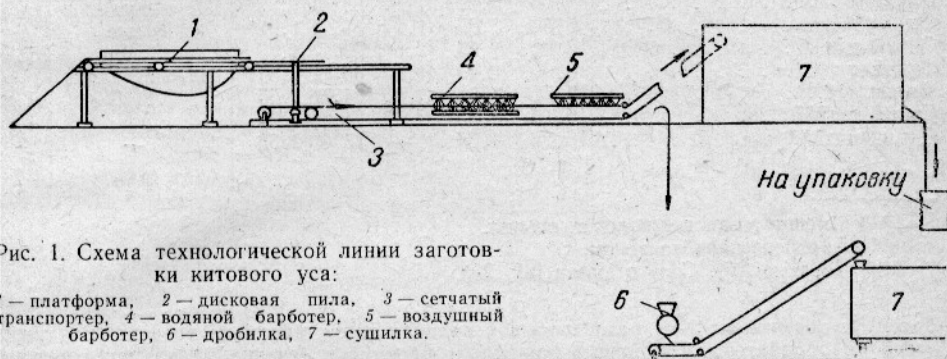


Рис. 1. Схема технологической линии заготовки китового уса:

1 — платформа, 2 — дисковая пила, 3 — сетчатый транспортер, 4 — водяной барботер, 5 — воздушный барботер, 6 — дробилка, 7 — сушилка.

где при помощи сжатого воздуха с их поверхности удаляют капельки влаги. Подсушивать пластины следует до остаточной влажности 19—20% в сушилке туннельного типа можно и в естественных условиях.

Пластины длиной до 60 см упаковывают в тканевые мешки, более длинные пластины перевязывают бичевой и обшивают мешковиной. Вес таких пачек не должен превышать 50 кг. Транспортировать и хранить китовый ус следует в сухогрузных трюмах в штабелях высотой до 6 рядов.

ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ

В литературе химический состав уса китов освещен весьма слабо [3, 22, 23].

Нами исследован аминокислотный состав уса и определено содержание дикарбонных аминокислот (глутаминовой и аспарагиновой) в белках уса разных видов китов (финвала, сейвала, синего кита и горбача)².

Для химических анализов отбирали среднюю пробу от нескольких пластин уса, пластины тщательно измельчали и полученную массу перемешивали. Содержание в усе влаги, золы и азота определяли общепринятыми методами, а содержание серы — магний-нитратным методом [16].

Жиродержащие вещества определяли по методу, описанному Абэ и Сода и Ивата [22, 23], путем последовательной экстракции их спиртом и эфиром, кроме того, содержание жира определяли в аппарате Дина и Старка после отгона из уса влаги, используя в качестве растворителя толуол.

В табл. 2 приведены результаты химического анализа уса, использованного в лабораторных и заводских опытах. В этой же таблице для сравнения приведены данные, полученные другими исследователями.

Невысокое содержание влаги в некоторых образцах уса объясняется тем, что эти образцы хранили продолжительное время в сухом и теплом помещении. Относительно низкое содержание жировых веществ в этих же образцах свидетельствует о том, что экстракция жира одним эфиром или толуолом не обеспечивает полного обезжиривания уса. В состав жировых веществ китового уса входят следующие компоненты: экстрагируемые спиртом — цетиловый воск, стерины (холестерин и дегидрохолестерин) и экстрагируемые эфиром — цетиловый эфир пальмитиновой и стеариновой кислот [22, 23].

Для определения содержания аминокислот использовали специально очищенный ус. Очистку проводили следующим образом: измельченный ус в течение часа кипятили в 0,5%-ном растворе углекислотного натрия при соотношении уса и раствора 1:4.

¹ В разработке схемы заготовки уса принимал участие мл. науч. сотрудник АҚФ «Советская Украина» Э. Е. Виноградов.

² Образцы китового уса были заготовлены научными работниками китобойных флотилий «Слава» и «Советская Украина» А. Н. Головиным и Э. Е. Виноградовым.

Вид кита	Содержание в %						
	влаги	золы	серы	белка (Nx 6.25)	жировых веществ		
					всего	растворимых в спирте	раствори- мых в эфире
Финвал	8,63	3,70	2,86	80,75	2,15	Не определяли	2,15
Финвал	17,17	2,71	2,65	72,50	4,47	1,51	2,96
Финвал*	9,60	2,23	2,43	81,81	0,94**	Не определяли	
Горбач	16,20	1,84	2,73	73,12	4,14	2,07	2,07
Горбач*	9,00	3,60	1,66	83,06	1,73**	Не определяли	
Сейвал*	8,50	3,87	1,70	85,75	1,02**	То же	
Синий кит	17,90	1,65	2,69	73,63	4,70	2,99	1,71
Синий кит*	6,00	2,43	1,73	85,68	1,34**	Не определяли	
Финвал***	16,51	6,35	2,83	74,56	2,55	1,46	1,09
Синий кит***	15,13	3,33	2,49	74,75	4,29	2,86	1,43
Синий кит***	15,22	4,80	—	75,06	2,56	—	—

* Ус использован в заводских опытах.

** Жир извлекали толуолом.

*** Данные Абэ, Сода и Ивата [22, 23].

Затем ус промывали 2—3 раза холодной водой и высушивали на воздухе. Воздушно-сухой ус обрабатывали в начале холодным спиртом в течение 24 ч (при соотношении 1:2), затем при кипячении 0,5 ч. После этого ус обрабатывали эфиром, взятым

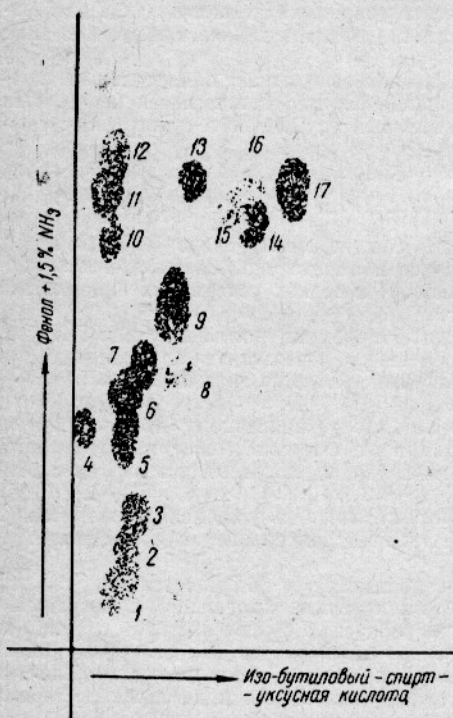


Рис. 2. Хроматограмма аминокислотного состава белков уса:

1 — цистеиновая кислота, 2 — аспарагиновая кислота, 3 — глютаминовая кислота, 4 — цистин, 5 — серин, 6 — гликокол, 7 — неизвестная кислота, 8 — оксипролин, 9 — аланин, 10 — гистидин, 11 — орнитин, 12 — лизин с оргинином, 13 — пролин, 14 — лейцины, 15 — метионин с валином, 16 — фенилаланин, 17 — лейцины.

в двукратном количестве от веса уса, в течение 24 ч. После удаления эфира ус высушивали на воздухе. В обработанном таким образом усе содержалось 12,1% влаги, 0,4% жира, 2,2% золы, 2,2% серы и 81,8% белка (Nx 6.25).

Качественный аминокислотный состав белков уса различных китов был определен методом распределительной хроматограммы на бумаге.

На рис. 2 приведена хроматограмма аминокислотного состава солянокислого гидролизата белков уса.

В солянокислых гидролизатах белков уса были обнаружены следующие аминокислоты: аспарагиновая, глютаминовая и цистеиновая, цистин, серин, гликокол, окси-

пролин, аланин, гистидин, орнитин, лизин с аргинином, пролин, лейцин, метионин с валином, фенилаланин, изолейцин. Одно пятно, проявленное на хроматограмме, осталось не идентифицированным. Не обнаружены треонин, триптофан и тирозин. Последние две кислоты возможно не обнаружены, потому что они при кислотном гидролизе разрушаются и в исследуемом гидролизате их концентрация была незначительна. Щелочных же гидролизатов белков уса мы не исследовали.

Данные о содержании глютаминовой кислоты в китовом усе мы в литературе не встречали. По Блоку и Боллинг [3], в китовом усе содержится в %: цистина — 10,8, тирозина — 5,7, фенилаланина — 3,2, триптофана — 1,1, аргинина — 7,0, лизина — 4,3 и гистидина — 1,6.

При определении содержания глютаминовой кислоты в усе китов пользовались хроматографическим методом, разработанным В. Л. Кретович и А. А. Бундель для раздельного определения аспарагиновой и глютаминовой кислот [8, 11]. В основу метода положено свойство дикарбоновых аминокислот неодинаково удерживаться окисью алюминия, предварительно обработанной слабой соляной кислотой. Принцип метода сводится к адсорбции из гидролизата уса дикарбоновых аминокислот на окиси алюминия, последующему элюированию этих кислот и определению азота в элюате (по Кьельдалю).

Из приведенных в табл. 3 данных о содержании дикарбоновых аминокислот (ДКАК) в белках уса различных образцов видно, что китовый ус является богатым источником глютаминовой кислоты и может служить сырьем для ее производства.

Таблица 3

Азот аминокислот в %						Содержание ДКАК в %						Примечание
от веса уса			от общего азота уса			от веса уса			от белка в усе			
глютами- новая	аспараги- новая		глютами- новая	аспараги- новая	ДКАК (всего)	глютами- новая	аспараги- новая	ДКАК (всего)	глютами- новая	аспараги- новая	ДКАК (всего)	
	1,4	—	10,8	—	—	14,9	3,1	18,0	18,0	—	21,7	Гидролизаты уса не освет- ляли углем (темные)
	1,0	—	7,9	—	—	10,9	7,9	18,8	13,1	—	22,7	
	1,3	0,5	10,3	4,0	14,3	14,2	5,0	19,2	17,1	6,0	23,2	
	1,1	0,4	8,1	3,1	11,2	11,1	3,9	15,0	13,4	4,4	18,1	Гидролизаты уса осветля- ли углем
Среднее	1,2	0,5	9,3	3,6	12,8	12,8	5,0	17,8	15,4	5,3	21,4	

ТЕХНОЛОГИЯ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Обычно глютаминовую кислоту получают из предварительно гидролизированных растительных или животных белков. Нами были испытаны почти все известные методы получения глютаминовой кислоты из кислых гидролизатов белков.

В опытах использовали ус, предварительно очищенный от загрязнений и части жировых веществ кипячением в содовом растворе.

В табл. 4 приведены данные химического состава очищенного уса, использованного в лабораторных опытах.

Таблица 4

Вид кита	Содержание в усе кита в %				
	влаги	золы	серы	жиро- вых ве- ществ	белка (N x x6,25)
Финвал	7,50	2,24	2,18	0,74	86,50
Финвал	12,09	2,28	2,20	0,61	81,62
Синий кит	8,50	1,36	1,49	0,90	83,18

Всего было проведено 30 лабораторных опытов по получению глютаминовой кислоты из уса. В 6 опытах гидролиз проводили с серной кислотой, в одном — с смесью соляной и муравьиной кислот, а в остальных — с соляной кислотой.

Сущность весьма распространенного в зарубежной практике способа получения глутаминовой кислоты из белковых веществ с использованием при гидролизе серной кислоты сводится к следующему. После гидролитического расщепления белков, избыток серной кислоты из гидролизата удаляют в виде нерастворимой соли бария или кальция. В свою очередь, избыток введенного при нейтрализации кислоты щелочно-земельного металла удаляют добавлением к раствору ангидридов слабых кислот CO_2 или SiO_2 .

Глутаминовую кислоту выделяют из общего осадка углекислой или кремнекислой соли щелочно-земельного металла путем перевода этих солей снова в сернокислые. Свободную глутаминовую кислоту выделяют в осадок при pH 1—3,5 [4, 9, 25—29].

Способ получения глутаминовой кислоты с применением соляной кислоты основан на свойстве глутаминовой кислоты образовывать хлористоводородную соль, трудно растворимую в крепкой соляной кислоте, которую отделяют от раствора других аминокислот и переводят в свободное состояние путем нейтрализации ее водного раствора содой (или едкой щелочью) до pH 3,0—3,2. В этих условиях глутаминовая кислота выделяется в виде кристаллического осадка [2, 5, 7, 10, 17].

Кроме указанных основных способов получения глутаминовой кислоты, известны и другие, однако они не получили широкого распространения. В некоторых случаях для гидролитического расщепления белковых веществ применяют едкий натр [24]. Известны также способы получения глутаминовой кислоты синтетическим путем [30, 31].

С целью выбора наиболее рационального метода получения глутаминовой кислоты из китового уса нами в лабораторных условиях были проведены следующие работы:

1) сопоставление существующих методов гидролитического расщепления уса в присутствии серной, соляной и смеси соляной с муравьиной кислот;

2) изыскание оптимального режима гидролитического расщепления уса до аминокислот:

а) при обычном давлении — нагревание массы на открытом огне с обратным холодильником в течение от 8 до 18 ч;

б) в автоклаве при температурах 120 и 134°С в течение 3 и 5 ч (окончание гидролитического расщепления контролировали по биуретовой реакции);

3) выяснение оптимальных концентраций кислот и соотношений уса и кислоты при гидролизе.

Для гидролиза применяли:

а) серную кислоту концентрацией около 40% при соотношении уса и кислоты 1:6 и 1:7 и концентрацией около 20% при соотношении 1:4;

б) соляную кислоту концентрированную при соотношении уса и кислоты 1:2 и 1:0,5*, соляную кислоту концентрацией около 20% при соотношении 1:3 и 1:4 и — концентрацией 25% при соотношении 1:4;

в) смесь в равных количествах 20%-ной соляной кислоты с 50%-ной муравьиной при соотношении 1:3;

4) изыскание лучшего способа очистки препарата для получения глутаминовой кислоты, удовлетворяющей требованиям технических условий. При этом использовали древесный активированный уголь для осветления гидролизата уса, хлористоводородной соли глутаминовой кислоты и свободной глутаминовой кислоты, а также применяли перекристаллизацию хлористоводородной соли глутаминовой кислоты и свободной глутаминовой кислоты.

Основным критерием при оценке получаемых результатов являлись выход и качество глутаминовой кислоты, которое контролировали химическим и хроматографическим методами. Согласно требованиям ВТУ на глутаминовую кислоту образцы глутаминовой кислоты анализировали на содержание в них общего азота, аминного азота, золы и хлоридов. Чистоту образцов глутаминовой кислоты, кроме того, проверяли на одномерных хроматограммах, на которые рядом с испытуемым образцом наносили свидетели (чистые аминокислоты).

В результате экспериментальных работ была разработана технология глутаминовой кислоты из уса (рис. 3). Для гидролиза уса мы, как и другие исследователи [12, 18], выбрали соляную кислоту.

Однако требования, предъявляемые при гидролизе белка (расщепление его до аминокислот и сохранение устойчивости образующихся при этом продуктов расщепления) не обеспечиваются полностью ни одним из известных методов гидролиза. Известно [18], что соляная кислота действует энергичнее серной, т. е. полное расщепление белка достигается за более короткий срок; процесс дезаминирования аминокислот при этом значительно слабее. Однако и в этом случае избежать дезаминирования полностью не удается, так как оно начинается раньше, чем заканчивается гидролиз и протекает тем интенсивнее, чем продолжительнее гидролиз.

Лопатиной [12] установлены и другие преимущества солянокислого гидролиза перед сернокислым: потеря общего азота при удалении избытка соляной кислоты из

* Соотношение 1:0,5 рекомендовано Рольским и Квапишевским [17].

гидролизата составляет всего 0—4% от исходного, в то время как при удалении избытка серной кислоты, вместе с осадком сернокислого бария теряется 10—17% азота.

Наши опыты показали, что способ получения глутаминовой кислоты из китового уса с использованием для гидролиза серной кислоты очень длителен и сложен. При обработке гидролизата и растворов аминокислот различными реагентами происходят

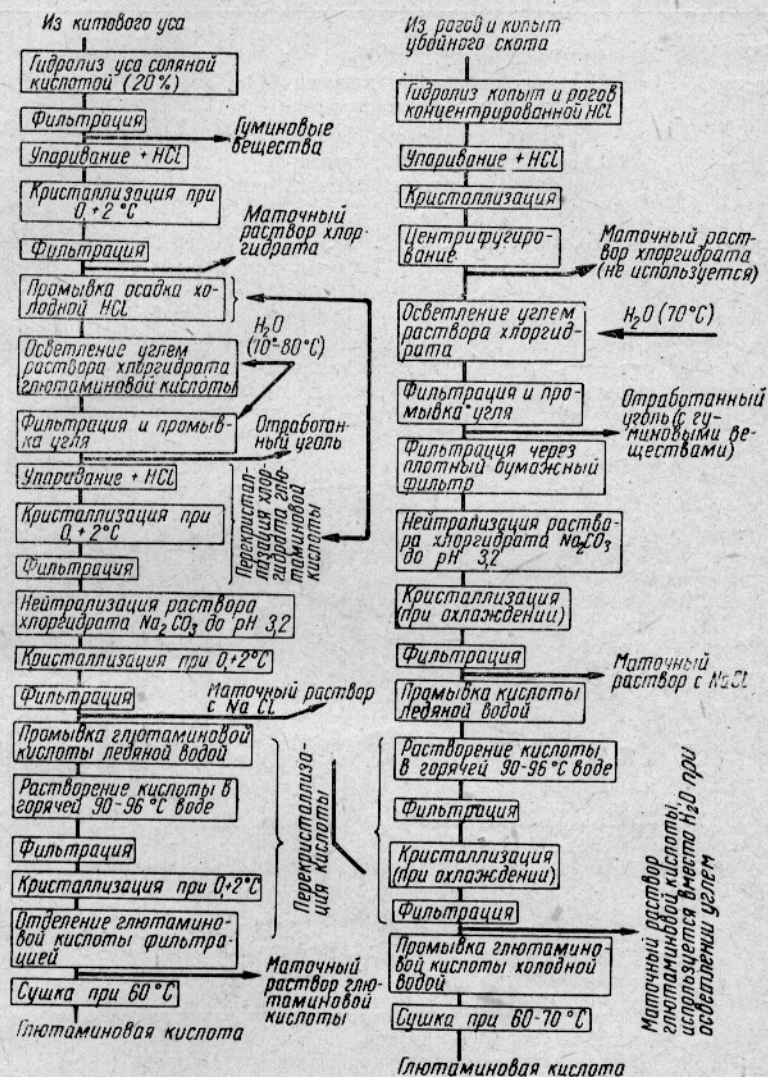


Рис. 3. Схема получения глутаминовой кислоты.

большие потери глутаминовой кислоты с осадками сернокислого бария или кальция. В этих опытах выход глутаминовой кислоты колебался в пределах 1,3—3,1% от веса уса и она содержала примеси тирозина, лейцина и других аминокислот.

Проверенный нами способ получения глутаминовой кислоты с применением для гидролиза уса смеси соляной и муравьиной кислот не дал желаемого результата, хотя по некоторым данным [10] при гидролизе белков такой смесью кислот не образуются гуминовых веществ и гидролизаты получаются прозрачные, что облегчает выделение из них отдельных аминокислот. В нашем опыте гидролизат получился очень темный с большим содержанием гуминовых веществ.

В табл. 5 показан выход глутаминовой кислоты и приведены некоторые данные, характеризующие качество образцов глутаминовой кислоты, полученной из уса в разных опытах с использованием для гидролиза соляной кислоты (данные средние из нескольких опытов).

Варианты технологического процесса		Выход в % от уса	Содержание в %			
Стадия отделения гуминовых веществ	Стадия очистки кислоты		азота общего	глюта- мино- вой кисло- ты	золы	хлори- дов
Из гидролизата	Без перекристаллизации . . .	3,92	8,37	87,9	7,67	
То же	Перекристаллизация хлоргидрата из солянокислого раствора	3,77	9,30	93,8	0,13	0,07
"	Перекристаллизация глютаминовой кислоты из водного раствора	3,52	9,40	94,0	0,11	0,08
Из хлоргидрата глютаминовой кислоты	То же	2,00	9,40	94,5	—	0,09

Опыт показал, что в тех случаях, когда гуминовые вещества удаляли не из гидролизата, а из раствора хлоргидрата глютаминовой кислоты в процессе его осветления активированным углем средний выход глютаминовой кислоты составил всего 2,0%.

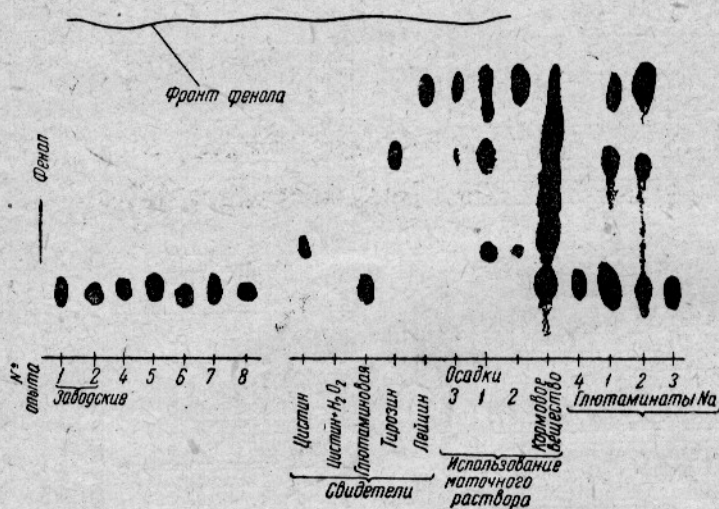


Рис. 4. Одномерная хроматограмма аминокислотного состава осадков, полученных в разных опытах (глютаминовой кислоты, глютамината натрия и др.).

В тех случаях, когда в технологию глютаминовой кислоты была включена операция фильтрования гидролизата для удаления из него гуминовых веществ, средний выход кислоты значительно увеличился и составил 3,52%, максимальный выход глютаминовой кислоты — 4,6%. В этих опытах для получения чистой глютаминовой кислоты ее перекристаллизовывали из водного раствора.

Практически такой же средний выход глютаминовой кислоты (3,77%) получен в опытах, в которых перекристаллизации подвергали хлористоводородную соль глютаминовой кислоты. Гуминовые вещества в этих опытах удаляли из гидролизатов.

Как показал хроматографический анализ (рис. 4) все образцы глютаминовой кислоты, характеристика которых дана в табл. 5, представляют собой чистую кислоту без примеси посторонних аминокислот и солей. Исключением явились образцы первых опытов, в которых содержание поваренной соли было недопустимо высоким, чем и объясняется их повышенная зольность (до 13,0%).

Содержание азота в некоторых образцах, не соответствующее требованиям ВТУ на глютаминовую кислоту, объясняется их несколько повышенной влажностью (до 8%). Обычно глютаминовую кислоту сушат при температуре 60—80°С до остаточного содержания влаги 2—3%.

При сопоставлении результатов опытов становится очевидным, что удаление гуминовых веществ является одним из ответственных моментов технологического процесса получения глютаминовой кислоты. Удаление гуминовых веществ непосредственно из гидролизата обеспечивает более высокий выход глютаминовой кислоты. Это по-видимому объясняется тем, что для осветления водного раствора хлористоводородной соли глютаминовой кислоты, сильно загрязненной гуминовыми веществами, требуется больше активированного угля, чем для осветления раствора освобожденного от них, а уголь, как известно, частично адсорбирует аминокислоты.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛЮТАМИНАТА НАТРИЯ

В пищевой промышленности глютаминовую кислоту применяют чаще всего в виде ее моноватриевой соли. Обычно, глютаминат натрия получают путем воздействия на водный раствор глютаминовой кислоты двууглекислым натрием. При этом получают около 120% глютамината натрия от веса глютаминовой кислоты.

В литературе [5] описан также способ получения глютамината натрия путем нейтрализации глютаминовой кислоты 40—50%-ным раствором едкого натра до pH 6 или pH 6,8 [6], последующего осветления раствора активированным углем, вакуум-упаривания осветленного раствора и кристаллизации моноватриевой соли глютаминовой кислоты.

Из технологической схемы получения глютаминовой кислоты из китового уса (рис. 3) видно, что глютаминат натрия можно получать на трех этапах процесса, путем нейтрализации до pH 5,5—6,0 водных растворов:

1) хлоргидрата глютаминовой кислоты; 2) глютаминовой кислоты еще не перекристаллизованной; 3) глютаминовой кислоты — готового продукта.

Нам представлялось, что, приготовив чистую глютаминовую кислоту для медицинских целей, не совсем рационально получать из нее глютаминат натрия — пищевкусовой продукт. Поэтому мы проверили возможность получения глютамината натрия из хлористоводородной соли глютаминовой кислоты, а также из неперекристаллизованной, т. е. неочищенной глютаминовой кислоты, нейтрализацией их водных растворов содой до pH 5,5—6,8.

В табл. 6 приведены данные опытов по получению глютамината натрия и характеристика его.

Таблица 6

Название исходного вещества, использованного для получения глютамината натрия	pH раствора	Выход продукта в % от веса уса	Характеристика глютамината натрия		
			содержание NaCl в %	цвет	наличие посторонних аминокислот
Хлоргидрат глютаминовой кислоты	6,8	18,9	52	Светло-кремовый	Тирозин, лейцин (немного)
То же	5,5—6,0	21,6	51	Кремовый	То же
"	5,5—6,0	20,0	54	Кремовый	Тирозин (следы)
Глютаминовая кислота неперекристаллизованная	6,8	6,5	8	Белый	Нет

Из приведенных в табл. 6 данных видно, что из хлоргидрата глютаминовой кислоты не удается получить чистого глютамината натрия.

Таким образом, нами установлено, что глютаминат натрия следует получать только из глютаминовой кислоты, используя для этого не медицинскую кислоту, а неочищенную (рис. 4). Это позволяет повысить выход пищевкусового продукта до 6% от веса китового уса.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДАТА ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Маточный раствор хлоргидрата глютаминовой кислоты представляет собой смесь всех остальных аминокислот, входящих в состав белков уса. Поэтому весьма желательно его использование.

Исследования по использованию указанного раствора проводились нами в двух направлениях:

1) выделение из раствора отдельных аминокислот (лейцина, тирозина, цистина и др.) для лечебных целей;

2) получение кормового вещества — комплекса аминокислот.

В основу проводимых опытов было положено свойство аминокислот выпадать в осадок при определенной концентрации водородных ионов среды, близкой изоэлектрическим точкам отдельных аминокислот (цистин при pH 5, тирозин — 5,4, лейцин — 6,0), и не одинаково растворяться в воде и различных растворителях. Также были проверены известные методы выделения из белковых гидролизатов некоторых аминокислот [3, 4, 9, 21].

Многочисленные эксперименты по выделению отдельных аминокислот не дали желаемых результатов, так как способы получения чистых аминокислот весьма трудоемки, требуют большой затраты времени, сопряжены с большими потерями аминокислот, и, что особенно важно, весьма трудно добиться повторимости результатов отдельных опытов. Так, только в одном случае был получен чистый тирозин в количестве 3,1% от веса уса. Чаще же удавалось выделить сразу три аминокислоты — лейцин, тирозин и цистин (рис. 4) или две — лейцин с цистином (3,3%) или лейцин с тирозином (2,5%).

Поэтому последующие опыты были направлены на получение кормового вещества. Как показали опыты, маточный раствор хлоргидрата глютаминовой кислоты следует нейтрализовать до pH 7, упарить нейтральный раствор и осадок высушить под вакуумом. Для нейтрализации маточного раствора следует рекомендовать уксуснокислый натрий, так как при использовании для нейтрализации 30%-ного раствора едкого натра получается мазобразный осадок, который трудно высушить. В табл. 7 приведены данные анализа осадков и их выход в % от веса уса.

Таблица 7

Выход осадка в %	Содержание в осадке в %		
	влаги	хлористого натрия	смеси аминокислот (по разности)
60,0	7,0	43,0	50,0
75,5	1,0	50,3	48,7
75,7	5,5	44,0	50,5
Среднее 70,4	4,5	45,7	49,7

Из табл. 7 видно, что полученные осадки представляют собой смесь практически равных количеств аминокислот и хлористого натрия при сравнительно невысокой влажности (до 7%), т. е. являются ценным питательным веществом, которое может быть использовано при кормлении животных. Это вещество следует вводить в различные рационы питания животных для обогащения кормов аминокислотами, учитывая состав входящих в кормовой продукт аминокислот (рис. 2) и количество поваренной соли.

Содержание поваренной соли в кормовом продукте можно снизить путем удаления избытка соляной кислоты в процессе гидролиза при помощи инертного газа (азота или углекислого газа), продувая его через гидролизат [32].

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЗАВОДСКИХ УСЛОВИЯХ

Испытание разработанного в лабораторных условиях процесса получения глютаминовой кислоты из китового уса проводили в цехе глютаминовой кислоты Московского желатинового завода¹. Было проведено 2 опыта получения глютаминовой кислоты из уса финвала, синего кита, горбача и сейвала, заготовленного на китобойной базе «Советская Украина» Э. Е. Виноградовым (химический состав уса см. табл. 2).

По техническим условиям мы не могли при проведении процесса получения глютаминовой кислоты в цехе полностью придерживаться рекомендуемой нами технологии. Так, система коммуникаций аппаратов не позволила осуществить отделение гуминовых веществ из солянокислых гидролизатов до процесса кристаллизации хлористоводородной соли глютаминовой кислоты. Кроме того, процесс кристаллизации хлоргидрата протекает без охлаждения, при температуре 40—45°С.

Технологический процесс получения глютаминовой кислоты из китового уса проводили по схеме получения глютаминовой кислоты из рога-копытного сырья (рис. 3). Процесс гидролиза в отличие от лабораторных опытов проводили в эмали-

¹ В работе принимала участие начальник цеха инженер Ц. А. Гафурова.

рованном двутельном вакуум-котле при разрежении 400 мм рт. ст. и обогреве глухим паром давлением до 2 атм. При этом одновременно с расщеплением белков до аминокислот происходило и упаривание гидролизата. Процесс гидролиза и упаривания периодически контролировали по удельному весу гидролизата и заканчивали по достижении удельного веса 1,24—1,25.

Для отделения кристаллов хлористоводородной соли глютаминовой кислоты (вместе с гуминовыми веществами) от маточного раствора использовали корзинчатую центрифугу типа ТВ-60, рабочей емкостью 45 кг, с числом оборотов 1400 в минуту, барабан которой выстилали кислотостойкой (перхлорвиниловой) тканью. Для снижения потерь хлоргидрата в центрифугу вносили взвесь активированного угля (марки А) в воде; уголь располагался тонким слоем на ткани, расход угля составлял 1,3—1,5% к весу центрифугируемой массы. Продолжительность центрифугирования массы в зависимости от количества хлоргидрата составляла от 6 до 10 ч.

В табл. 8 приведены некоторые показатели технологического процесса получения хлористоводородной соли глютаминовой кислоты.

Таблица 8

Номер опыта	Вид сырья	Количество уса в кг	Гидролиз и упаривание		Кристаллизация		Центрифугирование		
			расход солевой кислоты (технической) в % от веса уса	продолжительность в часах	расход солевой кислоты х. ч. в % от веса уса	продолжительность в часах	расход активированного угля в % от веса уса	выход хлоргидрата с гуминовыми веществами	
								в кг	в % от веса уса
1	Ус финвала и горбача . . .	91	205	99	28	240	2,0	22,6	24,8
2	Ус сейвала и синего кита .	144	350	155	18	104	1,7	16,0	11,1

Как видно из табл. 8 первый этап процесса получения глютаминовой кислоты наиболее удачно прошел в опыте 1, где выход хлоргидрата оказался более чем в 2 раза выше по сравнению с выходом в опыте 2. Это объясняется неполной кристаллизацией хлоргидрата в опыте 2, вследствие сокращения по техническим причинам продолжительности процесса (продолжительность кристаллизации в опыте 2 около 4 суток, против 10 суток в опыте 1).

В табл. 9 приведены показатели технологического процесса получения глютаминовой кислоты из ее хлористоводородной соли.

Таблица 9

Осветление хлоргидрата					Нейтрализация раствора хлоргидрата		Количество глютаминовой кислоты после перекристаллизации в кг	Сушка		
расход (в % от веса хлоргидрата)		раствор хлоргидрата глютаминовой кислоты			расход Na_2CO_3 в % от веса уса	выход сырой глютаминовой кислоты в кг		продолжительность сушки в часах	выход глютаминовой кислоты	
воды	активированного угля	удельный вес	выход						в кг	в % от веса уса
			в л/кг	в % от веса уса					в кг	в % от веса уса
106	35	1,17	46/54	59,3	4,4	6,35	3,0	12	2,15	2,36
150	28	1,15	57/65	45,1	1,9	6,0	3,0	12	1,65	1,14

Фильтрацию осветленного раствора хлоргидрата проводили на нутч-фильтрах через перхлорвиниловую ткань, а растворов глютаминовой кислоты (при отделении от маточного раствора и перекристаллизации) — через бязевый и плотный бумажный фильтры, при разрежении 300—400 мм рт. ст. Более высокий выход глютаминовой кислоты в опыте II (2,36% от веса уса) получен вследствие создания наиболее благоприятных по сравнению с опытом 2, условий для процесса кристаллизации хлористоводородной соли.

Однако в результате отклонения от рекомендуемой нами технологии: 1) гуминовые вещества из гидролизата не удаляли, а освобождались от них при осветле-

нии углем хлоргидрата глютаминовой кислоты, 2) холод при кристаллизации не применяли — выход глютаминовой кислоты снизился почти вдвое по сравнению с лабораторными опытами. Полученная в заводских условиях глютаминовая кислота, как показал хроматографический анализ (рис. 4), была абсолютно чистой.

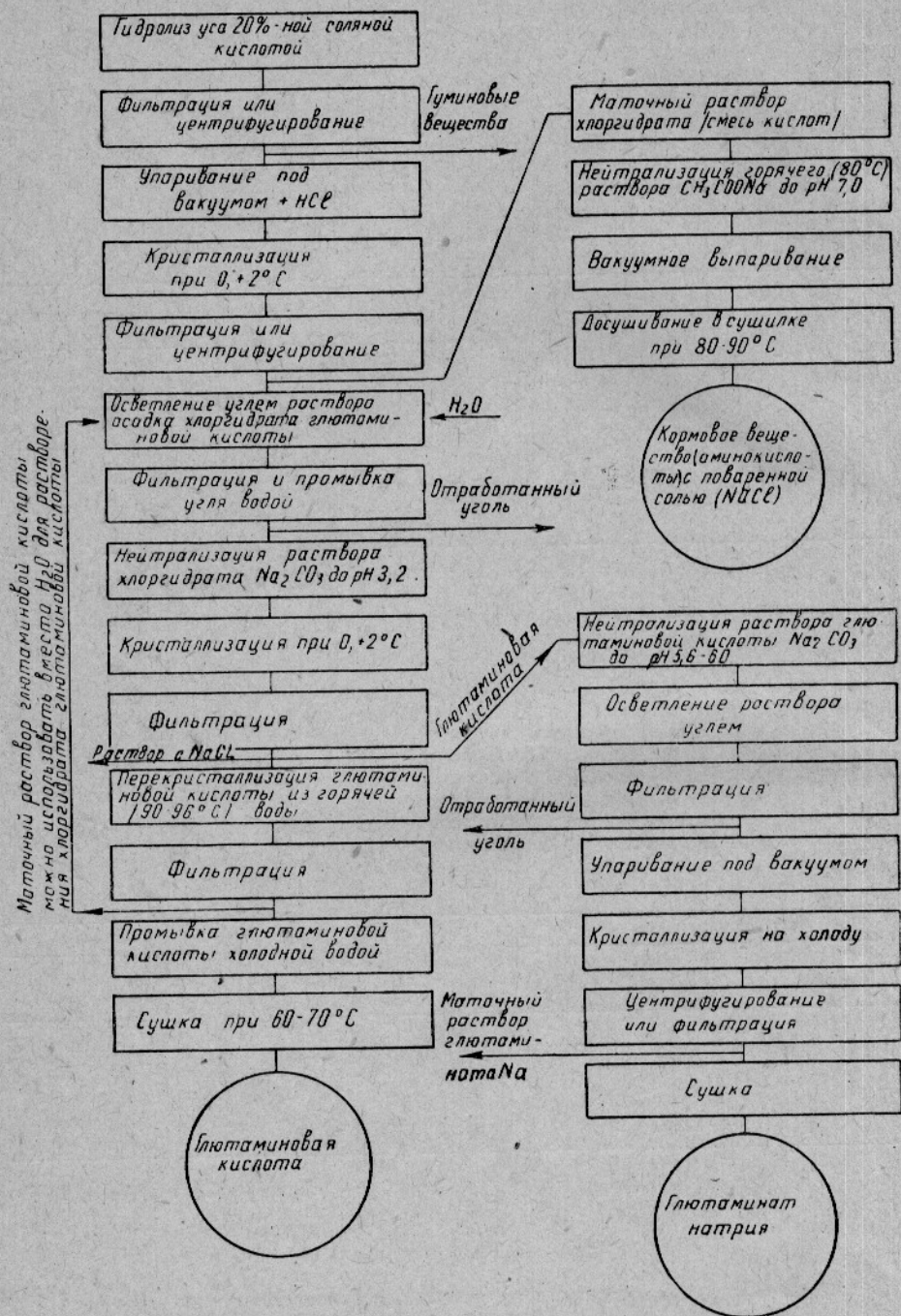


Рис. 5. Схема комплексного использования солянокислого гидролизата уса китая.

Полный анализ средней пробы глютаминовой кислоты, полученной в обоих опытах, показал ее высокие качества, удовлетворяющие требованиям технических условий на глютаминовую кислоту (табл. 10) *.

* Анализ проводили в лаборатории Московского аптекоуправления.

Производственная проверка получения глютаминовой кислоты из китового уса по технологической схеме, применяемой для рога-копытного сырья, показала что получается продукт высокого качества, а выход его примерно в 2,5 раза выше, чем при переработке рогов и копыт.

Таблица 10

Показатели	Результаты анализа глютаминовой кислоты из уса китов	Требования ВТУ
Содержание общего азота в % . . .	9,47	9,4—9,55
Содержание формально-титруемого азота в пересчете на глютаминовую кислоту в %	97,1	94—100
Удельное вращение 5%-ного раствора глютаминовой кислоты в 2,5%-ном растворе соляной кислоты в градусах	+32	+30,0+32,5
Температура плавления в °С	189	Не ниже 189
Наибольшее количество допустимых примесей (в %):		
а) остаток после прокаливания	0,1	Не более 0,2
б) тяжелые металлы	—	Не более 0,001
в) мышьяк	Нет	Нет
г) хлориды	0,1	Не более 0,1

В результате опытов, проведенных в лабораторных и заводских условиях, предложена схема (рис. 5) комплексного использования солянокислого гидролизата китового уса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенными исследованиями доказано, что в кератине уса китов содержатся почти все аминокислоты, присущие животным белкам. Он содержит 13% глютаминовой кислоты и может служить источником ее получения. После выделения глютаминовой кислоты из солянокислого гидролизата уса остается смесь большого количества аминокислот, которая может быть использована в качестве кормового продукта. Для производства глютаминовой кислоты и кормового продукта можно использовать ус от всех видов промысловых китов, заготавливая его в местах промысла. Выход пластин уса составляет 0,2—0,4% от веса туши кита.

В целях лучшей организации труда заготовку уса на китобойных базах следует механизировать, создав для этого специальную поточную линию.

По предлагаемой нами технологии, при соблюдении оптимальных условий процесса может быть получено в % от веса перерабатываемого уса: глютаминовой кислоты до 4,5 или глютамината натрия около 5,0 и кормового продукта около 70,0%.

Полученные нами результаты указывают на целесообразность внедрения в промышленность комплексного использования китового уса.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бабаян М. А. Глютаминат натрия — ценный вкусовой продукт. «Природа». 1952, № 5.
2. Беспалов И. Г. и Мавринская В. Н. Получение глютаминовой кислоты. «Медицинская промышленность СССР», Медгиз, 1950, № 4.
3. Блок Р. и Боллинг Д. Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов. Изд-во ИЛ., 1949.
4. Броуде Л. Краткое руководство при практических занятиях по биологической химии. Медгиз, 1933.
5. Вечер А. С. О промышленном производстве глютаминовой кислоты и ее мононатриевой соли. «Известия высших учебных заведений». Пищевая технология. Изд. Краснодарского института пищевой промышленности, 1959, № 1.
6. Войтковск С. и др. Способ получения глютамината натрия. Реферативный журнал «Химия» (69655). Изд-во АН СССР, 1959, № 19.

7. Дроздов Н. С. Выделение аргинина из белковых гидролизатов, Практическое руководство по биохимии мяса. Пищепромиздат, 1950.
8. Ермаков А. И., Арасимович В. В., Смирнова-Иконникова М. И. и Мурри И. К. Методы биохимического исследования растений, Сельхозгиз, 1952.
9. Кизель А. Р. Практическое руководство по биохимии растений. Биомедгиз, 1934.
10. Комков И. П., Дивинский А. Ф. и Логинова О. А. Получение глютаминовой кислоты из природных материалов. «Известия высших учебных заведений Министерства Высшего образования СССР». Пищевая технология. Изд-во Краснодарского института пищевой промышленности, 1959, № 1.
11. Кретович В. А. и Бундель А. А. Раздельное определение аспарагиновой и глютаминовой кислот хроматографическим методом. ДАН СССР, Т. 73, 1950, № 4.
12. Лопатина Н. И. О содержании некоторых аминокислот в белках женского молока в различные периоды лактации. Автореферат диссертации. Ленинградский Гос. Педиатрический медицинский институт, 1952.
13. Макарова Т. И., Павлова У. Г. и Сергеева Т. В. Приготовление паст из сельдевых рыб. «Рыбное хозяйство». 1956, № 12.
14. Мрочков К. А. Весовой и химический состав китового сырья. В книге «Китобойный промысел Советского Союза». Изд. журнала «Рыбное хозяйство», 1955.
15. Переплетчик Р. Р. Применение антиокислителей при хранении мороженой рыбы. «Рыбное хозяйство», 1956, № 10.
16. Попандопуло П. Х. и Рубинова С. С. Методы минерального анализа. Изд. ВНИИ животноводства. М., 1955.
17. Рольский С. и Квапишевский В. Получение глютаминовой кислоты путем гидролиза кератинсодержащего животного сырья. Реферативный журнал «Химия». Изд-во АН СССР, (46837), 1959, № 13.
18. Стахеева-Каверзнева Е. Д. Химическая природа белков крови. Журнал общей химии. т. XIII. Вып. 6, 1943.
19. Томили А. Г. Звери СССР и прилежащих стран. Том IX. Китобразные. Изд-во АН СССР. 1957.
20. Труды конференции по производству и использованию аминокислот в медицине. Изд. МГУ, 1956.
21. Химия белка. Сб. статей. Изд-во ИЛ. М., 1949.
22. Абэ-Ивата. Стерин, содержащийся в китовом усе. J. Oil Chemists Soc. Japan, 3, 1954, N 5.
23. Abe J. and Soda J. Chemical Studies on the Whale Body. I Research of Baleens from Fin Whale and Blue Whale by the Electron Microscope and the Isolation of Lipides from them. Bulletin Japanese Society of Scientific Fisheries, 18, 1953, N 7.
24. Braamsnaes F. Stoffet, der gwer den sakaldte kodsmag — det treadic krydderi. Natriumglutaminad og det anvendelsi i levned's midler. Ingeniren, 62, 1953, N 28.
25. Frognet L. Procédé de fabrication d'acide glutamique a partir de produits laitiers. Французский патент 1119549, 21. 06, 1956.
26. Hoglan F. A. Production of glutamic acid. International Minerals and Chemical Corp. Патент США 2647142, 28. 07. 1953.
27. Hoglan F. A. Manufacture of glutamic acid. International Minerals and Chemical Corp. Канадский патент 500727, 16. 03, 1954.
28. Hoglan F. A. Pagh Preston Jr. Treatment of protein hydrolysates. International Minerals & Chemical corp. Патент США 2751408, 19. 06. 1954.
29. Jones W. E. Treatement of glutamic acid containing hydrolysates. International Minerals and Chemical Corp., Патент США 2723291, 8, 11, 1955.
30. Neukom H. Über die technische Herstellung und die Anwendung von Natriumglutamat. Chemie, 10, 1956, N 9.
31. Schiller K. Mononatriumglutamat. III Stärke, 7, 1955, N 9.
32. Verfahren und Vorrichtung zum Entfernen von überschüssiger Salzsäure bei der Eirveisshydrolyse, (C. H. Knor. A—G) Патент ФРГ 1031621, 20. 11. 1958.