(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2013 (03.01.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/001043 A2

(51) **Internationale Patentklassifikation**:
B01J 41/04 (2006.01)

(21) **Internationales Aktenzeichen**: PCT/EP2012/062644

(22) **Internationales Anmeldedatum**:
28. Juni 2012 (28.06.2012)

(25) **Einreichungssprache**: Deutsch

(26) **Veröffentlichungssprache**: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität**:
10 2011 105 914.1 28. Juni 2011 (28.06.2011) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **SÜD-CHEMIE AG** [—/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE). **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [—/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: **SOHLING, Ulrich** [DE/DE]; Alte Poststraße 49, 85356 Freising (DE). **RUF, Friedrich** [DE/DE]; Schlossfeld 7a, 84184 Tiefenbach-Ast (DE). **SUCK, Kirstin** [DE/DE]; Prößlstraße 6, 81545 München (DE). **NEITMANN, Elisabeth** [DE/DE]; Landshuter Straße 41, 85368 Moosburg (DE). **MÜLLER, Klaus** [DE/DE]; Finkenstraße 42, 85356 Freising (DE). **FISCHL, Regina** [DE/DE]; Nelkenstraße 8, 85716 Unterschleißheim (DE). **PICKARDT, Claudia** [DE/DE]; Ringstraße 7, Berlin (DE). **EISNER, Peter** [DE/DE]; Prälat-Michael-Höck-Straße 57, 85354 Freising (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

WO 2013/001043 A2

(54) **Title**: PROCESS FOR OBTAINING PHYTIC ACID FROM RAPE PRESS CAKE

(54) **Bezeichnung** : PROZESS ZUR GEWINNUNG VON PHYTINSÄURE AUS RAPSPRESSKUCHEN

(57) **Abstract**: The invention relates to a process for obtaining phytic acid from rape press cake.

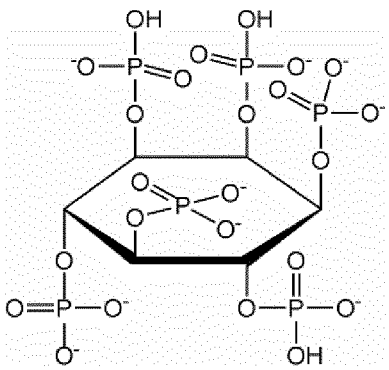
(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Phytinsäure aus Rapspresskuchen.

Prozess zur Gewinnung von Phytinsäure aus Rapspresskuchen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Phytinsäure aus Rapspresskuchen.

Die große Nachfrage nach Rapsprodukten, wie Rapsöl oder Biodiesel, hat dazu geführt, dass in Deutschland pro Jahr über 6 Millionen Tonnen Raps geerntet werden. Dadurch fallen ca. 3,9 Millionen Tonnen Rapspresskuchen an, welcher vorwiegend als Tierfutter verwertet wird. Gerade Presskuchen aus Rapssaat enthält jedoch nicht nur hochwertige Proteine sondern ist auch reich an sekundären pflanzlichen Inhaltsstoffen wie beispielsweise Phytinsäure.

Phytinsäure ist ein myo-Inositol-Hexahydroxycyclohexan, dessen sechs Hydroxylgruppen mit Phosphorsäure verestert vorliegen:



Aufgrund des hohen Gehalts an antinutritiv wirkenden sekundären Pflanzenstoffen ist der zulässige Einsatz als Futtermittel bzw. der Einsatz der Rapsproteine in der Lebensmittelproduktion jedoch limitiert. Auch kann der wertvolle sekundäre Inhaltsstoff Phytinsäure solange er im

Gemisch mit Proteinen und weiteren sekundären Inhaltsstoffen vorliegt nicht kommerziell genutzt werden.
Phytinsäure ist nicht nur als Phosphatquelle in der Tiernahrung wertvoll, ihr konnte auch als Chelatbilder und Antioxidanz in Studien eine vorbeugende und auch wachstumshemmende Wirkung bei der Entstehung von Tumoren nachgewiesen werden.

Somit ist die Reindarstellung der Phytinsäure von großem Interesse. Nicht nur die vielfältigen Einsatzfelder, sondern auch ein erheblicher Marktwert machen sie zu einer wertvollen Fraktion, deren Gewinnung und Aufarbeitung lohnenswert ist.

Nach dem Stand der Technik sind nur wenige Verfahren zur Abtrennung und Wiedergewinnung von Phytinsäure aus pflanzlichen Rohstoffen bekannt.

In der WO 9413155 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Phytat aus Sojaprotein entfernt wird sowohl mit schwachen als auch mit stark basischen Anionenaustauschern. Die Wiedergewinnung der Phytinsäure wird nicht beschrieben.

In der EP 1145642 A1 wird ebenfalls die Entfernung von Phytinsäure aus Sojaproteinextrakt offenbart. Auch hier wird die Wiedergewinnung von Phytinsäure nicht beschrieben.

Die US 4,668,813 beschreibt ein Verfahren zur Isolierung von Phytin aus Maisquellwasser bzw. aus saurem Reiskleie-Extrakt. Dabei wird Phytin an einen Anionenaustauscher gebunden und anschließend mit 7%iger Natronlauge wieder eluiert.

Die US 2005/0085632 A1 und die US 2002/0122871 A1 beschreiben ein Verfahren zur Isolierung von Isoflavonen und Phytat aus einem wässrigen Sojaproteinisolat. Dabei wird das

Sojaproteinisolat in Wasser gelöst und durch Behandlung mit einem Anionenaustauscher Isoflavone bzw. Phytat gebunden. Phytat kann anschließend nur mit 0,48 M Salzsäure in Wasser oder 60%igem Ethanol wieder vom Anionenaustauscher eluiert werden.

Obwohl Rapssaat bzw. Rapspresskuchen einen besonders hohen Anteil an Phytinsäure enthält, wurde im Stand der Technik bisher kein Verfahren beschrieben, das die Isolierung und Wiedergewinnung von Phytinsäure aus Rapspresskuchen ermöglicht. Ein Grund hierfür ist, dass Rapssaat aufgrund des besonders hohen Gehalts an Schwefelverbindungen wie Glucosinolaten bei Trennverfahren bzw. Aufreinigungsverfahren den Fachmann regelmäßig vor besondere Schwierigkeiten stellt.

Während Phytinsäure ein Löslichkeitsmaximum im pH-Bereich zwischen 4 und 6 zeigt, sind Glucosinolate unabhängig vom pH-Wert in wässrigen Medien sehr gut löslich. Sie werden deshalb immer gleichzeitig mit Phytinsäure extrahiert und angereichert. Glucosinolate werden darüber hinaus durch das saateigene Enzym Myrosinase gespalten, wobei sich sensorisch aktive und toxische Spaltprodukte bilden. Dadurch wird die Qualität eines Phytinsäureextraktes aus Raps erheblich gemindert. Andere Phytinsäurequellen wie z.B. Sojaschrot enthalten hingegen keine Glucosinolate. Die für Raps spezifische Problematik liegt hier nicht vor.

Der Erfindung lag deshalb zugrunde ein Verfahren zu finden, um Phytinsäure in einem Schritt aus Rapsextraktionsschrot zu isolieren und wiederzugewinnen. Desweiteren haben es sich die Erfinder der vorliegenden Anmeldung zur Aufgabe gemacht, ein Verfahren bereit zu stellen, dass auch in großindustriellem Maßstab anwendbar ist und eine effiziente und kostensparende Abtrennung und Wiedergewinnung der Phytinsäure ermöglicht.

Schließlich sollte ein Verfahren bereit gestellt werden, bei dem die übrigen Inhaltsstoffe des Rapspresskuchens wie beispielsweise die Rapsproteine in nicht-denaturierter Form beibehalten werden, sodass nach dem Abtrennen der Phytinsäure auch eine Weiterverarbeitung bzw. Wiedergewinnung der Rapsproteine möglich ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Phytinsäure in einem Schritt durch Adsorption an einen organischen Anionenaustauscher isoliert und anschließend wiedergewonnen werden kann.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher in einem ersten Aspekt ein

Verfahren zur Gewinnung von Phytinsäure aus Rapspresskuchen umfassend die Schritte

i) In-Kontaktbringen des Presskuchens mit einem Extraktionsmittel;

ii) Abtrennung der unlöslichen Bestandteile aus dem Extrakt;

iii) In-Kontaktbringen des Extraktes mit einem Anionenaustauscher;

iv) Elution der Phytinsäure;

Unter dem Begriff „Rapspresskuchen“ wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jede Zusammensetzung verstanden, die mehr als 80 Gew.-% Rapssaat umfasst, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt mehr als 99 Gew.-%. Bevorzugt ist es dabei, wenn die

Rapssaat des Rapspresskuchens bereits einem Pressverfahren unterzogen wurde, das heißt die Rapssaat zumindest mechanisch vorbehandelt wurde. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wurde der Rapssaat bei dieser mechanischen Vorbehandlung ein Anteil an Öl und/oder Fett von bevorzugt mindestens 20 Gew.-% (bezogen auf den ursprünglichen Öl- bzw. Fettgehalt der Rapssaat), bevorzugt 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, ebenfalls bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, ebenfalls besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 99 Gew.-% entzogen. Besonders bevorzugt ist es außerdem, wenn während des mechanischen Vorbehandlungsverfahrens der Rapssaat das enthaltene Öl bzw. Fett vollständig entzogen wurde, so dass der dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrunde liegende Rapspresskuchen frei von Ölen und Fetten ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Rapspresskuchen vor dem Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens separat noch einmal entölt. Die Entölung des Rapspresskuchens vor Schritten i) und/kann auf jegliche Art und Weise erfolgen, die dem Fachmann als für den erfindungsgemäßen Zweck geeignet bekannt ist.

Das in-Kontakt-bringen des Rapspresskuchens mit einem Extraktionsmittel kann auf jede Art und Weise erfolgen, die dem Fachmann als für den erfindungsgemäßen Zweck geeignet bekannt ist. Bevorzugt erfolgt das in-Kontakt-bringen durch Zugabe des Extraktionsmittels, bevorzugt in einem Anteil von mindestens 60 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Rapspresskuchens und des Extraktionsmittels), bevorzugter mindestens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 85 Gew.-% und am meisten

bevorzugt mindestens 90 Gew.-%. Ein besonders bevorzugtes Extraktionmittel ist Wasser. Die Extraktion der Phytinsäure aus dem Rapspresskuchen kann dabei verbessert werden, wenn dem Wasser ein Puffer zugegeben wird. Der pH-Wert wird während der wässrigen Extraktion bevorzugt auf einen Wert von 2 bis 7, bevorzugt 3 bis 6 und am meisten bevorzugt 3,5 bis 4,5 eingestellt.

Die Temperatur liegt während der wässrigen Extraktion bevorzugt in einem Bereich von größer 0 bis 40° C, besonders bevorzugt von 1 bis 25°C, weiter bevorzugt von 5 bis 20 °C und am meisten bevorzugt von 10 bis 15° C.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Extraktionsmedium frei von Salzen.

Die wässrige Extraktion kann dabei auch mehrfach, d.h. bevorzugt 2 bis 20fach, bevorzugter 3-10fach und am meisten bevorzugt 5-8fach durchgeführt werden.

Zusätzlich zu einer wässrigen Vorextraktion vor dem In-Kontakt-bringen gemäß Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann noch eine saure wässrige Vorextraktion in einer besonderen Ausführungsform durchgeführt werden. Durch eine weitere saure wässrige Vorextraktion kann der Gehalt an sekundären Pflanzenstoffen in dem endgültigen Rapsproteinisolat weiter reduziert werden. Durch eine zusätzliche saure Extraktion kann die Ausbeute an Phytinsäure um mindestens 10% gesteigert und an den Adsorber gebunden werden.

Die Abtrennung gemäß Schritt ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auf jede Art und Weise erfolgen, die dem Fachmann als für den erfindungsgemäßen Zweck geeignet bekannt

ist. Bevorzugt erfolgt eine Abtrennung der unlöslichen Bestandteile durch Sedimentation, Zentrifugation oder Filtration.

Das In-Kontakt-bringen des Extrakts mit einem Anionenaustauscher gemäß Schritt iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt bevorzugt durch Zugabe und Vermischen des Anionenaustauschers mit dem Extrakt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird während oder nach der Zugabe gerührt.

Das In-Kontakt-bringen gemäß Schritt iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur von 5 bis 90° C, bevorzugt 10 bis 80° C, besonders bevorzugt 15 bis 70° C, weiter bevorzugt 17 bis 60° C, insbesondere bevorzugt 18 bis 50° C, weiter bevorzugt 20 bis 40° C und am meisten bevorzugt 21 bis 35° C.

Das In-Kontakt-bringen gemäß Schritt i) oder iii) erfolgt dabei bevorzugt unter Normaldruck.

Die Elution der Phytinsäure gemäß Schritt iv) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in einem Medium umfassend NaCl in einer Konzentration von 0,01 bis 1 M, in HCl in einer Konzentration von 0,5 bis 1,5 M. Bevorzugte Konzentrationen sind 0,1M NaCl, 0,2M NaCl, 0,3M NaCl oder 0,4M NaCl in HCl in einer Konzentration von 0,5M HCl, 0,7M HCl, 1M HCl oder 1,2M HCl.

Zudem wird in den besonders bevorzugten Ausführungsformen der mit Phytinsäure beladenen Anionenaustauscher nach Durchführung des Schritts iii) und vor Durchführung des Schritts iv) von dem Extraktionsmedium abgetrennt. Die Abtrennung kann dabei auf jede Art und Weise erfolgen, die dem Fachmann als für den

erfindungsgemäßen Zweck geeignet bekannt ist. Bevorzugt erfolgt das Abtrennen durch Abfiltrieren der beladenen Anionenaustauscher von dem Extraktionsmedium bzw. Rapspresskuchen.

Der Anionenaustauscher in einer bevorzugten Ausführungsform kann sowohl organischer wie auch anorganischer Natur sein. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung wird der Anionenaustauscher auch als „Adsorbens“ bezeichnet, die Begriffe daher synonym verwendet. Bevorzugt handelt es sich bei dem Anionenaustauscher um ein organisches oder anorganisches Material mit einem Ladungsneutralpunkt bei einem pH-Wert, der höher ist als der pH-Wert für die Extraktion des Rapsproteins. Bevorzugte Anionenaustauscher für das Verfahren der vorliegenden Erfindung sind Aluminiumoxide oder Hydrotalcite, wobei solche besonders bevorzugt sind, die bei pH-Werten von 4,5 eine kationische Oberflächenladung aufweisen. Diese sind besonders bevorzugt, da sie besonders gut anionische Verbindungen adsorbieren können. Besonders bevorzugt sind dabei organische Anionenaustauscherharze mit quaternären Aminogruppen. Ein Beispiel für ein gut geeignetes, kommerziell erhältliches Anionenaustauscherharz ist das Produkt Purolite®® A200 (THE PUROLITE® COMPANY, 150 Monument Road, Bala Cynwyd, PA 19004, USA). Bevorzugte Anionenaustauscher, wie vorher beschrieben, erlauben ein Abtrennen der Phytinsäure zu einem hohen Anteil und gleichzeitig den Proteinverlust gering zu halten, da die Rapsproteine an den Anionenaustauscher schlechter binden. Auch können Mischungen unterschiedlicher Anionenaustauscher eingesetzt werden.

Grundsätzlich bevorzugt sind gemäß der vorliegenden Erfindung Adsorbentien in Form eines Pulvers oder Granulats.
Werden Adsorbentien in Form eines Pulvers gewählt, so wird die Partikelgröße des Pulvers bevorzugt so eingestellt, dass sich

der Träger ohne Schwierigkeit mit einem geeigneten Verfahren, wie beispielsweise Filtration oder Zentrifugation, innerhalb einer geeigneten Zeitspanne vom Reaktionsansatz abtrennen lässt.

Weiterhin kann der Träger als Granulat verwendet werden, welches eine mittlere Teilchengröße, gemessen nach Malvern in Luft von mehr als 0,1 mm aufweist. Bevorzugt weist das Granulat eine Korngröße im Bereich von 0,15 bis 5 mm, insbesondere bevorzugt 0,2 bis 2 mm auf. Die Korngröße lässt sich beispielsweise durch Absieben aus einem Granulat mit breiter Teilchengrößenverteilung einstellen, ein Verfahren, das dem Fachmann gut bekannt ist.

Die Größe der Granulate kann bei der Polymerisationsreaktion eingestellt werden. Nicht eingeschränkte Beispiele für Polymerisationsverfahren sind Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Fällungspolymerisation, Lösungspoly-merisation und Sprühpolymerisation. Die gewünschte Teilchen-größenverteilung kann anschließend z. B. durch Absieben eingestellt werden.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung sind

Verfahren zur Gewinnung von Phytinsäure umfassend die Schritte

i) In-Kontakt-Bringen des Rapspresskuchens mit einem Anionenaustauscher;

ii) Elution der Phytinsäure von dem Anionenaustauscher.

wobei der Rapspresskuchen vor dem In-Kontakt-bringen gemäß Schritt i) einer mehrstufigen (2 bis 8 stufigen) wässrigen Extraktion unterzogen wurde und die Fest- und Faserstoffe ebenfalls vor dem In-Kontakt-bringen gemäß Schritt i)

abgetrennt wurden. Besonders bevorzugt wird der Rapspresskuchen bei den einzelnen Stufen der wässrigen Extraktion bei jeder Stufe mit neuem wässrigen Extraktionsmittel in-Kontakt-gebracht.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen wird der Rapspresskuchen vor der wässrigen Extraktion entölt.

Besonders bevorzugt ist es zudem, wenn vor oder nach der wässrigen Extraktion noch eine saure Extraktion des Rapspresskuchens durchgeführt wird.

Die Elution der Phytinsäure erfolgt gemäß einer dieser besonders bevorzugten Ausführungsformen in einem Medium umfassend NaCl in einer Konzentration von 0,5 in 1M HCl. Zudem wird in den besonders bevorzugten Ausführungsformen der mit Phytinsäure beladenen Anionenaustauscher nach Durchführung des Schritts i) und vor Durchführung des Schritts ii) von dem Extraktionsmedium bzw. Rapspresskuchen durch Filtration abgetrennt.

Methoden

Bestimmung des Trockensubstanzgehalt (TS)

Die Trockensubstanz wird mit dem thermogravimetrischen Analysensystem TGA 601 der Firma Leco bestimmt. Durch Erhitzen auf 105 °C +/- 2 °C wird der Probe bis zur Einstellung einer Gewichtskonstanz das Rohwasser entzogen (FhG-IVV, 2000a).

Bestimmung des Phytinsäuregehaltes

Der Gehalt an Phytinsäure wird über die Reaktion von Eisen(III)chlorid und Sulfosalicylsäure bestimmt. Die Reaktion von Eisen(III)chlorid und Sulfosalicylsäure (genannt Wade-Reagenz) ergibt eine rosa Färbung, deren Adsorptionsmaximum bei 500 nm liegt und photometrisch gemessen wird. In Gegenwart von Phytat wird der Eisenkomplex gebunden und steht somit nicht mehr zur Reaktion mit der Sulfosalicylsäure zur Verfügung, was eine Abschwächung der rosa Färbung zur Folge hat.

Die zu bestimmende Probe wird mit 0,29 M HCl extrahiert. Anschließend werden 500 µl Probe mit 800 µl Wade-Reagenz versetzt, zentrifugiert und photometrisch bei der Wellenlänge von 500 nm gemessen. Über eine Kalibriergerade wird ausgehend von der gemessenen Adsorption die Konzentration der Phytinsäure in der Probe bestimmt

Verwendete organische Adsorbentien

Purolite® A200

Purolite® A200 ist ein stark basisches Polystyrol-Harz und besitzt eine hohe Affinität zu starken Säure-Anionen.

Tab.1 : Produkteigenschaften Purolite® A200

Produkteigenschaften	Werte
Struktur	Polystyrol-Gel, vernetzt mit Divinylbenzol
Funktionelle Gruppen	Typ 2 quaternäre NH4+-Gruppen
Ionische Form	Cl
Schüttdichte (Cl^--Form)	680 - 700 g/l
Mittlere Partikelgröße	0,3 - 1,2 mm
Wasseranteil	35 - 60 %
Spez. Gewicht (Cl^--Form, feucht)	1,08 g/ml
Feuchthaltevermögen	45 - 51 %
pH-Stabilität	0 - 14

Purolite® A500

Bei Purolite® A500 handelt es sich um ein stark basisches, makroporöses Anionenaustauscherharz.

Tab.2 : Produkteigenschaften Purolite® A500

Produkteigenschaften	Werte
Struktur	Polyacrylsäure vernetzt mit Divinylbenzol,
Funktionelle Gruppen	Typ 1 quaternäre NH4+-Gruppen
Ionische Form	Cl
Schüttdichte (Cl^--Form)	670 - 700 g/l
Mittlere Partikelgröße	0,4 - 1,0 mm
Wasseranteil	43 - 75 %
Spez. Gewicht (Cl^--Form, feucht)	1,08 g/ml
Feuchthaltevermögen	53 - 58 %
pH-Stabilität	0 - 14

Beispiele und Figuren

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und Figuren näher beschrieben und erläutert. Es wird darauf hingewiesen, dass die Beispiele und Figuren den Rahmen der vorliegenden Erfindung in keinster Weise beschränken sondern lediglich veranschaulichenden Charakter haben und besonders bevorzugte Ausführungsformen näher illustrieren.

Es zeigt

Fig. 1 die Adsorption von Phytinsäure aus wässrigem Rapspresskuchen-Extrakt an den Anionenaustauscher Purolite® A200 in Abhängigkeit von der Zeit und der Konzentration des Adsorbers.

Fig. 2 die Adsorption von Phytinsäure aus wässrigem Rapspresskuchen-Extrakt an den Anionenaustauscher Purolite® A500 in Abhängigkeit von der Zeit und der Konzentration des Adsorbers.

Beispiel 1

Gewinnung des Extraktes aus Rapspresskuchen

Der Extrakt wird durch eine einmalige saure Extraktion gewonnen, wobei das Verhältnis von Rapsexpeller zu Wasser 1:10 (1+10) beträgt. Der dabei verwendete Presskuchen stammt aus einer dezentralen Ölmühle und wurde vor seiner Weiterverwendung im Fraunhofer Institut nachentölt. In einem auf 24 °C temperierten Reaktor erfolgt unter ständigem Rühren und bei einem eingestellten pH-Wert von 4 eine 45-minütige Extraktion. Durch anschließende Zentrifugation wird der Rückstand vom Extrakt abgetrennt.

Der wässrige Extrakt der ersten sauren Vorextraktion wird für die Isolierung der Phytinsäure mit den zu untersuchenden Adsorbern verwendet.

Der Phytinsäuregehalt im Extrakt beträgt zwischen 3,5-5,3 mg/ml.

Beispiel 2

Adsorption der Phytinsäure in Abhängigkeit von der Zeit

Für diese Versuche wird jeweils ein Teil des hergestellten Extrakts (250 - 400 ml) in einem 1l-Reaktor vorgelegt und mit der gewünschten Menge an Trägermaterial versetzt. Die Konzentration des Adsorbers bezieht sich auf die eingesetzte Menge an Extrakt. Das bedeutet bei einem Ansatz mit 500 g Extrakt und einem 2%igen Adsorbereinsatz eine Adsorbermenge von 10 g. Die gleichmäßige Durchmischung wird durch einen Ankerrührer bei 180 U/min gewährleistet.

Nach ausreichender Kontaktzeit zwischen Extrakt und Träger, werden Extraktproben entnommen. Für die Entnahme wird der Rührvorgang unterbrochen, so dass der Adsorber absinken kann und sich nicht in der entnommenen Probe befindet. Gegebenenfalls erfolgt zusätzlich das Abgießen durch ein feinmaschiges Sieb (≤ 0,2 mm). Bei pulverförmigen Materialien wird das Adsorber-Extrakt-Gemisch durch Zentrifugation getrennt. Die entnommene Extraktprobe wird auf den Gehalt an Protein, Phytinsäure und Phenolsäuren untersucht.

Adsorptionskinetiken

Die Adsorptionskinetiken dienen dazu, die Adsorptionsleistung der einzelnen Adsorbentien über den zeitlichen Verlauf gesehen zu erfassen. Die Durchführung erfolgt unter gleichbleibenden Prozessbedingungen bei Raumtemperatur und einheitlicher prozentualer Adsorberkonzentration. Außerdem wird der pH-Wert von 4 des Extrakts beibehalten.

Die Ergebnisse zur Adsorption der Phytinsäure an Anionenaustauscher sind in den Figuren 1 und 2 dargestellt. Bereits nach einer Stunde ist die maximale Beladungskapazität der Phytinsäure an Purolite® A200 und Purolite® A500 erreicht. Der Wasseranteil der beiden Harze liegt bei rund 50 %, so dass ihr Einsatz bezogen auf die Trockensubstanz bei etwa 3,5 % bzw 1,75% liegt.

Leistung der Adsorber bezogen auf ihren Trockensubstanzgehalt

Da bei den Adsorptionsversuchen unterschiedliche Konzentrationen von den jeweiligen Trägermaterialien zum Einsatz kamen, wird in Tabelle 3 die gebundene Menge an Phytinsäure auf den eingesetzten trockenen Adsorber bezogen.

Tab. 1: Phytinsäureadsorption bezogen auf die Trockensubstanz der Adsorber

Adsorber	c [%]	TS [%]	c (trocken) [%]	PS/Adsorber [mg/g]	Zeit [h]
Purolite® A200	3,5	58,65	2,05	183,5	1
Purolite® A500	7,0	47,77	3,34	121,4	1

Beispiel 3

Adsorption der Phytinsäure im Pilotmaßstab. Dazu wurden 150 kg nachentölter Rapspresskuchen mit 1500 l Wasser vermischt. Die Phytinsäure wurde bei pH 4 und 24 °C in die wässrige Phase überführt und nach einer Stunde mit dem Extrakt vom Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt.

Im Pilotversuch wurde der Anionenaustauscher Purolite® A200 verwendet, um die Phytinsäure aus dem wässrigen, sauren Extrakt zu gewinnen. In Tabelle 4 sind die Prozessbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 4: Prozessbedingungen des Versuchs im Pilotmaßstab

Adsorptions-stufe	Temperatur [°C]	pH-Wert	Adsorber	c (Adsorber) [%]	Zeit [h]
1	24	4	Purolite® A200	3,5	1

Wie in Tab. 5 anhand der Ergebnisse zu sehen, konnten 82,0 % der Phytinsäure durch Purolite® A200 aus dem Extrakt gebunden werden.

Tab. 5: Adsorption der Phytinsäure aus saurem, wässrigen Extrakt im Pilotversuch

Adsorptions-stufe	Adsorber	Adsorption Phytinsäure [%]
1	Purolite® A200	82,0

Beispiel 4

Elution der gebundenen Phytinsäure

Die Elution der Phytinsäure erfolgte in 0,5 M NaCl in 1 M HCl. 70 g des beladenen Adsorbers Purolite® A200 wurden mit 1000 ml 0,5 M NaCl in 1 M HCl zweifach einer jeweils einstündigen Elution unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 für den Labormaßstab und in Tabelle 7 für den Pilotmaßstab dargestellt.

Tab. 6: Adsorbierte und eluierte Phytinsäure des Versuches im Labormaßstab

Adsorption der Phytinsäure (PS) aus dem Extrakt		
PS/Extrakt	mg/g	4,19
Adsorption PS	%	86,92
PS/Adsorber	mg/g	186,53
Elution der PS vom Trägermaterial		
PS/Adsorber	mg/g	137,42
Elution PS	%	73,67

Tab. 7: Adsorbierte und eluierte Phytinsäure des Versuchs im Pilotmaßstab

Adsorption der Phytinsäure (PS) aus dem Extrakt		
PS/Extrakt	mg/g	3,59
Adsorption PS	%	81,98
PS/Adsorber	mg/g	140,79
Elution der PS vom Trägermaterial		
PS/Adsorber	mg/g	60,82
Elution PS	%	43,20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Phytinsäure aus Rapspresskuchen umfassend die Schritte

   i) In-Kontaktbringen des Presskuchens mit einem Extraktionsmittel;

   ii) Abtrennung der unlöslichen Bestandteile aus dem Extrakt;

   iii) In-Kontaktbringen des Extraktes mit einem Anionenaustauscher;

   iv) Elution der Phytinsäure.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Extraktion gemäß Schritt i) bei einem pH Wert von 3 bis 6 durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Extraktionsmedium frei von Salzen ist.

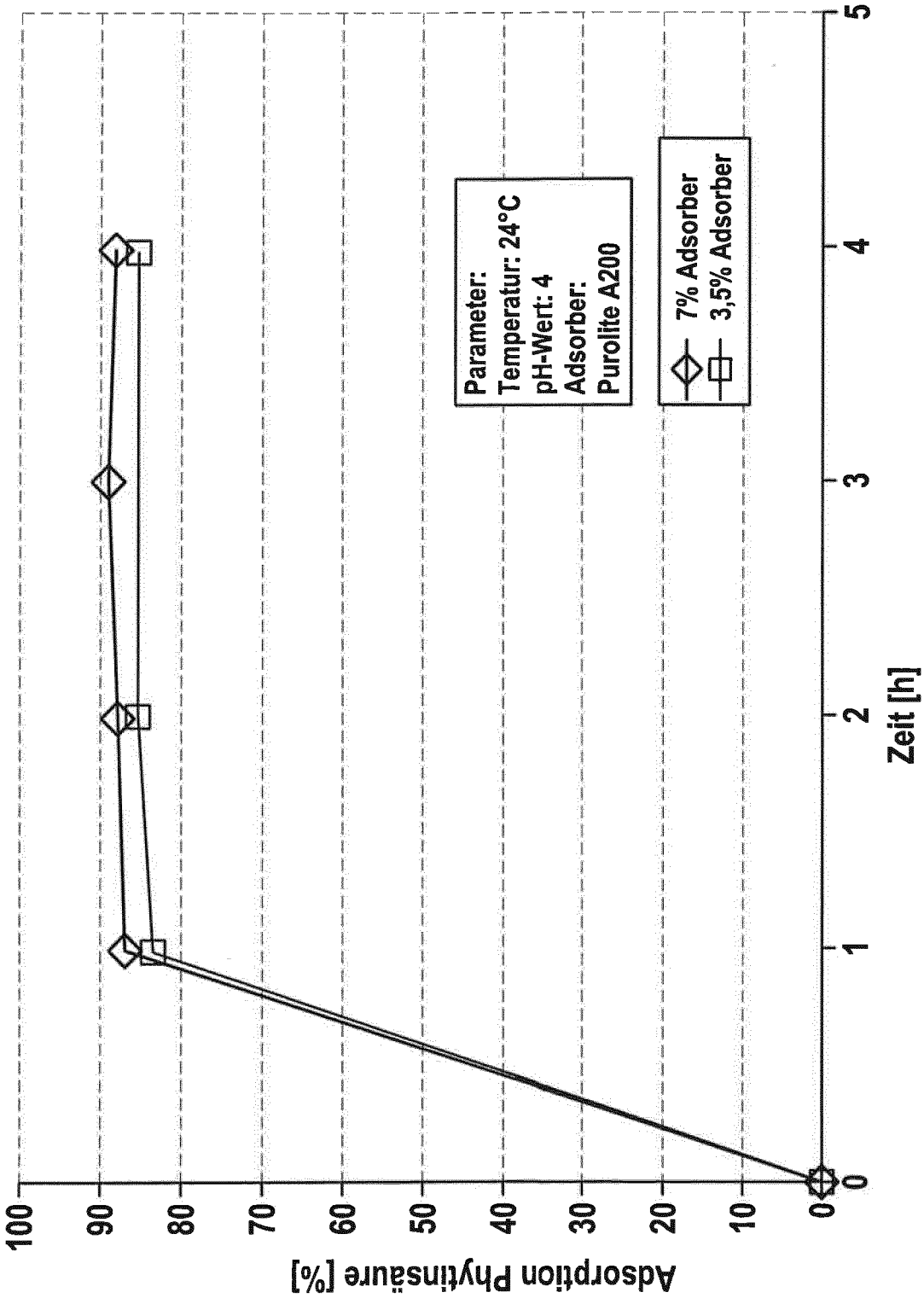
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei vor oder nach Durchführung von Schritt i) eine saure wässrige Extraktion des Presskuchens durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei es sich bei dem Anionenaustauscher um ein Anionenaustauscherharz mit quaternären Aminogruppen oder ein Aluminiumoxid handelt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Elution der Phytinsäure gemäß Schritt iv) in einem Medium umfassend NaCl in einer Konzentration von 0,01 bis 1 M, in

HCl in einer Konzentration von 0,5 bis 1,5 M durchgeführt wird.

Fig. 1


Adsorption Phytinsäure [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
5
Zeit [h]
Parameter:
Temperatur: 24°C
pH-Wert: 4
Adsorber:
Purolite A200
7% Adsorber
3,5% Adsorber

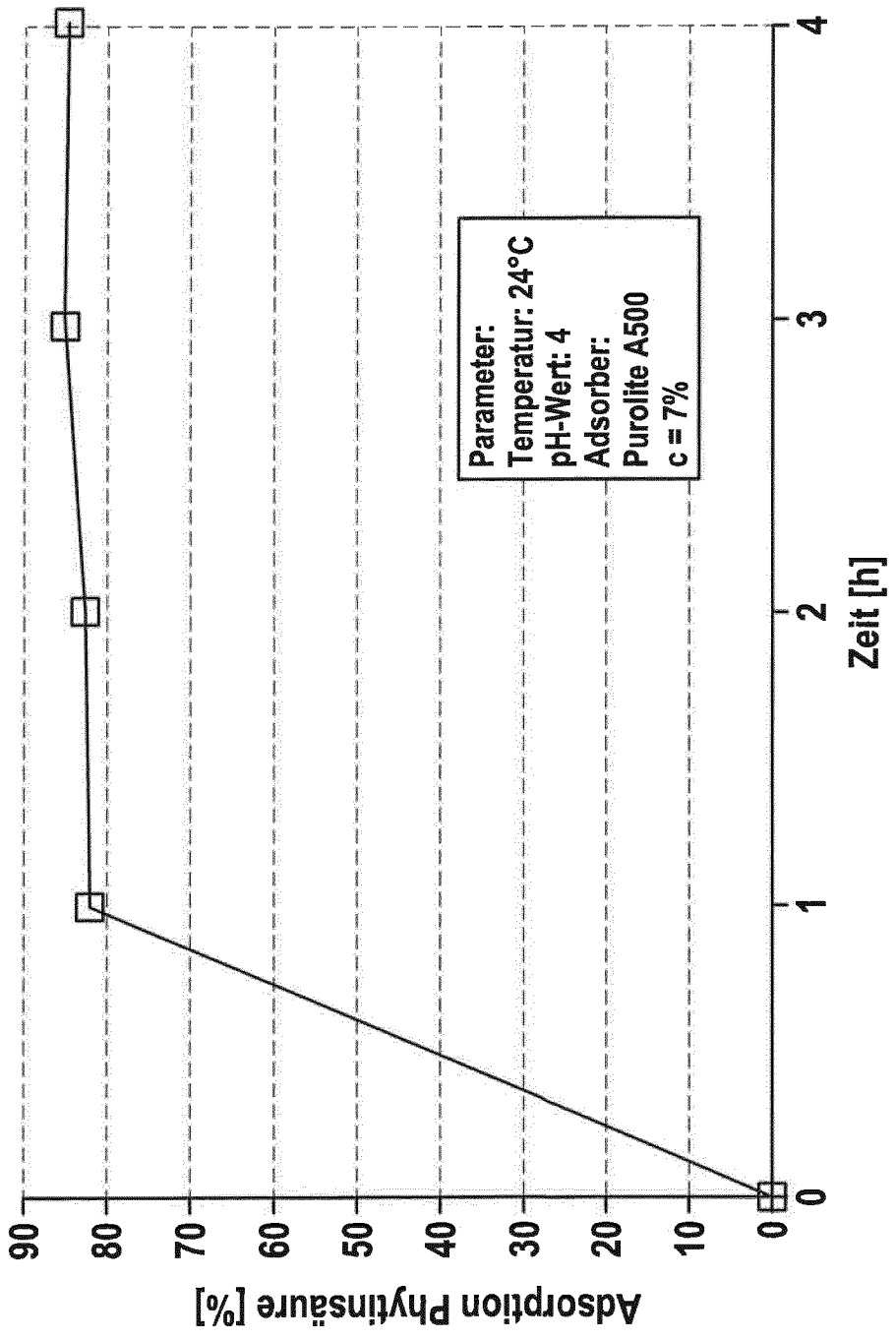

Adsorption Phytinsäure [%]
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
Zeit [h]
Parameter:
Temperatur: 24°C
pH-Wert: 4
Adsorber:
Purolite A500
c = 7%

Fig. 2