



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 274 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 12 P 21/06

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 12 P / 332 150 7	(22)	29.08.89	(44)	21.02.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Aurich, Fritz, Dipl.-Chem.; Möwius, Angelika; Rößler, Elke; Brehme, Rainer, Dr. sc. nat., DE

(73) VEB Berlin-Chemie, Glienicke Weg 125, O - 1199 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von sulfatarmen Proteinhydrolysaten auf enzymatischem Wege

(55) sulfatarme Proteinhydrolysate; enzymatische Hydrolyse; chromgegerbte Lederabfälle; pH-Statierung; Calciumhydroxid; Reaktionsabbruch; Calciumhydroxidüberschuß

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sulfatarmen enzymatischen Proteinhydrolysaten für kosmetische Zubereitungen. Ziel der Erfindung ist es, bei der enzymatischen Hydrolyse von sulfathaltigen Substraten Proteinhydrolysate mit einem Sulfatgehalt von maximal 0,7% bei 40% Trockenmasse herzustellen. Erfindungsgemäß wird das durch Einsatz von Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid sowohl zur Statierung eines im Arbeitsbereich des eingesetzten alkalischen Enzyms liegenden pH-Wertes während der enzymatischen Reaktion als auch vor dem Reaktionsabbruch zur pH-Erhöhung auf pH 10,7 sowie einer Temperatur von 98 bis 100°C bei der Filtration erreicht.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von sulfatarmen Proteinhydrolysaten auf enzymatischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß während der enzymatischen Hydrolyse sulfatreicher proteinhaltiger Rohstoffe ein im Arbeitsbereich des jeweils eingesetzten alkalisch aktiven Enzyms liegender pH-Wert durch Zusatz von Calciumoxid- bzw. Calciumhydroxidsuspension statiert und vor dem Reaktionsabbruch der pH-Wert durch erneuten Zusatz von Calciumoxid- bzw. Calciumhydroxidsuspension auf 10,5 bis 10,7 erhöht wird, worauf die Enzyminaktivierung über eine Dauer von mindestens 20 min bei 98 bis 100°C erfolgt und anschließend die Feststoffe unter Aufrechterhaltung der vorgenannten Temperatur abgetrennt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sulfatarmen, auf enzymatischem Wege hergestellten Proteinhydrolysaten aus sulfatreichen, proteinhaltigen Rohstoffen für kosmetische Zubereitungen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß zur Herstellung von Proteinhydrolysaten aus kollagenhaltigen Rohstoffen bakterielle, tierische und pflanzliche Proteasen eingesetzt werden. Es werden Proteasen aus verschiedenen Bacillusarten beschrieben (DE-OS 2252281, DE-OS 2843012, DE-OS 2705671, DE-OS 2709035), die für die Hydrolyse von kollagenhaltigen Rohstoffen geeignet sind. Das Ziel dieser Verfahren ist sowohl in der vollständigen und schnellen Beseitigung von Abprodukten, insbesondere der Lederindustrie, als auch in der Weiterverwendung der Hydrolysate zu gewerblich verwertbaren Produkten zu sehen, jedoch ohne daß zur Weiterverwendung weitere Ausführungen gemacht werden. Die Verfahren behandeln nicht die Aufarbeitung der Hydrolysate zu brauchbaren mineralstoffarmen Ausgangsprodukten für die kosmetische oder Waschmittelindustrie. In DD-WP 212983 und DD-WP 243715 wird die enzymatische Gewinnung von Proteinhydrolysaten aus chromgegerbtem Abfalle der vorgeschlagen, hier allerdings mit dem Ziel der Aufarbeitung der Hydrolysate zu kosmetisch verwendbaren Produkten.

Die Herstellung der in DD-WP 243715 verwendeten Serinprotease ist Gegenstand des DD-WP 241533, in dem auch bereits auf die vorgenannte Verwendung hingewiesen wird.

Für die problemlose Weiterverarbeitung dieser enzymatisch gewonnenen Proteinhydrolysate im technischen Maßstab sowie für die Gewinnung qualitativ einwandfreier kosmetischer Produkte ist es notwendig, daß die Proteinhydrolysate weitgehend frei von Calcium- und Sulfationen sind.

Diese Notwendigkeit wird in DD-WP 212983 und DD-WP 243715 nicht berücksichtigt. Nach deren Lehren wird ein Proteinhydrolysat mit hohen Anteilen an Calcium- und Sulfationen erhalten, was zu beträchtlichen Schwierigkeiten bei der technologischen Bearbeitung und zu hierin minderwertigen kosmetischen Produkten führt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines auf enzymatischem Wege aus sulfathaltigen Substraten, wie z. B. Chromfälszpänen oder Chromspaltleder, gewonnenen Proteinhydrolysates mit einem minimalen Gehalt an Calcium- und Sulfationen, ohne daß hierzu zusätzliche Reinigungs- oder Fällungsoperationen notwendig werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Einhaltung des Arbeitsbereichs des jeweils eingesetzten alkalischen Enzyms (Temperatur, pH-Wert, Zeit, Enzymmenge) zur Herstellung von Proteinhydrolysaten mit den für hochwertige Kosmetika erforderlichen Eigenschaften Bedingungen zu finden, die während des technologischen Regimes der enzymatischen Hydrolyse die Beseitigung des Sulfates bis auf einen Restgehalt von maximal 0,7% und die Herstellung eines zugleich praktisch calciumionenfreien Produktes ermöglichen.

Erfindungsgemäß wird das durch Einsatz einer wäßrigen Calciumoxid- bzw. -hydroxidaufschlämmung sowohl bei der Statierung eines im Arbeitsbereich des eingesetzten alkalisch aktiven Enzyms liegenden pH-Wertes während der enzymatischen Reaktion als auch vor dem Reaktionsabbruch zur pH-Erhöhung auf pH 10,5 bis 10,7 sowie durch eine Inaktivierungsdauer von mindestens 20 min und eine Temperatur von 98 bis 100°C bei der Inaktivierung und anschließenden Filtration erreicht. Die herkömmliche pH-Statierung mit Alkalien, wie z. B. Natriumhydroxid, ist dagegen ungeeignet, das angestrebte Ziel zu erreichen. Die erfindungsgemäßen Bedingungen verändern in ihrer Gesamtheit im vorliegenden Vielstoffsystem das chemische Gleichgewicht zwischen Calciumionen und Sulfationen zugunsten der Bildung unlöslichen Calciumsulfates völlig überraschend derart weitgehend, daß nach der sich anschließenden Calciumabtrennung mit Natriumcarbonat das Konzentrat des praktisch calciumfreien Hydrolysates einen Sulfatgehalt von maximal 0,7% aufweist. Calciumionen sind als Oxalat nicht mehr nachweisbar.

Das Verfahren ist geeignet für die Proteinhydrolyse mittels alkalisch wirksamer Enzyme, deren pH-Arbeitsbereiche in einem Gebiet bis pH 10,7 liegen.

Die zur Anwendung kommende Menge Enzym richtet sich nach dessen Aktivität und dem gewünschten Hydrolyseeffekt.

Die Aktivität des Enzyms sowie die Hydrolyse des Proteins werden durch die erfindungsgemäßen Mittel nicht beeinträchtigt. Das durch die enzymatische Hydrolyse freigesetzte Cr^{+++} wird als Chromhydroxid ausgefällt, das sich nach Abbruch der enzymatischen Reaktion zusammen mit überschüssigem Calciumhydroxid und Calciumsulfat in leichtfiltrierbarer Form abtrennen läßt.

Die Wahl der Bedingungen der enzymatischen Reaktion zur Erreichung eines bestimmten Molmassenspektrums oder eines gewünschten Abbaugrades ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keinen Änderungen gegenüber den herkömmlichen enzymatischen Verfahren unterworfen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

100g Chromfalzspäne werden unter Zusatz von 12g Calciumoxid in 1180ml Leitungswasser unter Rühren 20min gekocht. Nach Abkühlen des Ansatzes auf 50°C und Einstellung des pH-Wertes 9,8 mit HCl erfolgt die Zugabe von 1,0ml alkalischer Protease der Aktivität 1000TE_{Hb}/ml.

Der pH-Wert des Ansatzes wird während der enzymatischen Reaktion durch portionsweise Zugabe von Calciumhydroxidsuspension auf 9 gehalten.

Die Temperatur der Reaktion wird auf 50°C thermostatiert.

Nach 3h Reaktionszeit wird Calciumhydroxidsuspension bis pH 10,7 zugegeben, dann das Reaktionsgemisch zwecks Inaktivierung des Enzyms auf 100°C erhitzt und 30min bei dieser Temperatur belassen. Danach werden rasch unter Aufrechterhaltung der Temperatur die Feststoffe abgetrennt.

Das klare Filtrat wird bei bestehendem pH-Wert 10,7 mit Natriumcarbonat von Calciumionen befreit und weiter zu einem neutralen konzentrierten Hydrolysat aufgearbeitet. Es resultiert ein Produkt mit einem Gehalt von 0,65% Sulfat bei 40% Trockenmasse. Es sind keine Calciumionen als Oxalat nachweisbar.

Beispiel 2

85g Chromspaltleder werden unter Zusatz von 10g Calciumoxid in 1000ml Leitungswasser unter Rühren 30min gekocht. Nach Abkühlen des Ansatzes auf 50°C und Einstellung des pH-Wertes auf 9,8 mittels HCl erfolgt die Zugabe von 1,0ml alkalischer Protease der Aktivität 1300TE_{Hb}/ml.

Der pH-Wert des Ansatzes wird während der enzymatischen Reaktion durch portionsweise Zugabe von Calciumhydroxid auf dem optimalen Wert 9,0 des Enzyms gehalten. Die Temperatur der Reaktion wird auf 50°C, den optimalen Wert des Enzyms, statiert.

Nach 2,5h Reaktionszeit wird Calciumhydroxid bis pH 10,5 zugegeben, dann das Reaktionsgemisch zwecks Inaktivierung des Enzyms auf 100°C erhitzt und 30min bei dieser Temperatur belassen.

Danach werden rasch unter Aufrechterhaltung der Temperatur die Feststoffe abgetrennt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach Beispiel 1.

Es resultiert ein Produkt mit 0,7% Sulfatgehalt bei 40% Trockenmasse. Es sind keine Calciumionen als Oxalat nachweisbar.