



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **232 324 A1**4(51) **D 21 C 3/04**
D 21 C 3/18**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP D 21 C / 266 663 5

(22) 28.08.84

(44) 22.01.86

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Bock, Willy, Dr. Dipl.-Chem.; Ohm, Gisela, Dr. Dipl.-Chem.; Schulze, Danuta, DD

(54) **Verfahren zur Gewinnung von Cellulosematerial**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulosematerial durch Behandlung von cellulosehaltigen pflanzlichen Rohstoffen mit chemischen Agenzien. Als Rohstoffe werden hauptsächlich Blatt- und Wurzelgemüse, lignocellulosehaltige Rückstände der industriellen Verarbeitung von Obst und Gemüse oder lignocellulosehaltige Rückstände der industriellen Verarbeitung von Hackfrüchten eingesetzt. Erfindungsgemäß erfolgt eine Behandlung der zerkleinerten Ausgangsprodukte im sauren Milieu bei Temperaturen bis zu 80°C mit hypochlorit- und/oder chlorithaltigen Lösungen. Diese Behandlungslösungen können weitere Salze, wie z. B. Natriumchlorit, enthalten. Anschließend wird das Cellulosematerial gewaschen und getrocknet. Das erfindungsgemäß gewonnene Cellulosematerial zeigt ein ausgezeichnetes Quellverhalten und Bindungsvermögen gegenüber Wasser und eignet sich daher besonders als funktioneller Bestandteil von diätetischen Lebensmitteln.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Gewinnung von Cellulosematerial durch Behandlung von cellulosehaltigen pflanzlichen Rohstoffen mit chemischen Agenzien, einer nachfolgenden Abtrennung der Behandlungslösung sowie Waschen und gegebenenfalls Trocknen des Cellulosematerials, **dadurch gekennzeichnet**, daß lignocellulosehaltige pflanzliche Rohstoffe, vorzugsweise Blatt- und Wurzelgemüse, oder lignocellulosehaltige Rückstände der industriellen Verarbeitung von Obst und Gemüse, vorzugsweise Möhrentrester, Preßrückstände von Roten Beten, Blumenkohlabfälle und Hülsen von Gemüseerbsen, oder lignocellulosehaltige Rückstände der industriellen Verarbeitung von Hackfrüchten, vorzugsweise Zuckerrüben, Futterrüben und Kartoffeln, in einem sauren wäßrigen Milieu bei Temperaturen bis zu 80°C mit hypochlorit- und/oder chlorithaltigen Lösungen, die gegebenenfalls weitere Salze enthalten, vorzugsweise mit Natriumchlorit oder mit sogenannter hypochlorithaltiger Bleichlaugung behandelt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlung mit hypochlorithaltiger Bleichlaugung erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zu behandelnden Obst- und/oder Gemüserohstoffe zerkleinert, zunächst in Wasser eingebracht werden und danach ein Austausch des Wassers gegen Behandlungslösung vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nach der Behandlung gewaschene Cellulosematerial vom Wasser befreit und schonend getrocknet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulosematerial durch Behandlung von cellulosehaltigen pflanzlichen Rohstoffen mit chemischen Agenzien. Als Ausgangsmaterial kommen erfindungsgemäß lignocellulosehaltige Obst- und Gemüserohstoffe oder lignocellulosehaltige Rückstände der industriellen Verarbeitung von Obst und Gemüse oder lignocellulosehaltige Rückstände der industriellen Verarbeitung von Hackfrüchten in Betracht. Das erfindungsgemäß gewonnene Cellulosematerial zeigt ein ausgezeichnetes Quellverhalten und Bindungsvermögen gegenüber Wasser und eignet sich daher als funktioneller Bestandteil von diätetischen Lebensmitteln.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Gewinnung, Herstellung und Anwendung von Cellulosematerialien, Cellulosederivaten, modifizierter Cellulose oder mikrokristalliner Cellulose spielen in den verschiedensten technischen Gebieten eine Rolle. Soweit es sich dabei um Cellulosen handelt, die als Rohstoff in der Zellstoff- und Papierindustrie eingesetzt werden, können diese im vorliegenden Fall außer Betracht bleiben, da Ausgangsrohstoffe, Behandlungsbedingungen und Eigenschaften in keinem näheren Zusammenhang mit der Erfindung stehen.

Cellulose ist selbst bisher nur in geringem Umfang als mikrokristalline Cellulose (Avicel, Heweten) in der Pharmazie zur Bereitung von Hydrogelsalben oder in der Lebensmittelproduktion zur Herstellung von fettreduzierten cremartigen Suspensionen, Salatmayonnaisen o. dgl. eingesetzt worden.

Bei der mikrokristallinen Cellulose handelt es sich um rohstoffabhängige Mikrokristallite in Pulverform, die durch Abbau der amorphen Celluloseanteile in den Fasern mittels Mineralsäuren freigelegt werden.

Neben der nicht derivatisierten Cellulose spielen Cellulosederivate, z. B. Methylcellulose, Äthylcellulose, Hydroxyäthylcellulose oder Carboxymethylcellulose, eine zunehmende Rolle.

Nur partiell verätherte Produkte besitzen eine für manche Anwendungen gewünschte Wasserlöslichkeit. Den Cellulosederivaten ist die Eigenschaft zu quellen gemeinsam. Während Cellulose und mikrokristalline Cellulose nur begrenzt in Wasser quellbar sind, weisen die verätherten Produkte unbegrenzte Quellbarkeit auf. Dieses Verhalten wird in der Literatur damit erklärt, daß die Hauptvalenzketten der Cellulose durch Alkylierung auseinander gedrängt werden, so daß die noch vorhandenen OH-Gruppen nunmehr einer Solvatisierung durch Wassermoleküle (Hydratation) zugänglich sind.

Die bekannten Verfahren der Cellulosegewinnung, ebenso wie die der Cellulosederivatisierung oder partiellen Depolymerisierung zerstören in jedem Fall die Zellstruktur der Ausgangsrohstoffe und setzen die Cellulose frei.

Übliche Rohstoffe der Zellstoff- und Papierindustrie sind vor allem Holz, Stroh, Hartfasern, Kartoffelkraut, Riedgras, Schilfrohr und Rapsstroh. Für die Gewinnung von Cellulose kommen bekanntlich verschiedene Verfahren zur Anwendung, die in ihren speziellen Ausführungen den jeweiligen Rohstoffen angepaßt sind. Zu solchen Verfahren gehören beispielsweise der sogenannte alkalische Aufschluß mit einem Gemisch von Natronlauge und Natriumsulfat, der saure Aufschluß mit Calciumbisulfatlauge, der Aufschluß mit Salpetersäure, ein sogenannter zweistufiger Aufschluß mit einer Vorhydrolyse u. a. Es erübrigt sich, auf diese Verfahren hier einzugehen, genauso, wie auf einzelne Schritte von Nachbehandlungen der gewonnenen Cellulose, da alle bekannten Gewinnungsverfahren die Zellstruktur der eingesetzten pflanzlichen Rohstoffe vollständig zerstören. Das ist teilweise auf die drastischen Reaktionsbedingungen, aber auch auf die notwendige Abtrennung von Begleitstoffen der Cellulose in den pflanzlichen Rohstoffen zurückzuführen.

Ziel der Erfindung

Cellulose kommt in großen Mengen als Gerüstpolysaccharid, meistens mit Hemicellulosen, Lignin und weiteren Nahrungsballaststoffen vergesellschaftet vor. Ziel der Erfindung ist es, auf der Grundlage pflanzlicher Rohstoffe sensorisch unbelastete Cellulosematerialien für den Einsatz, vorzugsweise in diätetischen Lebensmitteln, zu erschließen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Rohstoffe und Verfahrensbedingungen aufzuzeigen, die eine Freisetzung von solchem Cellulosematerial aus den eingesetzten lignocellulosehaltigen Rohstoffen gewährleisten.

Es wurde gefunden, daß ein Cellulosematerial mit den gewünschten Eigenschaften erhalten wird, wenn erfindungsgemäß bestimmte lignocellulosehaltige pflanzliche Rohstoffe, vorzugsweise Blatt- und Wurzelgemüse, oder lignocellulosehaltige Rückstände der industriellen Verarbeitung von Obst und Gemüse, vorzugsweise Möhrentrester, Preßrückstände von Roten Beten, Blumenkohlabfälle und Hülsen von Gemüseerbsen, oder lignocellulosehaltige Rückstände der industriellen Verarbeitung

von Hackfrüchten, vorzugsweise Zuckerrüben, Futterrüben und Kartoffeln, in einem sauren wäßrigen Milieu bei Temperaturen bis zu 80°C mit hypochlorit- und/oder chlorhaltigen Lösungen, die gegebenenfalls weitere Salze enthalten, vorzugsweise mit Natriumchlorit, oder mit sogenannter hypochlorithaltiger Bleichlauge behandelt werden.

Nach dieser chemischen Behandlung, bei der in Abhängigkeit vom eingesetzten Rohstoff die Einsatzmenge der Behandlungslösung, die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur gewählt werden, wird das entstandene farbstoff- und geschmackstofffreie Cellulosematerial mit Wasser sorgfältig gewaschen und auf an sich bekannte Weise in eine mehr oder weniger wasserhaltige stabile und homogene Form gebracht, direkt weiterverarbeitet oder in geeigneter Weise unter Erhaltung der Struktur getrocknet.

Wesentlich für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind verschiedene Faktoren, dazu gehört die Auswahl geeigneter lignocellulosehaltiger Rohstoffe. Zu den bereits genannten Auswahlkriterien von Rohstoff und Behandlung gehört der relativ hohe Gehalt an Pektinstoffen bzw. relativ niedrige Gehalt an Lignin und die Einwirkung einer selektiven Oxydationslösung.

In der Regel weisen die erfindungsgemäßen pflanzlichen Rohstoffe einen Ligningehalt in der Trockenmasse von maximal 10% KLASON-Lignin auf.

Für das Erhalten der Zellstruktur und der damit verbundenen spezifischen Stoffeigenschaften in dem erfindungsgemäß hergestellten Cellulosematerial kommt vor allem dem oxydativen Ligninabbau mittels den ausgewählten chemischen Agenzien die entscheidende stoffwandelnde Funktion zu. Die erfindungsgemäße Stoffwandlung ist charakteristisch für den Einsatz der genannten Rohstoffe.

Das infolge des erfindungsgemäßen oxydativen Ligninabbaus aus ganz bestimmten Rohstoffen entstehende Cellulosematerial quillt im starken Maße auf und hält das durch Quellung aufgenommene Wasser außergewöhnlich fest, so daß die beispielsweise durch Absaugen oder Abzentrifugieren erhaltenen wasserreichen Produkte von gelartiger Konsistenz sind und Restwassergehalte bis zu 98% aufweisen. Bei der Trocknung unter definierten Bedingungen der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit treten die unterschiedlichen Stoffeigenschaften des erfindungsgemäß hergestellten cellulosehaltigen Produkts im Vergleich zur mikrokristallinen Cellulose ohne Zellstruktur, z. B. von Heweten-Typ, besonders deutlich hervor.

Soll das erfindungsgemäß hergestellte Cellulosematerial in eine Trockenform übergeführt werden, so ist zur Erhaltung der charakteristischen Stoffeigenschaften der Wasserentzug mittels eines schonenden Trocknungsverfahrens vorzunehmen, so daß die beispielsweise rasterelektronenmikroskopisch nachweisbare Zellstruktur weitgehend erhalten bleibt.

Als ein geeignetes schonendes Trocknungsverfahren hat sich vorzugsweise die Lösungsmitteltrocknung erwiesen. Es entstehen dabei Cellulosematerialien in Pulverform, die nach der Kapillarsaugmethode [Nahrung, Band 27, Heft 2, 1983]

Wasserbindungskapazitäten bis zu 30 Gramm Wasser pro Gramm Cellulosematerial kurzfristig aufnehmen und dabei zu dem gelartigen Ausgangszustand weitgehend rehydratisieren. Unter gleichen Versuchsbedingungen weist mikrokristalline Cellulose, beispielsweise Heweten 20, lediglich eine Wasserbindungskapazität bis zu 3 Gramm Wasser pro Gramm auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend an Ausführungsbeispielen dargelegt:

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

5g Lignocellulose aus Speisemöhren (Korngröße 0,1 bis 0,2 mm, Pektingehalt \leq 4%) werden in 500 ml 1%iger Essigsäure aufgeschlämmt und auf 80°C temperiert. 10g Natriumchlorit werden portionsweise hinzugegeben und das Reaktionsgemisch unter gelegentlichem Umrühren 6h auf 80°C gehalten. Danach wird das Cellulosematerial abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen, bis das Produkt chlorfrei gegenüber einem Kaliumjodid-Reagenz ist.

Ausbeute: Feuchtsubstanz 200g
Trockensubstanz 3,5g

Beispiel 2

1 kg frischer Weißkohl (Trockenmasse 4,4%) wird fein geraspelt und in 400 ml Wasser suspendiert. Danach wird mit dem Ultra-Turrax solange zerkleinert, bis ein homogener Brei entsteht, der über ein Filtertuch abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen wird. Die so vorbehandelte Weißkohlmasse wird in 2l 5%iger Essigsäure aufgeschlämmt und auf 70 bis 80°C temperiert. Es werden in kleinen Portionen nach und nach 15 ml Chlorbleichlauge hinzugesetzt und 2 h auf 70 bis 80°C gehalten. Danach wird abgesaugt und nochmals in 5%iger Essigsäure aufgeschlämmt sowie 15 ml Chlorbleichlauge hinzugesetzt. Man läßt bei 70 bis 80°C über Nacht stehen und saugt das Produkt ab. Es wird solange mit Wasser gewaschen, bis nur noch ein schwacher Chlorgeruch wahrnehmbar ist. Dann wird das Produkt in 500 ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung unter gelegentlichem Umrühren 1 h stehengelassen, abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: Feuchtsubstanz 470g
Trockensubstanz 17,2g

Beispiel 3

1 kg Möhrentrester (Trockenmasse 15,7%) werden in 10l 2,5%iger Schwefelsäure aufgeschlämmt, auf 70 bis 80°C temperiert und portionsweise mit 80 ml Chlorbleichlauge versetzt. Das homogenisierte Cellulosematerial wird solange mit Wasser gewaschen, bis nur noch ein schwacher Chlorgeruch wahrnehmbar ist. Danach wird das Produkt in 2,5l 0,1 n Natriumthiosulfatlösung aufgeschlämmt und unter gelegentlichem Umrühren 1 h stehengelassen. Es wird schließlich abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: Feuchtsubstanz 1734g
Trockensubstanz 76,1g

Beispiel 4

100g ausgelagte, getrocknete Zuckerrübenschnitzel werden 2h in 10l Wasser gequollen und danach mittels Ultra-Turrax zerkleinert, bis ein homogener Brei entsteht. Es werden 100 ml Eisessig hinzugesetzt, worauf das Gemisch auf 80°C temperiert und portionsweise mit 200g Natriumchlorit versetzt wird. Man hält das Reaktionsgemisch 6h auf 80°C, saugt ab und wäscht gründlich mit Wasser nach.

Ausbeute: Feuchtsubstanz 960g
Trockensubstanz 35g

Beispiel 5

1 kg ausgelaugte Zuckerrübenschnitzel (Trockenmasse 11,6%) werden in 10l 2,5%iger Schwefelsäure aufgeschlämmt, auf 70 bis 80°C temperiert und im homogenisierten Zustand portionsweise mit 120 ml Chlorbleichlaugung versetzt. Nach 2 h wird abgesaugt und der Vorgang wiederholt, wobei man das saure Reaktionsgemisch mit 80 ml Chlorbleichlaugung bei 70 bis 80°C bis zu 16 h stehenläßt. Das Cellulosematerial wird solange mit Wasser gewaschen, bis nur noch ein schwacher Chlorgeruch wahrnehmbar ist. Danach wird das Produkt wie im Ausführungsbeispiel 3 weiterverarbeitet.

Ausbeute: Feuchtschubstanz 1312 g
Trockenschubstanz 57,9 g

Beispiel 6

1,7 kg feuchtes Celluloseprodukt aus Möhren (Trockenschubstanz 4,4%) werden zunächst durch mechanische Entfeuchtung mittels Zentrifugation oder Druckfiltration auf einen Trockenschubstanzgehalt von etwa 20% gebracht. Anschließend wird durch Behandeln mit üblichen Lösungsmitteln, beispielsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton u. a., das restliche Wasser verdrängt. Es ist entscheidend, daß durch intensives Vermischen der Feuchtschubstanz mit dem organischen Lösungsmittel eine vollständige Durchdringung erreicht wird. Nach Verdrängung des Wassers und Entfernung des Lösungsmittels durch Pressen, Filtration oder Zentrifugation erfolgt eine schonende Trocknung im Vakuum.

Beispiel 7

Zur Herstellung einer puddingartigen diätetischen Kremspeise mit einem Gehalt von 6% erfindungsgemäßem Cellulosematerial, 10% Zucker, 0,1% Vanille-Aroma, 0,3% Natriumalginat und 83,6% Wasser wird entweder das wasserhaltige Cellulosematerial unmittelbar oder das mit Wasser vorgequollene getrocknete Cellulosematerial zusammen mit weiterem Wasser sowie Zucker, Aroma und Alginat 6 Minuten lang in einem Mixer intensiv vermischt bzw. vermahlen. Die erhaltene glatte Kremspeise weist gegenüber einer auf Basis von Getreide- bzw. Kartoffelstärke hergestellten puddingartigen Speise einen bis zu 50% reduzierten Energiegehalt auf.

Unter Weglassung des Natriumalginats und Verwendung eines anderen an sich bekannten Hydrokolloids, z. B. Carboxymethylcellulose, können auch weitere diätetische Lebensmittel mit einer glatten Gewebestruktur hergestellt werden. Die Verarbeitung des Cellulosematerials erfolgt hierbei zweckmäßigerweise derart, daß das Vermischen des Cellulosematerials unmittelbar in einem flüssigen Bestandteil des herzustellenden Lebensmittels vorgenommen wird und anschließend die so erhaltene homogene Masse mit den übrigen an sich bekannten Lebensmittelbestandteilen intensiv vermischt bzw. vermahlen wird.

In einer zweiten Variante wird das erfindungsgemäße Cellulosematerial zunächst mit dem Hydrokolloid intensiv vermischt bzw. vermahlen.