

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 606 421 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.09.2006 Patentblatt 2006/37

(51) Int Cl.:
C13D 1/00 (2006.01) **A23L 1/09** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04716984.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT2004/000068

(22) Anmeldetag: **04.03.2004**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/081236 (23.09.2004 Gazette 2004/39)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZUCKER UND ZUCKERHALTIGEN PRODUKTEN AUS
ZUCKERHALTIGEN PFLANZLICHEN ROHSTOFFEN**

METHOD FOR PRODUCING SUGAR AND SACCHARATED PRODUCTS FROM SACCHARATED
PLANT MATERIALS

PROCEDE DE PRODUCTION DE SUCRE ET DE PRODUITS CONTENANT DU SUCRE A PARTIR
DE MATIERES PREMIERES VEGETALES SACCHARIFERES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **11.03.2003 AT 3782003**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.2005 Patentblatt 2005/51

(73) Patentinhaber: **Zuckerforschung Tulln
Gesellschaft m.b.H
1020 Wien (AT)**

(72) Erfinder: **POLLACH, Günter
A-2301 Gross-Enzersdorf (AT)**

(74) Vertreter: **Sonn & Partner Patentanwälte
Riemergasse 14
1010 Wien (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 681 029 WO-A-03/034842
DE-A- 10 136 260 GB-A- 466 158
US-A- 3 108 907 US-A- 4 427 454
US-B1- 6 200 619**

EP 1 606 421 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zucker oder zuckerhaltigen Nebenprodukten der industriellen Zuckerherstellung aus zuckerhaltigen pflanzlichen Rohstoffen.

[0002] Zucker (Saccharose) und Zuckerprodukte werden vorwiegend aus den pflanzlichen Rohstoffen Zuckerrübe und Zuckerrohr gewonnen, indem diese Pflanzen mechanisch zerkleinert und zuckerhaltige Lösungen aus den Pflanzenteilen extrahiert bzw. ausgepresst werden.

[0003] Alle zuckerhaltigen Medien, insbesondere solche, die unmittelbar aus landwirtschaftlichen Rohstoffen gewonnen werden, sind innerhalb gewisser Temperaturbereiche, pH-Werte und Konzentrationsgrenzen einem mikrobiologischen Verderb durch Bakterien, Hefen und Schimmelpilzen ausgesetzt. Die Gefahr des Befalls durch Mikroorganismen bedeutet in einem lebensmitteltechnologischen Prozess, sowohl im kontinuierlichen Betrieb als auch bei einer Lagerung von Roh- und Zwischenprodukten, immer ein erhebliches Risiko. Mikroorganismen können in den Rohstoffen enthaltene Zucker zu Säuren und gasförmigen, teilweise sogar explosiven Stoffwechselprodukten abbauen oder einen übermäßig hohen Keimgehalt der Endprodukte verursachen. Beim Prozess der Zuckergewinnung aus Rüben und Zuckerrohr kommt die Gefahr einer mikrobiellen Spaltung des Disaccharids Saccharose in die Monosaccharide Glucose und Fructose hinzu, was neben dem unmittelbaren Saccharoseverlust auch mit weiteren Nachteilen verbunden ist, da z.B. dadurch eine stärkere Sirupverfärbung, ein erhöhter Bedarf an Alkalisierungsmitteln und ein erhöhter Anfall an Melasse verursacht werden.

[0004] Bei Temperaturen bis zu 50°C, welche bei einer Saftgewinnung mit mechanischer Zellöffnung angewendet werden, sind die zuckerhaltigen Extraktionslösungen dem Verderb durch alle genannten Mikroorganismen, d.h. Hefen, Schimmelpilze und Bakterien, ausgesetzt. Bei einer Saftgewinnung mit thermischer Zellöffnung, welche bei Temperaturen von über 50°C stattfindet, sind hingegen nur mehr thermophile Bakterien vermehrungsfähig. Ein Beispiel für ein derartiges thermisches Extraktionsverfahren ist die derzeit allgemein durchgeführte Extraktion von Zuckerrüben zum Zweck der Zuckerproduktion.

[0005] Es ist üblich, thermophile Bakterien in Extraktionsanlagen dadurch zu bekämpfen, dass dem Saftstrom oder den verderblichen Zwischenprodukten diskontinuierlich oder kontinuierlich keimhemmende bzw. keimtötende Hilfsmittel zugesetzt werden. Beispielsweise sind in der Zuckerindustrie hierfür Formalin, Dithiocarbamate, Peressigsäure, Ammoniumbisulfit, quarternäre Ammoniumbasen usw. gebräuchlich.

[0006] In jüngster Zeit werden in manchen Zuckerfabriken dann, wenn eine Zugabe chemischer Mittel nicht erwünscht oder gesetzlich verboten ist, als natürliche Mittel zur Bekämpfung von Mikroorganismen auch Hopfenprodukte (EP-0 681 029 A; Pollach et al., Zuckerindustrie 124 (8) (1999), 622-637; Pollach et al., Zuckerindustrie 121 (2) (1996), 919-926; Hein et al., Zuckerindustrie 122 (12) (1997), 940-949) und Harzprodukte (WO 01/88205 A1; Pollach et al., Zuckerindustrie 127 (2002) 921-930) eingesetzt. Beim Einsatz dieser natürlichen Mittel ist leider öfter eine Selektierung resistenter Bakterienstämme oder eine Adaptierung von Bakterien zu beobachten als bei chemischen Mitteln, wie z.B. Formalin. Letzteres greift unspezifisch Proteine an (Weinberg E.D., J. Soc. Cosmet. Chem. 13 (1962) 89-96) und zeigt weniger Adaptierung von Bakterien, ist aber gerade wegen des unspezifischen Angriffs auf Proteine in Diskussion geraten.

[0007] Es ist aus dem Bereich der Medizin bekannt, dass bei mangelnder Wirkung eines Antibiotikums durch einen Wechsel des Mittels neuerlich ein keimhemmender Effekt erreicht werden kann, ohne dass dies jedoch garantiert ist. Bakterienstämme, die gegen ein bestimmtes Mittel resistent und somit spezialisiert sind, setzen sich bei dessen Anwendung durch, sind aber mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht gegen alle alternativen Mittel in gleicher Weise resistent. Eine breitere Auswahl an alternativen keimhemmenden Mitteln bringt mit hoher Wahrscheinlichkeit in jedem Fall einen Effekt.

[0008] In der US 5,434,182 A wird die Verwendung verschiedener Fettsäuren (C4-C22) und deren Ester zur Bekämpfung von Bakterien und Viren in tierischen Organismen, einschließlich Menschen, beschrieben. Dabei ist aber gemäß diesem US-Patent die Anwendung dieser Fettsäuren ausschließlich auf den medizinisch-pharmazeutischen Bereich eingeschränkt. Eine Verwendung der im US-Patent beschriebenen Fettsäuren und deren Ester bei der Zuckerherstellung ist dem Fachmann jedoch nicht nahe gelegt, da sich die Anforderungen an antimikrobielle Stoffe im medizinischen Bereich bekanntlich stark von denen der Lebensmittelindustrie, insbesondere der Zuckerherstellung, unterscheiden.

[0009] Trotzdem werden Fettsäureester bei einer Vielzahl von Herstellungsverfahren in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Ziel ist dabei entweder die physikalischen Eigenschaften der Lösungen zu verändern oder den mikrobiellen Verderb einzuschränken.

[0010] So wird in der US 4,427,454 A der Zusatz von Fettsäure Glyzerin-Estern zur Reduktion der Viskosität und des Schaumgehaltes während der Zuckerherstellung offenbart. Hingegen betrifft die JP59063199 A die Entfernung von Stärke aus verschiedenen Zuckerlösungen mittels Fettsäure-Glyzerinester, welche aus C8-C22 Fettsäuren bestehen. Die Verwendung von Fettsäureester zu diesen Zwecken lassen einen Fachmann in keinster Weise erahnen, dass Fettsäureverbindungen in diesem Zusammenhang antimikrobielle Eigenschaften aufweisen.

[0011] In den JP10070971 A und JP62163678 A wird die Verwendung von Fettsäure-Saccharoseestern, bestehend aus Fettsäuren mit 8-22 Kohlenstoffatomen, bzw. von Fettsäurepolyglyzerinester beschrieben. Diese Ester werden

verwendet, um klare flüssige Lebensmittel, wie z.B. Säfte oder Suppen, zu konservieren. Die Zusammensetzung der im Rahmen der Zuckerherstellung zu behandelnden Lösungen und Suspensionen ist viel komplexer als bei reinen klaren Flüssigkeiten, vor allem wenn man die hohe Zuckerkonzentration, die hohen Temperaturen und die Anwesenheit von Trübstoffen und festen Stoffen in Betracht zieht. Aus diesem Grund wird dem Fachmann sowohl durch die Anmeldung JP10070971 A als auch durch die JP62163678 A nicht nahe gelegt, Fettsäureverbindungen als antimikrobielle Substanzen bei der Herstellung von Zucker oder zuckerhaltigen Lösungen aus zuckerhaltigen pflanzlichen Rohstoffen einzusetzen.

[0012] Ferner werden in der DE 101 36 260 A Geliermittelzusammensetzungen offenbart, die neben Zucker, Säure und Geliermittel weitere Stoffe umfassen, die gesundheitlich positive Auswirkungen auf den menschlichen Organismus haben. Diese Zusatzstoffe umfassen lipophile Substanzen, wie z.B. Ω -3-Fettsäuren, insbesondere Eicosapentaensäure ($C_{19}H_{29}COOH$) und die Docosahexaensäure ($C_{21}H_{31}COOH$), Vitamine, sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe wie Polyphenole, Immunstimulantien, Konservierungstoffe und Gefäßprophylaktika. Die eingesetzten lipophilen Substanzen dienen dabei vorwiegend zur Reduktion der Schaumbildung.

[0013] Gleichzeitig hat sich aber auch gezeigt, dass viele Mittel, für die eine mögliche keimhemmende Wirkung in manchen Bereichen beschrieben oder vorgeschlagen worden ist, im Rahmen des industriellen Zuckerherstellungsprozesses diese Wirkung nicht zeigten. Dies könnte einerseits auf das im Rahmen der Zuckerherstellung zu behandelnde Material und auf die dabei notwendigen Prozessbedingungen zurückzuführen sein, andererseits könnte aber auch z.B. die - mitunter sehr variable - Zusammensetzung der kontaminierenden Mikroorganismen ein Grund für den mangelnden Erfolg bei der Zuckerherstellung sein.

[0014] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs geschilderten Art zur Verfügung zu stellen, mit welchem das Wachstum unerwünschter Mikroben im Rahmen des industriellen Herstellungsprozesses von Zucker mit natürlichen Mitteln, vor allem auch beim Auftreten von Mikroorganismen, welche gegen Hopfen- und/oder Harzprodukte unempfindlich sind, unterdrückt werden kann.

[0015] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Zucker oder zuckerhaltigen Nebenprodukten der industriellen Zuckerherstellung, wie Rübenschnitzel-Futtermittel, Carbokalk, Dicksaft und Melasse, aus zuckerhaltigen pflanzlichen Rohstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Herstellung zumindest teilweise in Anwesenheit von erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen, die Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole umfassen, durchgeführt wird.

[0016] Überraschenderweise konnte mit dem Zusatz von derartigen Fettsäure-Verbindungen im Zuge des industriellen Zuckerherstellungsprozesses eine effiziente und kostengünstige Möglichkeit zur Verfügung gestellt werden, mit welchem das Wachstum von unerwünschten Mikroben wirksam hintangehalten werden kann. Insbesondere thermophile Mikroorganismen, die besonders hartnäckige und schwer zu bekämpfende Störungsquellen beim Zuckerherstellungsprozess darstellen, können mit dem erfindungsgemäßen Zusatz von erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen inaktiviert werden.

[0017] Dabei ist es nicht unbedingt erforderlich, dass diese Fettsäure-Verbindungen während des gesamten Herstellungsprozesses anwesend sind. Erfindungsgemäß kann der Einsatz der erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen auch nur in ausgewählten Teilprozessen erfolgen. Die teilweise bzw. zeitweilige Anwesenheit der zugesetzten Fettsäure-Verbindungen hat sich erfindungsgemäß vor allem bei denjenigen Bedingungen bewährt, bei welchen thermophile Mikroorganismen besonders gut gedeihen würden.

[0018] Als pflanzliche Rohstoffe kommen erfindungsgemäß selbstverständlich vor allem Zuckerrübe und Zuckerrohr in Betracht. Das erfindungsgemäße Verfahren ist aber prinzipiell auf alle möglichen pflanzlichen Ausgangsstoffe anwendbar, wie z.B. bei der Zuckerproduktion ausgehend von Zuckerpalmen, Datteln, Zuckerhirse, Zuckermais, Baumsäften, wie z.B. Ahornsafte, usw..

[0019] Bevorzugterweise werden erfindungsgemäß Fettseifen eingesetzt, sie können aber auch in Fettsäure-Lösungsmitteln gelöst, in geschmolzener Form oder in fester Form durch Einschütten in Trog-Extraktionsanlagen dosiert werden. Die Fettsäure-Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung können aber auch Fettsäurealkohole, Fettsäurealdehyde sein. Die Fettsäure-Verbindungen können dabei auch modifiziert, etwa durch den Einbau von funktionellen Gruppen, wie -OH, -SH, -NH₂, -F, -Cl, -Br, -I u.dgl. sein (ausgenommen solche Derivate, die toxisch oder lebensmitteltechnisch nicht anwendbar sind); auch aliphatische Seitenketten und/oder ein oder mehrere (insbesondere zwei oder drei) (ungesättigte) Doppelbindungen sind möglich, solange die physiko-chemischen Eigenschaften der (aliphatischen) Grundkette, insbesondere die Löslichkeit in antimikrobiellen Konzentrationen, sowie die Struktur am C₁-Atom erhalten bleiben.

[0020] Bei Verwendung von aliphatischen Carbonsäuren oder -seifen als Fettsäure-Verbindungen haben sich bei der Testung im Rahmen von industriellen Zuckerherstellungs-Verhältnissen (Haupt-)Kettenlängen von größer als 6, bevorzugt größer als 8, insbesondere größer als 10, und von kleiner als 22, bevorzugt kleiner als 21, insbesondere kleiner als 20, als wirksam in akzeptablen Dosen herausgestellt, so dass folgende Säuren sowie deren Seifen als besonders bevorzugt angesehen werden: Heptan-, Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Undecan-, Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Heptadecan-, Stearin-, Nonadecan-, Arachin-, Heneicosansäure sowie die dazugehörigen Seifen, insbesondere die C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ und C₁₈-Fettsäure-Verbindungen (Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearin-

Verbindungen (vor allem die Säuren, Seifen und Alkohole), die in industriell nutzbaren Mengen kostengünstig zur Verfügung stehen oder (wie die Alkohole) leicht daraus gewonnen werden können. Derartige Fettsäure-Produkte stellen gut definierte Substanzen dar, die im Wesentlichen nur aus einer Wirksubstanz bestehen.

[0021] Besonders die Myristinsäure bzw. -seife hat sich erfindungsgemäß besonders bewährt, vor allem was ihre antimikrobielle Aktivität anbelangt. In einigen Fällen können zwar auch Myristinester antimikrobielle Wirkung zeigen, wobei jedoch nur Methylmyristat, nicht jedoch Ethyl- und Propylmyristat, mit einer Hemmkonzentration von ungefähr 100 mg/ml als äquivalent zu den erfindungsgemäßen Verbindungen angesehen werden kann. Die Myristin-Verbindungen haben aber auch noch andere Vorteile: Myristinsäure schmilzt bei tieferen Temperaturen als die vergleichbaren natürlichen Harze (z.B. Kolophonium) oder Hopfen, nämlich bei 54°C, was bei der Anwendung ein sicherheitstechnischer Vorteil ist bzw. eine Anwendung von Dampf als Heizmedium entbehrlich macht. Der tiefere Schmelzpunkt von Myristinsäure gegenüber Harz und Hopfen ist auch ein anwendungstechnischer Vorteil, weil es weniger Verbrühungsgefahr gibt und man mit Abfallwärme der Zuckerindustrie (Warmwasser) auskommt. Der Schmelzpunkt von 54°C ist aber andererseits wieder nicht so tief, dass es zum Verkleben durch z.B. Anschmelzen von rieselfähiger Sackware bei üblichen (oder höheren) Umgebungstemperaturen kommt. Somit ist Myristinsäure (C₁₄) auch anwendungstechnisch ideal. (Anmerkung: C₁₁ hat z.B. einen Schmelzpunkt von 30°C, C₁₀ einen von 31°C. Diese Produkte sind weder flüssig noch rieselfähig und anwendungstechnisch nicht so vorteilhaft wie C₁₄-Verbindungen.) Generell haben Versuche gezeigt, dass in der Regel die freien Fettsäuren und deren Seifen gemäß der vorliegenden Erfindung eine bessere antimikrobielle Wirksamkeit aufweisen als deren Aldehyde und deren Ester.

[0022] Weiters hat Myristinsäure (im Gegensatz zu etwa Hopfen) keinen (bitteren) Eigengeschmack. Schließlich weist Myristinsäure eine hohe Ca-Fällbarkeit auf, so dass eine hohe Ausscheidung in der Saftreinigung gewährleistet werden kann. Auch der Myristilalkohol (1-Tetradecanol) ist bei Konzentrationen von 10 ppm oder sogar weniger wirksam (im Gegensatz zu Stearylalkohol, bei welchem - wenn überhaupt im industriellen Prozess - deutlich höhere Konzentrationen angewendet werden müssen). Erfindungsgemäß zu nutzende Fettsäure-Verbindungen sind daher vorzugsweise bereits bei 100 ppm, vorzugsweise bei 50 ppm, noch bevorzugter bei 10 ppm, insbesondere bei 1 bis 10 ppm, wirksam, z.B. bei 55 oder 65°C.

[0023] Als nicht für die Zuckerindustrie geeignet haben sich - zumindest im industriellen Ansatz - Sorbinsäure-Verbindungen oder andere kürzerkettige (C₆ (Capronsäure) oder weniger) oder längerkettige (C₂₂ (Behensäure) oder länger) Verbindungen erwiesen. Auch sind toxische Verbindungen oder quaternäre Ammoniumbasen, alkoxylierte Harze, u.dgl. nicht industriell einsetzbar.

[0024] Bei vielen Fettsäure-Verbindungen handelt es sich um physiologisch unbedenkliche Naturprodukte. Da beim Zuckerherstellungsprozess vorwiegend derartige unbedenkliche Produkte zum Einsatz kommen sollen, sind auch aus diesem Grunde besonders Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure(n) sowie deren Seifen bevorzugt. Selbstverständlich sind auch jegliche Kombinationen von erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen einsetzbar.

[0025] Die Möglichkeit einer keimhemmenden Wirkung von Fettsäuren ist zwar für manche Gebiete bekannt oder in der Vergangenheit postuliert worden (Sorbinsäure, eine zweifach-ungesättigte Fettsäure mit 6 C-Atomen, wird als solche und als Kaliumsalz zur Lebensmittelkonservierung verwendet und als harmlos eingestuft; weiters wird Undecylensäure als antimikrobieller Wirkstoff genannt (Wallhäuser, Praxis der Sterilisation - Desinfektion - Konservierung, 5. Aufl., Thieme Stuttgart, 1995, S. 520)) und bei höheren freien Fettsäuren wurde sogar eine Wirkung an Reinzuchtstämmen gefunden (z.B. LIH-LING et al., Applied and Environm. Microbiol., 58, 1992, S. 624-629), jedoch haben sich diese Fettsäuren in der Praxis als Desinfektionsmittel für Mischkulturen nicht bewährt. Oft werden noch Konzentrationen bis zu 1 g Fettsäure pro Liter als wirksam bezeichnet (Kabara et al., Lipids, 12 (1977) 753-759), was für die Zuckerfabrikation vollkommen unzureichend wäre (bei hoher Dosis sind selbst Zucker und Salz bakterienhemmend, jedoch sind Zucker bzw. Salz evidenter Weise nicht geeignet, um im Rahmen des Zuckerherstellungsprozesses die erfindungsgemäßen Wirkungen zu erzielen).

[0026] Es zeigt sich auch, dass sich die postulierte keimhemmende Wirkung von Fettsäure-Verbindungen im Laufe der Zeit als nicht belegbar herausgestellt hat und zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht mehr als gegeben oder gar industriell nutzbar erachtet wird: Während in der 3. Auflage von Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (1954, Bd. 5, Desinfektion und Sterilisation, S. 753) noch über Fettsäuren als Desinfektionsmittel referiert wird (in den 40er Jahren war man relativ optimistisch in Bezug auf die desinfizierende Wirkung von Fettsäuren in der Medizin), ist dieses Kapitel in der 4. Auflage (1975, Bd. 10, S. 47-48) im Kapitel "Desinfektionsmittel" stark gekürzt ("Das Wirkungsmaximum von Fettsäuren soll bei C₁₁ bis C₁₂ liegen..." bzw. "Über die Bakterizidie der Seifen liegen stark widersprechende Befunde vor....") und in der 5. Auflage (1987, Vol. A8) wird im Kapitel "Desinfektants" nicht mehr darüber berichtet. Daraus ist ersichtlich, dass es bei normalen Temperaturen zu viele Fettsäureunempfindliche Mikroorganismenstämmen gibt und dass man Fettsäuren heute nicht mehr zu den Desinfektionsmitteln zählt.

[0027] Wenn man bei 35-45°C, also jenen Temperaturen, bei denen in der Mikrobiologie üblicherweise gearbeitet wird, ein Nährmedium mit unsterilem Rohsaft aus einer Zuckerrübenextraktion beimpft, dann ist es meist schwierig, eine am pH-Abfall erkennbare Säurebildung durch Zusatz von Fettsäuren zu stoppen (insbesondere bei Mischkulturen, in denen sich unempfindliche Mikroorganismen durchsetzen können). Hingegen wird die Säurebildung bei 55°C und 65°C

durch Fettsäuren je nach Kettenlänge bei Konzentrationen von 4 - 40 mg/L über eine Zeitspanne von 1 bis 10 Stunden blockiert. Während für die bei Normaltemperatur beobachteten Effekte ein Maximum von C_{11} - C_{12} angegeben wird (Ullmann 1975), liegt für thermophile Mikroorganismen bei der höheren Temperatur das Wirkungsmaximum bei C_{14} (Myristinsäure). Es ist bekannt, dass bei organischen Konservierungssäuren, wie Sorbinsäure, die undissoziierte Form wirksam ist (Wallhäuser, Praxis der Sterilisation - Desinfektion - Konservierung, 5. Aufl., Thieme Stuttgart, 1995, S. 507). Gleiches gilt für Fettsäuren mit höherer Kettenlänge (Ullmann 1954). In sauren wässrigen Medien können jedoch Fettsäuren mit größerer Kettenlänge keine Wirkung entfalten, wenn die Löslichkeit unter der minimalen Hemmkonzentration der Mikroorganismen liegt. Durch Anwendung gegen thermophile Mikroorganismen bei höherer Temperatur können schwerer lösliche Fettsäuren mit höherer Kettenlänge (C_{14}) in sauren Medien sehr wirksam sein.

[0028] Es hat sich erfindungsgemäß gezeigt, dass die beanspruchten Fettsäure-Verbindungen in einer Menge von 0,1 bis 100 mg/L, vorzugsweise 5 bis 40 mg/L, insbesondere 10 bis 25 mg/L, eingesetzt werden sollten. Dabei weisen die erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen bevorzugt eine minimale Hemmkonzentration von unter 50 mg/l, noch bevorzugter von unter 40 mg/l, besonders bevorzugt von unter 30 mg/l, insbesondere von unter 20 mg/l, auf. Die zumindest teilweise bzw. zumindest zeitweilig gegebene Anwesenheit von erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen in dieser Menge in der flüssigen Phase während des Zuckerherstellungsprozesses hat sich als günstig bzw. jedenfalls ausreichend für den erwünschten keimhemmenden Effekt herausgestellt. Es ist aber klar, dass je nach Realisierung des Zuckerherstellungsprozesses (kontinuierlich/kontinuierlich) die Konzentration an Fettsäure-Verbindungen schwanken kann, insbesondere, wenn die Produkte stoßweise dem Herstellungsprozess zugesetzt werden, beispielsweise in die Extraktionslösung. Besonders bevorzugte Konzentrationsmengen der erfindungsgemäß zu verwendenden Fettsäure-Verbindungen während des Herstellungsprozesses liegen bei 5 bis 40 mg/L, insbesondere 10 bis 25 mg/L.

[0029] Bevorzugterweise werden die Fettsäuren als Fettseifen zugesetzt. Bewährt haben sich dabei Alkali- oder Erdalkali- (ausgenommen Calcium-), vorzugsweise Kaliumsalzlösungen, insbesondere in 0,5 bis 30 %iger Konzentration. Die Fettsäuren können auch als alkoholische Lösungen oder Suspensionen zugesetzt werden, insbesondere als eine 1 bis 100 %ige, vorzugsweise als eine 1 bis 95 %-ige, insbesondere als eine 10 bis 80 %ige, Ethanollösung. Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäße Verwendung von Fettsäure-Verbindungen sich besonders gut zur Kombination mit weiteren antimikrobiellen Mitteln im Zuge des Herstellungsprozesses eignet. Vorzugsweise werden im Rahmen einer derartigen Kombination weitere lebensmittelkompatible antimikrobielle Mittel eingesetzt.

[0030] Besonders bevorzugt ist hierbei die erfindungsgemäße Kombination mit Hopfen, Hopfenderivaten und lebensmittelkompatiblen Harzen. Zuckerherstellungsverfahren, bei welchen Hopfen oder Hopfenderivate verwendet werden, sind z.B. in der EP 0 681 029 B1 beschrieben. Verfahren, bei denen lebensmittelkompatible Harze allein und in Kombination mit Hopfen und Hopfenderivaten eingesetzt werden, sind in WO 01/88205 A1 beschrieben. Die Kombination der weiteren antimikrobiellen Mittel mit erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen kann erfindungsgemäß sowohl partiell als auch seriell erfolgen. So kann beispielsweise der Zuckerherstellungsprozess zeitweilig unter Anwesenheit von zugesetzten Fettsäure-Verbindungen, zeitweilig unter Anwendung von Harzen und zeitweilig unter Anwesenheit von Hopfenprodukten, beispielsweise Hopfen- β -säuren, erfolgen und zwar sowohl nacheinander als auch miteinander.

[0031] Die erfindungsgemäße Zugabe von Fettsäuren kann zwar zu jedem Punkt der Zuckerherstellung erfolgen, bevorzugterweise sind die erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen aber zumindest bei der thermischen Extraktion von zuckerhaltigen Pflanzenteilen, insbesondere Zuckerrüben oder Zuckerrohr, anwesend. Hierbei kann man beispielsweise Myristinseife den zu extrahierenden Pflanzenteilen nach der mechanischen Zerkleinerung der zuckerhaltigen pflanzlichen Rohstoffe zugeben.

[0032] Bevorzugte Temperaturbedingungen für die erfindungsgemäße Anwendung der Fettsäure-Verbindungen sind 50 bis 80°C, insbesondere 55 bis 70°C.

[0033] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die beanspruchten Fettsäure-Verbindungen bei der Gewinnung des Rohsaftes verwendet. Eine Darstellung des üblichen Herstellungsprozesses für Zucker ist beispielsweise in Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 24, Seiten 703 bis 748 enthalten, wobei der erfindungsgemäße Zusatz von Fettsäure-Verbindungen bei all den dort geschilderten (Teil-) Schritten vorgenommen werden kann.

[0034] Bevorzugterweise werden die beanspruchten Fettsäure-Verbindungen erfindungsgemäß der Extraktionslösung, mit der der Zucker aus den zuckerhaltigen Pflanzen in Rohstoffen extrahiert wird, zugegeben.

[0035] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Membranbehandlungsverfahren oder Ionenaustauscherverfahren im Zuge des Zuckerherstellungsprozesses in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen durchgeführt.

[0036] Vorzugsweise werden die beanspruchten Fettsäure-Verbindungen bei einer Zuckerkonzentration von 0,1 bis 80 % eingesetzt, insbesondere bei höheren Temperaturen, etwa bei Temperaturen von 50 bis 80°C.

[0037] Die Gefahr des Eintrages bitterer Geschmacksstoffe in die Zuckerprodukte, welche bei Hopfenprodukten bestanden hat, ist im Fall von Fettsäure-Verbindungen deshalb nicht gegeben, da die bevorzugt eingesetzten Fettsäure-Verbindungen nicht bitter schmecken. Fettsäure-Verbindungen ohne oder mit vernachlässigbarem Eigengeschmack sind daher vorteilhaft.

[0038] Die Behandlung mit einer erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindung wird mit besonderem Vorteil alternierend zu einer Behandlung mit einem Mikroorganismen hemmenden Mittel auf Hopfenbasis oder Kiefernharzbasis vorgenommen, um eine Adaptierung der Mikroorganismen an das Hopfen- oder Kiefernharzpräparat bzw. eine Selektierung von Hopfen- oder Kiefernharz-resistenten Mikroorganismen zu bekämpfen.

[0039] Wird in einem Prozess keinerlei Selektierung oder Adaptierung beobachtet, kann ein kombiniertes Mittel, z.B. aus erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen und Kiefernharzen und/oder Hopfenprodukten, angewendet werden, um eine besonders hohe Wirksamkeit eines einzigen Kombinationsmittels zu erreichen.

[0040] Wenn ein zuckerhaltiges Substrat, z.B. ein zuckerhaltiger flüssiger Nährboden, wie er in der Mikrobiologie üblich ist, entweder unsterilisiert oder nach Einimpfung eines Bakterienstammes bebrütet wird, kommt es zu einer Säurebildung, welche am einfachsten an einem pH-Abfall erkannt werden kann. Das gleiche Phänomen tritt bei der Bebrütung von normalen zuckerhaltigen Pflanzensäften, z.B. Rübensäften, auf. Ein pH-Abfall durch Zuckerabbau bedeutet in einem industriellen Prozess, z.B. dem der Gewinnung von Zuckersaft aus Zuckerrüben, einen Zuckerverlust und einen Bedarf an Alkalisierungsmittel. Außerdem ist ein pH-Abfall mit einer Erhöhung des Keimgehaltes im Substrat oftmals mit einer unangenehmen Gas- und Nitritbildung verbunden. Diese Anordnung bildet auch ein effizientes System zur Bestimmung der keimhemmenden Wirkung von Substanzen im Rahmen des Zuckerherstellungsprozesses.

[0041] Sofern während der durch thermophile Mikroorganismen bei höheren Temperaturen verursachten Säurebildung z.B. eine Lösung von erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen zugesetzt wird, kommt es ab einer gewissen Konzentration von 10 ppm zum Stoppen der Säurebildung und des damit verbundenen pH-Abfalls. Somit können die mit Säurebildung verbundenen Nachteile durch Zugabe von z.B. Myristinsäure zu einem zuckerhaltigen Substrat vermieden werden. Vorzugsweise wird deshalb bei erhöhten Temperaturen gearbeitet, da die Fettsäure-Verbindungen in kalten wässrigen Systemen weniger gut löslich sind als in warmen Systemen. Sie können daher schon wegen der besseren Löslichkeit besonders gut bei höheren Temperaturen gegen thermophile Mikroorganismen eingesetzt werden. Außerdem ist bei hohen Temperaturen die Mikroorganismenflora auf wenige Bakterienarten beschränkt.

[0042] Gegenüber Hefen weisen erfindungsgemäße Fettsäure-Verbindungen, z.B. die Myristinsäure, überraschenderweise eine deutlich geringere Wirksamkeit als gegenüber thermophilen Bakterien auf. Außerdem sind sie unter den pH- und Temperaturbedingungen der Hefezüchtung schlecht löslich, so dass die von Hopfen- und Kiefernharzprodukten bekannten Eigenschaften, welche in erster Linie eine Hemmung der Bakterien bewirken, auch bei Fettsäure-Verbindungen auftreten. Bei einer Anwendung von erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen im Bereich der Rübenextraktion, also vor der Saftreinigung mit Kalk und Kohlensäure, werden diese Fettsäure-Verbindungen in hohem Maß abgetrennt. Fettsäuren bilden mit Ca-Ionen unlösliche Seifen, welche zusammen mit Calciumcarbonat aus dem Prozessstrom ausgeschieden werden. Dies stellt einen Vorteil von Fettsäuren als bakterienhemmendes Mittel für die Zuckerrübenextraktion dar, da durch die Ca-Fällbarkeit die in der Melasse verbleibenden Mengen und die dem fertigen Zucker anhaftenden Spuren entscheidend verringert werden. Jene Restmengen an Fettsäuren, welche nicht in der Saftreinigung als Ca-Salze gefällt werden und in die Melasse gelangen, welche zur Verwertung durch Hefen bestimmt sind, können daher im Vergleich zu manchen chemischen Mitteln, wie quaternären Ammoniumbasen, als unbedenklich angesehen werden.

[0043] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Extraktionsflüssigkeit zur Extraktion zuckerhaltiger pflanzlicher Rohstoffe, welche zusätzlich zu den üblichen Bestandteilen dieser Extraktionsflüssigkeit zugesetzte (d.h. nicht natürlicher Weise (in dieser Menge) vorhandene) Fettsäure-Verbindungen enthält. Derartige Extraktionsflüssigkeiten enthalten neben dem extrahierten Zucker (Saccharose), Glucose und Fructose in Spuren, sowie Bestandteile, die für den jeweiligen pflanzlichen Rohstoff charakteristisch sind, beispielsweise Betain (bei Zuckerrüben) oder Aconitsäure (bei Zuckerrohr). Weitere Inhaltsstoffe können Aminosäuren, wie Alanin, Asparagin- und Glutaminsäure, Isoleucin, Leucin, Threonin oder Valin (im Bereich 10 - 200 mg/L Rohsaft), Oxalat, Citrat, Lactat oder Maleat (10 - 5000 mg/L Rohsaft) bzw. Shikimisäure oder Flavonoide oder phenolische Komponenten wie Coffeinsäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, Chlorogensäure, Apigenin, Swertisin, Luteoline oder Tricin, sein. (Schneider, Technologie des Zuckers". Verlag Schaper, Hannover (1968), 247-253; van der Poel et al., "Sugar Technology", Verlag Dr. Bartens, Berlin (1998), 152-157; van der Poel et al., "Zuckertechnologie", Verlag Dr. Bartens, Berlin (2000), 163-168).

[0044] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Extraktionsflüssigkeit zusätzlich auch zugesetzte(n) Hopfen, Hopfenderivate und/oder lebensmittelkompatible Harze.

[0045] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch Zucker oder zuckerhaltige Nebenprodukte der industriellen Zuckerherstellung aus pflanzlichen Rohstoffen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind und demgemäß einen (Rest-)Gehalt an zugesetzten Fettsäure-Verbindungen enthalten. Dieser Gehalt lässt sich ohne weiteres mit an sich bekannten analytischen Verfahren, wie Gaschromatographie etc., nachweisen. Erfindungsgemäß bevorzugte Zucker oder zuckerhaltige Nebenprodukte der industriellen Zuckerherstellung weisen einen Gehalt an Fettsäure-Verbindungen, beginnend mit der Nachweisgrenze bis zu 1 ppm auf. Bevorzugte Produkte sind aber auch erfindungsgemäß alle Zucker und Nebenprodukte des Zuckers, die bei der industriellen Zuckerherstellung anfallen, wie beispielsweise Rübenschnitzel-Futtermittel, Carbokalk, Dicksaft und Melasse. Rübenschnitzel-Futtermittel, das z.B. als gepresstes Produkt zur Verfügung gestellt wird, stellt ein besonders günstiges Wachstumsmilieu für unerwünschte Mikroorganismen dar. Ein derartiger Befall kann natürlich die Futtermittelqualität dieser Produkte ent-

scheidend beeinträchtigen. Die Anwesenheit von zugesetzten Fettsäure-Verbindungen verringert hierbei nicht nur derartige Produktschädigungen, sondern auch die Entstehung unerwünschter Geruchsbelästigung.

[0046] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von erfindungsgemäßen Fettsäure-Verbindungen bei der Herstellung von Zucker. Hierbei ist insbesondere die Verwendung zur Hemmung thermophiler Mikroorganismen, insbesondere zur Hemmung von Bacillus, Thermus und Clostridien, bevorzugt.

[0047] Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele, auf die sie selbstverständlich nicht eingeschränkt ist, näher erläutert.

Beispiel 1:

[0048] Ein flüssiges Nährmedium, wie es in der Mikrobiologie gebräuchlich ist und das aus 10 g Bacto-Pepton, 5 g Fleischextrakt, 5 g Hefeextrakt, 1 g Glucose, 1 g K_2HPO_4 , 0,1 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und 0,01 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ pro Liter destilliertem Wasser besteht, wird in üblicher Weise 20 min bei 120°C sterilisiert und in einem auf 65°C temperierten Gefäß mit 20 ml Rohsaft aus einer großtechnischen Zuckerrübenextraktion beimpft, wobei der pH-Wert auf einem Schreiber registriert wird. Nach dem Anwachsen von thermophilen Bakterien fällt der pH-Wert progressiv ab. Dies zeigt eine von Mikroorganismen verursachte Säurebildung an.

[0049] Im vorliegenden Beispiel verursachen derartige Mikroorganismen ab ca. 4 Stunden Bebrütung einen zunehmend stärkeren pH-Abfall ($\Delta pH/h$). Durch Zugabe von 1 mL 1 %iger alkoholischer Lösung von Myristinsäure pro Liter Kulturflüssigkeit wird der pH-Abfall nach 5 Stunden plötzlich und nachhaltig gestoppt. Es ergibt sich eine mindestens 14-stündige Wirksamkeit bei einer Konzentration von 10 mg Myristinsäure pro Liter Kulturflüssigkeit. Die Wirkung ist auf die Fettsäure zurückzuführen, da erst Mengen von 40 - 60 mL Alkohol pro Liter Kulturflüssigkeit zu einer Beeinträchtigung einer derartigen Kultur führen.

	5																
	10																
	15																
	20																
	25																
	30																
	35																
	40																
	45																
	50																
55																	
Zeit (h)	0	1	2	3	4	4,25	4,50	4,75	5	5,10	5,50	6	7	10	13	16	19
pH	6,95	6,94	6,94	6,93	6,90	6,86	6,80	6,72	6,55	6,47	6,47	6,47	6,48	6,50	6,53	6,55	6,53
Δ pH/h		0,01	0,00	0,01	0,03	0,16	0,24	0,32	0,68	0,80	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	0,01

[0050] Zusatz von 10 mg/L Myristinsäure bei pH 6,47

Beispiel 2:

- 5 **[0051]** In einer Mischkultur gemäß Beispiel 1 äußert sich das Anwachsen von thermophilen Bakterien in einem zunehmend stärkeren pH-Abfall ($\Delta\text{pH}/\text{h}$). Durch Zugabe von 1 mL 1 %iger alkoholischer Lösung von Palmitinsäure pro Liter Kulturflüssigkeit, das entspricht 10 mg/L, wird der pH-Abfall nach 5 Stunden sofort vollkommen gestoppt, aber bereits nach 1,5 - 2 h kommt es im Gegensatz zu Beispiel 1 zu einem neuerlichen pH-Abfall in der Kultur. Eine neuerliche Zugabe von Palmitinsäure bis zu einer Gesamtkonzentration von 50 mg/L vermag diesen pH-Abfall nicht mehr zu stoppen, sondern nur von 0,13 auf 0,07 pH-Einheiten pro Stunde zu verzögern. Das Beispiel zeigt eine prinzipielle Wirkung von Palmitinsäure (C_{16}), die jedoch nur von sehr kurzer Dauer ist. Sehr ähnlich verhalten sich Stearinsäure (C_{18}) und Ölsäure ($\text{C}_{18:2}$), während Behensäure (C_{22}) in einem derartigen Beispiel keinerlei Effekt zeigt.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	5																
	10																
	15																
	20																
	25																
	30																
	35																
	40																
	45																
	50																
	55																
Zeit (h)	0	1	2	3	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75	5,00	5,10	6,00	6,50	7	8	9
pH	7,06	7,05	7,04	7,04	7,03	7,02	6,98	6,93	6,86	6,77	6,61	6,52	6,53	6,53	6,49	6,36	6,29
Δ pH/h		0,01	0,01	0,00	0,02	0,04	0,16	0,20	0,28	0,36	0,64	0,90	-0,01	0,00	0,08	0,13	0,07

[0052] Zusatz von 10 mg/L Palmitinsäure bei pH 6,52 und 4 x 10 mg/L zwischen pH 6,49 und 6,36

Beispiel 3:

5 **[0053]** In einer Mischkultur gemäß Beispiel 1 tritt ein pH-Abfall durch thermophile Bakterien auf. Ein zweimaliger Zusatz von 1 mL 1 %-iger alkoholischer Lösung von Laurinsäure (C_{12}), entsprechend einer Konzentration von 20 mg/L, führt noch zu keinem Effekt. Erst ein dritter Zusatz von 1 mL Lösung, entsprechend einer Gesamtkonzentration von 30 mg/L, stoppt den pH-Abfall. Bei Undecansäure (C_{11}) wird in einem derartigen Beispiel erst bei 40 mg/L eine Wirkung erreicht. Bei Sorbinsäure ($C_{6:2}$), einem bekannten Konservierungsmittel, wird überraschenderweise selbst bei 150 mg/L
10 keinerlei Wirkung erzielt. Dies zeigt, dass die Wirkung von Fettsäuren bei höheren Temperaturen nicht aus Literaturangaben über mesophile Mikroorganismen abgeleitet werden kann.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	5																
	10																
	15																
	20																
	25																
	30																
	35																
	40																
	45																
	50																
	55																
Zeit (h)	0	1	2	3	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75	5	6	7	8	9	10
pH	7,08	7,08	7,07	7,06	7,03	6,99	6,94	6,87	6,74	6,49	6,49	6,49	6,50	6,51	6,52	6,52	6,53
Δ pH/h		0,00	0,01	0,01	0,12	0,16	0,20	0,28	0,52	1,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	0,00	-0,01

EP 1 606 421 B1

[0054] Zusatz von 3 x 10 mg/L Laurinsäure zwischen pH 6,74 und 6,49

Beispiel 4:

- 5 **[0055]** Ein flüssiges Nährmedium wie in Beispiel 1 wird einem Reinzuchtstamm DSMZ 457 der Deutschen Sammlung
für Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH beimpft. Ein nach 1 Stunde einsetzender pH-Abfall kann durch zweimaligen
Zusatz von 0,2 mL 1 %iger alkoholischer Lösung von Myristinsäure (C₁₄), entsprechend einer Konzentration von nur 4
mg/L, gestoppt werden. Nach 4 Stunden setzt ein neuerlicher pH-Abfall ein, welcher durch eine weitere Zugabe von 2
10 mg/L, also insgesamt 6 mg/L, weitere 7 Stunden lang gestoppt werden kann. Dieses Beispiel demonstriert, dass auch
an Reinkulturen ähnliche Effekte, sogar mit sehr niedrigen Konzentrationen, erreicht werden können.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5																		
10																		
15																		
20																		
25																		
30																		
35																		
40																		
45																		
50																		
55																		
	Zeit (h)	0	1	2	3	4	4,50	5	6	7	8	9	10,2	11	12	13	14	15
	pH	7,08	7,07	7,04	6,99	6,81	6,51	6,50	6,51	6,51	6,51	6,48	6,39	6,39	6,39	6,39	6,39	6,39
	ΔpH/h		0,01	0,03	0,05	0,18	0,60	0,02	-0,01	0,00	0,00	0,03	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

EP 1 606 421 B1

[0056] Zusatz von 2 x 2 mg/L Myristinsäure zwischen pH 6,81 und 6,51 und weitere 2 mg/L bei pH 6,39

Beispiel 5:

5 **[0057]** Es wird eine Mischkultur gemäß Beispiel 1 erzeugt, jedoch bei 35°C bebrütet. Ein nach 5 Stunden einsetzender pH-Abfall kann durch 11 aufeinanderfolgende Zusätze von 1 mL 1 %iger alkoholischer Lösung Myristinsäure pro Liter Kultur, entsprechend 110 mg/L, und einen weiteren Zusatz von 4 mL, also insgesamt 150 mg/L, nicht gestoppt werden. Dieses Beispiel zeigt den charakteristischen Unterschied im Verhalten zwischen mesophilen und thermophilen Mischkulturen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	5																
	10																
	15																
	20																
	25																
	30																
	35																
	40																
	45																
	50																
	55																
Zeit (h)	0	1	2	3	4	4,50	4,75	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25	6,50	6,75	7,00	7,25
pH	7,06	7,05	7,04	7,03	7,02	7,01	6,99	6,95	6,90	6,81	6,70	6,55	6,41	6,30	6,19	6,06	5,94
Δ pH/h		0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,08	0,16	0,20	0,36	0,44	0,60	0,56	0,44	0,44	0,52	0,48

EP 1 606 421 B1

[0058] Zusatz von 11 x 10 und 1 x 40 mg/L Myristinsäure zwischen pH 6,55 und 6,30

Beispiel 6:

5 **[0059]** Es wird eine Mischkultur gemäß Beispiel 1 erzeugt. Ein nach 4 Stunden einsetzender pH-Abfall kann durch Zugabe von 1 mL 1 %-iger wässriger Lösung von Myristinsäure als Kaliumsalz pro Liter Kulturflüssigkeit plötzlich und nachhaltig gestoppt werden. Es ergibt sich eine mindestens 12-stündige Wirksamkeit bei einer Konzentration von 10 mg Myristinsäure (als Kaliumsalz) pro Liter Kulturflüssigkeit.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	5																
	10																
	15																
	20																
	25																
	30																
	35																
	40																
	45																
	50																
	55																
Zeit (h)	0	1	2	3	4	4,25	4,50	4,75	5	6	7	8	9	11	13	15	17
pH	6,92	6,90	6,89	6,89	6,85	6,82	6,75	6,67	6,46	6,46	6,46	6,47	6,46	6,46	6,46	6,45	6,45
Δ pH/h		0,02	0,01	0,00	0,04	0,12	0,28	0,32	0,84	0,00	0,00	-0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00

[0060] Zusatz von 10 mg/L Myristinsäure als Kaliumsalz bei pH 6,46.

Beispiel 7:

[0061] Eine Rübenextraktionsanlage zur kontinuierlichen Verarbeitung von 12.000 t Rüben pro Tag, bestehend aus einem Extraktionsturm und Schnitzelmaischen, wird ohne Zusatz von bekannten Mitteln zur Reduzierung der Bakteri-entätigkeit, wie Formalin, Dithiocarbamaten, Hopfen- und Harzprodukten betrieben. Im Rohsaft tritt ein Milchsäuregehalt von 630 - 790 mg/L auf. Durch dreimalige Dosierung einer Seifenlösung mit 20 % Myristinsäure in einer Menge von je 200 L um 9, 13 und 17 Uhr, das entspricht einer Dosierung von 10 g/t Rübe, kann der Milchsäuregehalt während des Tages auf 450 - 550 mg/L abgesenkt werden. Anzustreben wäre eine automatische Dosierung mit gleichmäßig über 24 h verteilten Dosierungen.

Beispiel 8: Bestimmung von MHK-Werten: Wirkung von Fettsäuren bzw. deren Alkohole im Vergleich zu Fett-säureestern

[0062] Als minimale Hemmkonzentration (MHK) einer antimikrobiellen Substanz wird jene minimale Konzentration angesehen, bei der diese Substanz Wirkung zeigt, d.h. je geringer dieser Wert desto weniger antimikrobielle Substanz muss zugesetzt werden, um das Wachstum von Mikroorganismen zu stoppen. Zur Veranschaulichung der antimikrobi-ellen Wirkung im Rahmen der Zuckerherstellung werden beispielhaft Versuche mit Myristin-Verbindungen durchgeführt.

[0063] Ein flüssiges Nährmedium, wie es in der Mikrobiologie gebräuchlich ist und das aus 10 g Bacto-Pepton, 5 g Fleischextrakt, 5 g Hefeextrakt, 1 g Glucose, 1 g K_2HPO_4 , 0,1 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und 0,01 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ pro Liter destilliertem Wasser besteht, wird in üblicher Weise 20 min bei 120°C sterilisiert und in einem auf 65°C temperierten Gefäß mit 20 ml Rohsaft aus einer großtechnischen Zuckerrübenextraktion beimpft, wobei der pH-Wert auf einem Schreiber registriert wird. Nach dem Anwachsen von thermophilen Bakterien fällt der pH-Wert progressiv ab. Dies zeigt eine von Mikroorganismen verursachte Säurebildung an.

[0064] Die Bestimmung der MHK-Werte erfolgt durch stufenweise Zugabe von Fettsäureverbindungen in 10 mg/l Schritten bis zur Stabilisierung des pH-Wertes, was auf das Ende des Mikroorganismenwachstum hindeutet, bzw. bis zum Erreichen einer Maximalkonzentration von 150 mg/l über der eine industrielle Verwendung aus ökonomischen Gründen ohnehin gänzlich ausgeschlossen wäre. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

Produkt (gelöst in Ethanol)	Min. Remmkonz - (MHK) [mg/l]
Propyl-Myristat	kein Effekt bei Maximalkonzentration (>150)
Ethyl-Myristat	kein Effekt bei Maximalkonzentration (>150)
Myristylalkohol	10
Myristinsäure	10

[0065] Die Versuche zeigen, dass die freie Fettsäure (hier Myristinsäure) und deren Alkohol einen MHK-Wert von jeweils 10 mg/l aufweisen, jedoch die entsprechenden Ester im getesteten Konzentrationsbereich wirkungslos sind.

Beispiel 9: Bestimmung von MHK-Werten: Myristin- und Laurinsäure

[0066] Die Bestimmung der MHK-Werte erfolgt, vergleichbar mit Beispiel 8, durch stufenweise Zugabe von Fettsäu-reverbindungen in 2 mg/l Schritten bis zur Stabilisierung des pH-Wertes, was auf das Ende des Mikroorganismenwachstum hindeutet. Die in diesem Beispiel verwendeten Fettsäureverbindungen sind Myristinsäure und Laurinsäure bzw. deren Kaliumsalze. Dabei wurden die Säuren sowohl einzeln als auch in einer 1:1 Mischung, die Salze ausschließlich in einer 1:1 Mischung eingesetzt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

Produkt (gelöst in Ethanol)	Min. Hemmkonz. (MHK) [mg/l]
Myristinsäure	6
Myristin- und Laurinsäure (1:1)	8
Kaliummyristat und -laurat (1:1)	8
Laurinsäure	18

[0067] Die Versuche zeigen, dass Myristinsäure (6 mg/ml) in einer wesentlich geringeren Konzentration erfolgreich eingesetzt werden kann als Laurinsäure (18 mg/ml). Überraschenderweise konnte mit einer 1:1 Mischung beider Säuren (8 mg/ml) eine ähnliche MHK wie festgestellt werden wie bei der ausschließlichen Zugabe von Myristinsäure. Ähnlich effizient war eine 1:1 Mischung aus beiden Kaliumsalzen (8 mg/ml).

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zucker oder zuckerhaltigen Nebenprodukten der industriellen Zuckerherstellung, wie Rübenschnitzel-Futtermittel, Carbokalk, Dicksaft und Melasse, aus zuckerhaltigen pflanzlichen Rohstoffen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung zumindest teilweise in Anwesenheit von zugesetzten Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole eine Kettenlänge von größer als 8, insbesondere größer als 10, und von kleiner als 21, insbesondere kleiner als 20, aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Heptan-, Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Undecan-, Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Heptadecan-, Stearin-, Nonadecan-, Arachin-, Heneicosäure oder die dazugehörigen Seifen als Fettsäureverbindungen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Säuren, Seifen oder Alkohole der C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ und C₁₈-Fettsäureverbindungen eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole in einer Menge von 0,1 bis 100 mg/l, vorzugsweise 5 bis 40 mg/l, insbesondere 10 bis 25 mg/l, eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäureverbindungen als Seifen, vorzugsweise als Alkali- oder Erdalkalisalz-Lösungen oder Suspensionen, insbesondere als Kaliumsalzlösung, zugesetzt werden, insbesondere als 0,5 bis 35 %ige Kaliumsalzlösung.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole als alkoholische Lösung oder Suspension, vorzugsweise als eine 1 bis 95 %ige, insbesondere als eine 10 bis 80 %ige Ethanollösung, zugesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole in Kombination mit weiteren lebensmittelkompatiblen antimikrobiellen Mitteln, insbesondere in Kombination mit natürlichen lebensmittelkompatiblen Harzen, Hopfen oder Hopfenderivaten oder Kombinationen davon, eingesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole zumindest bei der thermischen Extraktion von zuckerhaltigen Pflanzenteilen, insbesondere von Zuckerrüben oder Zuckerrohr, verwendet werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole der Extraktionslösung, mit der der Zucker aus den zuckerhaltigen pflanzlichen Rohstoffen extrahiert wird, zugegeben werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole zumindest während Membranbehandlungsverfahren und/oder während Ionenaustauscherverfahren eingesetzt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole bei einer Zuckerkonzentration von 0,1 bis 80 %, insbesondere 60 bis 70 %, eingesetzt werden, insbesondere bei einer Temperatur von 50 bis 80°C.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäuren bzw. deren Seifen,

Aldehyde und Alkohole während der Gewinnung des Zuckers aus dem Dicksaft eingesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pflanzliche Rohstoff Zuckerrübe oder Zuckerrohr ist.

15. Extraktionsflüssigkeit zur Extraktion zuckerhaltiger pflanzlicher Rohstoffe, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zusätzlich zugesetzte Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole enthält.

16. Extraktionsflüssigkeit nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zusätzlich zugesetzte natürliche lebensmittelkompatible Harze, insbesondere Kolophonium oder Kolophoniumderivate, Hopfen oder Hopfenderivate enthält.

17. Zucker oder zuckerhaltiges Nebenprodukt der industriellen Zuckerherstellung aus pflanzlichen Rohstoffen, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14 mit einem Gehalt an zugesetzten Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole.

18. Zuckerhaltiges Nebenprodukt der industriellen Zuckerherstellung nach Anspruch 17, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Rübenschnitzel-Futtermittel, Carbokalk, Dicksaft und Melasse.

19. Verwendung von Fettsäuren bzw. deren Seifen, Aldehyde und Alkohole bei der Herstellung von Zucker.

20. Verwendung nach Anspruch 19 zur Hemmung thermophiler Mikroorganismen, insbesondere zur Hemmung von Bacillus-, Thermus- und/oder Clostridien-Arten.

Claims

1. A method of producing sugar or sugar-containing by-products of industrial sugar production, such as beet chip animal feed, carbonated lime, thick juice and molasses, from sugar-containing plant raw materials, **characterised in that** the production at least partially is carried out in the presence of admixed fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively.

2. A method according to claim 1, **characterised in that** the fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively, have a chain length of more than 8, in particular more than 10, and of less than 21, in particular less than 20.

3. A method according to claim 1 or 2, **characterised in that** heptanoic, caprylic, pelargonic, caprinic, undecanoic, lauric, tridecanoic, myristic, pentadecanoic, palmitic, heptadecanoic, stearic, nonadecanoic, arachidic, hencicosanoic acid or the associated soaps are used as the fatty acid compounds.

4. A method according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the acids, soaps or alcohols of the C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ and C₁₈ fatty acid compounds are used.

5. A method according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the fatty acids or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively, are used in an amount of from 0.1 to 100 mg/l, preferably from 5 to 40 mg/l, in particular from 10 to 25 mg/l.

6. A method according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the fatty acid compounds are used as soaps, preferably as alkaline or alkaline earth salt solutions or suspensions, in particular as potassium salt solutions, in particular as a 0.5 to 35% potassium salt solution.

7. A method according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively, are used as an alcoholic solution or suspension, preferably as a 1 to 95%, in particular a 10 to 80% ethanol solution.

8. A method according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively, are used in combination with further food-compatible antimicrobial agents, in particular in combination with natural, food-compatible resins, hop or hop derivatives or combinations thereof.

9. A method according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively, are at least used in the thermal extraction of sugar-containing plant parts, in particular of sugar beets or sugar cane.
- 5 10. A method according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** the fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively, are added to the extraction solution with which the sugar is extracted from the sugar-containing plant raw materials.
- 10 11. A method according to any one of claims 1 to 10, **characterised in that** the fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively, are added at least during membrane treatment methods and/or during ion exchange methods.
- 15 12. A method according to any one of claims 1 to 11, **characterised in that** the fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively, are used at a sugar concentration of from 0.1 to 80%, in particular 60 to 70%, in particular at a temperature of from 50 to 80°C.
- 20 13. A method according to any one of claims 1 to 12, **characterised in that** the fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively, are used during the recovery of the sugar from the thick juice.
- 25 14. A method according to any one of claims 1 to 13, **characterised in that** the plant raw material is sugar beet or sugar cane.
15. An extraction liquid for extracting sugar-containing plant raw materials, **characterised in that** it contains additionally admixed fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively.
- 30 16. An extraction liquid according to claim 15, **characterised in that** it contains additionally admixed natural, food-compatible resins, in particular colophony or colophony derivatives, hop or hop derivatives.
- 35 17. A sugar or sugar-containing by-product of industrial sugar production from plant raw materials, obtainable by a method according to any one of claims 1 to 14, having a content of admixed fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively.
18. A sugar-containing by-product of industrial sugar production according to claim 17, selected from the group consisting of beet chip animal feed, carbonated lime, thick juice and molasses.
- 40 19. The use of fatty acids, or the soaps, aldehydes and alcohols thereof, respectively, in the production of sugar.
20. The use according to claim 19 for inhibiting thermophilic microorganisms, in particular for inhibiting Bacillus, Thermus and/or Clostridia varieties.

Revendications

- 45 1. Procédé de production de sucre ou de sous-produits saccharifères de la production sucrière industrielle tels que les aliments du bétail à base de cossettes de betterave, la chaux résiduaire, le sirop et la mélasse, à partir de matières premières végétales saccharifères, **caractérisé en ce que** la production se fait au moins en partie en présence d'acides gras ajoutés ou de leurs savons, aldéhydes et alcools.
- 50 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les acides gras ou leurs savons, aldéhydes et alcools présentent une longueur de chaîne supérieure à 8, en particulier supérieure à 10, et inférieure à 21, en particulier inférieure à 20.
- 55 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme composants d'acides gras les acides heptanoïque, caprylique, pélargonique, caprique, undécanoïque, laurique, tridécanoïque, myristique, pentadécanoïque, palmitique, heptadécanoïque, stéarique, nonadécanoïque, arachinique, hénécosa-noïque, ou bien les savons correspondants.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on utilise les acides, savons ou alcools des

composés d'acides gras en C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ et C₁₈.

- 5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les acides gras ou leurs savons, aldéhydes et alcools sont utilisés en une quantité de 0,1 à 100 mg/l, de préférence de 5 à 40 mg/l, en particulier de 10 à 25 mg/l.
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les composés d'acides gras sont ajoutés sous la forme de savons, de préférence sous la forme de solutions ou suspensions de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, en particulier sous la forme d'une solution de sel de calcium, en particulier sous la forme d'une solution de sel de calcium à 0,5 à 35%.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les acides gras ou leurs savons, aldéhydes et alcools sont ajoutés sous la forme d'une solution ou suspension alcoolique, de préférence sous la forme d'une solution éthanolique à 1 à 95%, en particulier à 10 à 80%.
- 20 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** les acides gras ou leurs savons, aldéhydes et alcools sont utilisés en combinaison avec d'autres agents antimicrobiens compatibles avec les produits alimentaires, en particulier en combinaison avec des résines naturelles compatibles avec les produits alimentaires, du houblon ou des dérivés de houblon, ou des combinaisons de ceux-ci.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** les acides gras ou leurs savons, aldéhydes et alcools sont employés au moins lors de l'extraction thermique de parties de plantes saccharifères, en particulier de betterave sucrière ou de canne à sucre.
- 30 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** les acides gras ou leurs savons, aldéhydes et alcools sont ajoutés à la solution d'extraction au moyen de laquelle les matières premières saccharifères naturelles sont extraites.
- 35 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** les acides gras ou leurs savons, aldéhydes et alcools sont utilisés au moins pendant le processus de traitement sur membrane et/ou pendant le processus d'échange d'ions.
- 40 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** les acides gras ou leurs savons, aldéhydes et alcools sont utilisés à une concentration en sucre de 0,1 à 80%, en particulier de 60 à 70% et notamment à une température de 50 à 80°C.
- 45 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les acides gras ou leurs savons, aldéhydes et alcools sont utilisés pendant la production du sucre à partir du sirop.
- 50 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** la matière première végétale est la betterave sucrière ou la canne à sucre.
- 55 15. Liquide d'extraction pour extraire des matières premières végétales saccharifères, **caractérisé en ce qu'il** contient en plus des acides gras ajoutés ou leurs savons, aldéhydes et alcools.
16. Liquide d'extraction selon la revendication 15, **caractérisé en ce qu'il** contient en plus des résines naturelles compatibles avec les produits alimentaires, en particulier de la colophane ou des dérivés de colophane, du houblon ou des dérivés de houblon.
17. Sucre ou sous-produit saccharifère de la production sucrière industrielle à partir de matières premières végétales, pouvant être obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 14 avec une teneur en acides gras ajoutés ou leurs savons, aldéhydes et alcools.
18. Sous-produit saccharifère de la production sucrière industrielle selon la revendication 17, choisi dans le groupe constitué par les aliments du bétail à base de cossettes de betterave, la chaux résiduaire, le sirop et la mélasse.
19. Utilisation d'acides gras ou de leurs savons, aldéhydes et alcools dans la production de sucre.
20. Utilisation selon la revendication 19 pour inhiber des micro-organismes thermophiles, en particulier pour inhiber les

genres *Bacillus*, *Thermus* et/ou *Clostridium*.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55