



206741

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "UN PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE VITAMINA A DE HIGADOS DE PECES", a favor de Don Cristobal S. Martín Perez, de nacionalidad española, domiciliado en Madrid, "Modesto Lafuente, 49"

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción de vitamina A de hígados de peces.

5 Con esta invención se consigue la extracción de aceites ricos en vitamina A procedentes de una fuente natural tal como hígados de peces y, particularmente, la extracción de concentrados de vitamina A, éster, natural a partir de hígados ricos en vitamina A y pobres en aceite.

10 Hígados y vísceras de peces son tejidos cuya composición es muy varia; desde el bacalao con 60% de aceite, 8% de proteína y 32% de agua, a atún (revés) con 4 a 10% de aceite, 20% de proteína y 70% de agua, se encierra toda una amplia gama.

15 Relacionando el contenido graso y el vitamínico, distinguimos tres grupos de hígados; 1º) ricos en aceite y en vitamina A (30 a 60% de aceite de concentración vitamínica de 50.000 a 150.000 u/gr.); 2º) ricos en aceite y pobres en vitamina A (40 a 65% de aceite de concen-



206741

tracción de 2.000 a 6.000 u/gr.); 3ª) pobres en aceite y ricos en vitamina A (4 a 20% de aceite de concentración de 100.000 a 800.000 u/gr.).

5 Adaptándose, en general, a los indicados grupos de hígados, existen otros tantos grupos de procedimientos de extracción de la vitamina A contenida en ellos, y un número enorme de modalidades locales de aquellos procedimientos.

10 Así, los hígados del 1º grupo, por ejemplo del tiburón, son en general extraídos por diversas modalidades del proceso de digestión alcalina, seguida de la separación mecánica del aceite, normalmente en forma de una emulsión que, posteriormente, es resuelta por ajuste del pH. El rendimiento en vitamina en este grupo oscila entre un 75 y un 87%.

15 Respecto a los hígados del 2º grupo, por ejemplo del bacalao, se extraen, generalmente, por digestión con agua seguida asimismo de la separación mecánica del aceite por centrifugación de la masa, rindiendo casi el 90% del aceite.

20 Y, refiriéndonos al 3º grupo, podemos incluir en él los hígados que en nuestro país son la fuente principal de vitamina A natural, como los de; ATUN (revés), con 5 a 11% de aceite de concentración de 450.000 a 800.000 U/gr.; ATUN (derecho), con 10 a 18% de aceite de concentración de 100.000 a 175.000 u/gr.; PEZ ESPADA con 5 a 10% de aceite de concentración de 100.000 a 150.000 u/gr.; GACHALOTE con 4 a 8% de aceite de concentración de 150.000 a 250.000 u/gr.

25 Este 3º grupo de hígados es el que peor se adapta a la extracción por los procedimientos en uso antes indicados. Su extracción es ruinosísima sea por digestión con agua o con vapor. No le es aplicable, racionalmente, el proceso de digestión alcalina que se indicó para el 2º grupo, ni aún la digestión enzimática en medio ácido, pues tanto una  
30 como otra conducen a resultados mediacres, muchas veces inferiores al



206741

70% de rendimiento en vitamina A.

Tampoco conduce a resultados satisfactorios la extracción utilizando glicéridos como medio disolvente de la vitamina A.

5 Por otra parte, las técnicas anteriormente enunciadas conducen, en general, a un aceite cuya concentración en vitamina A es menor o igual a la del aceite original del hígado y requieren, para su acabado, una etapa posterior de refinación y elevación de la concentración vitamínica.

10 La presente invención se refiere particularmente a la extracción de estos hígados del 3º grupo, o sea, ricos en vitamina A y pobres en aceite, empleando para ello un proceso relativamente simple.

Con la aplicación del procedimiento objeto de esta invención se consigue:

15 a) un elevado rendimiento de extracción, poco inferior al valor teórico de la riqueza en hígado deducida por procedimientos corrientes de análisis.

b) un aceite de concentración vitamínica de dos a cinco veces superior a la del aceite original del hígado.

20 c) que la riqueza en vitamina A esté, prácticamente, toda en forma éster, y que

d) simultáneamente con el proceso de extracción se realice uno de concentración y refinación.

El desarrollo del proceso que, según la presente invención, conduce a tan ventajosos resultados, es el siguiente:

25 Las vísceras son purgadas de antioxidantes y conservantes adicionales, los cuales podrían interferir la marcha del proceso. Entonces son desintegradas mecánicamente y se adicionan y mezclan con una cantidad de álcali cáustico sólido, el cual, a la temperatura ambiente, provoca una profunda hidrólisis del material con las principales secuencias siguientes:

30



206741

Las células del tejido son destruidas dejando en libertad al aceite, lo que hace mas fácil la extracción; todos los ácidos grasos libres son saponificados y, asimismo, una parte importante de la grasa, lo que lleva a un aceite neutro, concentrado en vitamina A y con el mejor color típico de la refinación alcalina; y por que los compuestos complejos vitamina A-proteína son desdoblados dejando vitamina A libre para su ulterior extracción, lo cual puede explicar el considerablemente mas alto rendimiento en vitamina A que produce la aplicación de esta técnica objeto de la presente invención.

El material, una vez digerido como se acaba de explicar, se mezcla con un soporte que lo divida, le dé porosidad y disminuya la concentración de agua en la masa; como tal soporte se utiliza una harina vegetal. Entonces es extraída la mezcla con un disolvente apropiado. Se concentra la mistela a la mas baja temperatura posible, y las últimas fracciones de disolvente se agotan en alto vacio.

Se há comprobado que, durante la saponificación parcial de los aceites de hígado de peces, son saponificados selectivamente los glicéridos saturados y ligeramente insaturados con preferencia respecto a los altamente insaturados. Igualmente se há observado al aplicar el procedimiento que nos ocupa, que son hidrolizados selectivamente los glicéridos del aceite con preferencia a los ésteres de vitamina A en ellos contenida. El primero de los hechos anteriores explica el que los aceites obtenidos mediante la presente invención sean fluidos y libres de estearina a temperatura de 8°C., mientras que el segundo justifica el que aproximadamente el 90% de la vitamina A presente le esté en forma éster. Por lo demás, el color de los aceites es naranja, con sabor y olor aceptables.

Como demostración práctica de cuanto hemos expuesto, vamos a detallar a continuación, y a título de ejemplos, no limitativos, algunos casos concretos del modo de operar. En ellos se indican las partes en



206741

peso y los valores de vitamina A son corregidos de acuerdo con Morton y Stubbs.

EJEMPLO 1º.- 100 partes de hígado de Pez Espada que contenían 7,6% de aceite de concentración 82.900 u/gr., se lavaron, por inmersión, con agua; se dejaron escurrir; se picaron finamente; la masa, mecánicamente agitada, se adicionó con treinta (30) partes de potasa cáustica sólida, manteniendo la agitación 15 minutos durante los cuales se refrigeró para mantener la temperatura de 25°C. Entonces se adicionó al digerido 200 partes de harina de trigo, mezclando hasta aspecto homogéneo. El material, ya dividido, se cargó en un percolador y se hizo circular éter etílico a temperatura ambiente. La mezcla se evaporó, al final, en un vacío parcial. El residuo, con 40% de disolvente, se trató convenientemente para purgarlo de impurezas y por fin se agotó el disolvente en alto vacío. Se obtuvieron 3,86 partes de aceite de concentración 165.000 u/gr., esto es, 100% de rendimiento referido a vitamina A.

EJEMPLO 2º.- 100 partes de hígado de atún (revés) que contenían 11% de aceite de concentración 358.200 u/gr., se lavaron, por inmersión, con agua; se dejaron escurrir; se picaron finamente y se adicionaron con 30 partes de sosa cáustica en escamas; se mezcló durante 15 minutos enfriando para mantener la temperatura a 20°C; el digerido se adicionó con 150 partes de harina de trigo y se hizo una mezcla homogénea. Este material se cargó en un percolador y se pasó éter etílico. La mezcla se evaporó, al final, en vacío parcial, hasta concentración de 40% de disolvente en el residuo. Este se trató para purgarlo de impurezas y, posteriormente, se agotó el disolvente en alto vacío. Se obtuvo 4,95 partes de aceite concentración de 788.000 u/gr., esto es, un rendimiento de 99% en vitamina A.

EJEMPLO 3º.- 100 partes de hígado de atún (derecho) que contenían 14,2% de aceite de concentración de 155.000 u/gr., se trataron como



206741

5 en ejemplos precedentes, pero con 28 partes de potasa cáustica sólida. La digestión duró 20 minutos a 20°C.; se adicionó al digerido 150 partes de harina de trigo y se extrajo la mezcla en un percolador con tricloroetilano. La mezcla se concentró hasta 55% del tri en el residuo; éste se purgó de impurezas y se concentró en alto vacío. se obtuvieron 5,7 partes de aceite de concentración de 382.000 u/gr., esto es, 99% de rendimiento en vitamina A.

10 Se sobreentiende que siendo las anteriores ejemplos meramente ilustrativos del procedimiento, este podrá ser llevado a cabo con variantes de detalle que no alteren su esencia dentro del espíritu de las reivindicaciones, y a cuyas variantes alcanzará igualmente la protección que se recaba.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento de extracción de vitamina A de hígados de peces, caracterizado por el hecho de que, se someten los hígados a una digestión seca con un álcali cáustico sólido, a temperatura de 15 a 30°C. durante 15 a 30 minutos, mezclando después el digerido con 50 a 500% de su peso de una harina vegetal pobre en grasa (harina de 20 trigo, harina de germen de trigo desengrasada, u otras) y la mezcla se extrae con un disolvente orgánico tal como, éter etílico, éter de petróleo, bencol, butanona y, preferiblemente, tricloroetileno y dicloroetileno, entre otros, cuya extracción se lleva a cabo a la temperatura ambiente.

25 2ª.- Un procedimiento de extracción de vitamina A de hígados de peces, según se reivindica en la 1ª, caracterizado por el hecho de



que, simultáneamente con el proceso de extracción se realiza uno de concentración y refinación, por lo que los aceites preparados según las indicadas normas de procedimiento son aceites refinados concentrados en vitamina A natural.

5           3ª.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1ª, caracterizado por el hecho de que, cuando se tratan en particular hígados de peces ricos en vitamina A y pobres en aceite, resultan los concentrados obtenidos siguiendo las citadas normas de procedimiento, con esa riqueza en vitamina A en la que esta se encuentra, prácticamente en su  
10           totalidad, en forma éster, natural.

4ª.- Un procedimiento de extracción de vitamina A de hígados de peces.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 12 de Diciembre de 1952.

Cristobal S. MARTÍN PEREZ.

p. a.