



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 00 741 T2 2005.08.04**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 266 901 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 00 741.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 252 021.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.08.2005**

(51) Int Cl.7: **C07F 1/00**

C07F 3/00, C07F 13/00, C07F 15/02,

A23K 1/175, A23K 1/16

(30) Unionspriorität:

867140 30.05.2001 US

(73) Patentinhaber:

Zinpro Corp., Eden Prairie, Minn., US

(74) Vertreter:

Hofstetter, Schurack & Skora, 81541 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Anderson, Michael D., Eden Prairie, Minnesota
55344-7232, US; Abdel-Monem, Mahmoud M.,
Eden Prairie, Minnesota 55344-7232, US**

(54) Bezeichnung: **Herstellung von Metallkomplexen von Aminosäuren, hergestellt durch Hydrolyse von Sojaprotein**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet von Tierfutterergänzungen und insbesondere die Herstellung von Metallkomplexen von Aminosäuren aus Sojaproteinhydrolysaten.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Bedeutung der Spurenelemente Kupfer, Eisen, Mangan und Zink bei der Tierernährung wurde lange erkannt. Das Aufrechterhalten der Gesundheit und des Wohlbefindens von Haustieren und Geflügel erfordert, daß diese essentiellen Elemente in der Nahrung in ausreichenden Mengen und in biologisch aufnehmbarer Form vorhanden sind. Da es üblichen Futterbestandteilen an diesen Elementen mangeln kann, werden zusätzliche Mengen der Elemente zum Futter von Haustieren und Geflügel zugegeben. Viele kommerziellen Futterzusatzstoffe wurden entwickelt, um die essentiellen Elemente in Formen bereitzustellen, die leicht biologisch verwertbar sind. Der Grad der biologischen Aufnehmbarkeit, das heißt das Ausmaß, in dem die Nährstoffe tatsächlich in einer Form vorliegen, die aufgenommen und verwertet werden kann, wird häufig als "Bioverfügbarkeit" bezeichnet. Die Bioverfügbarkeit hängt von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Form ab, in der der Nährstoff in der Nahrung vorhanden ist. Eine erhöhte Bioverfügbarkeit von zusätzlichen essentiellen Metallen ist günstig, da sie die Verwendung einer niedrigeren Konzentration des Zusatzstoffs in der Nahrung ermöglicht, um die Ernährungsbedürfnisse von Tieren zu erfüllen, während gleichzeitig die potentiellen schädlichen Wirkungen von hohen Anteilen der Spurenmetalle sowohl auf die Tiere als auch auf die Umwelt verringert werden.

[0003] Verschiedene kommerzielle Produkte stehen zur Verfügung, in denen Spurenelemente besser bioverfügbar sind als die entsprechende anorganische Quelle des Metalls. Die verbesserte Bioverfügbarkeit wird der Verbindung des Metalls mit einem organischen Molekül, das im allgemeinen als Ligand bekannt ist, zugeschrieben. Diese Verbindung oder Bindung modifiziert die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Metalls, was zu erhöhter Löslichkeit, verbesserter Stabilität im Darm, verbesserter Absorption in den Kreislauf und erhöhter Stoffwechselverwertung führt.

[0004] Der gemeinsame Anmelder der vorliegenden Anmeldung hat in der Vergangenheit Metallkomplexe von Aminosäuren als besser bioverfügbare Quelle der essentiellen Elemente synthetisiert und patentiert. Das folgende sind Beispiele dieser Patente: die US-Patente 3 941 818; 3 950 372; 4 021 569; 4 039 681; und 4 067 994 offenbaren 1:1-Komplexe von Alpha-Aminosäuren, vorzugsweise DL-Methionin mit den Übergangsmetallen Zink, Chrom, Mangan und Eisen. Die Bildung von ähnlichen Komplexen mit L-Methionin ist im US-Patent 5 278 329 offenbart. Die US-Patente 4 900 561 und 4 948 594 offenbaren Kupferkomplexe von Alpha-Aminosäuren, die endständige Aminogruppen enthalten. Komplexe von Kupfer, Mangan, Zink und Eisen mit aliphatischen Alphahydroxy[]carbonsäuren sind in den US-Patenten 4 956 188 und 5 583 243 offenbart. Die US-Patente 4 670 269 und 4 678 854 offenbaren Komplexe von Kobalt mit Polyhydroxy[]carbonsäure wie z.B. Glucoheptansäure. Komplexe der Aminosäure L-Lysin mit Spurenelementen sind im US-Patent 5 061 815 offenbart. Die Wirksamkeit der in diesen Patenten offenbarten Verbindungen wurde aus Daten demonstriert, die in diesen Patenten selbst und in zahlreichen wissenschaftlichen Veröffentlichungen und technischen Berichten bereitgestellt sind.

[0005] Die obigen Patente beschreiben die Verwendung von reinen synthetischen oder natürlichen Amino- oder Hydroxy[]säuren. Im US-Patent 5 698 724 offenbarte der Anmelder der vorliegenden Anmeldung die Synthese von Komplexen von essentiellen Elementen mit natürlichen Aminosäuren, die durch die Hydrolyse von Proteinen im allgemeinen erhalten werden. Seit dieses Patent ausgegeben wurde, haben eine große Anzahl von Feldstudien demonstriert, daß Spurenelemente von diesen Komplexen besser bioverfügbar sind als solche Metalle von anorganischen Quellen. Die im US-Patent 5 698 724 offenbarte Technik hat für die Massenproduktion von verschiedenen Metall-Aminosäure-Komplexen aus einer Vielzahl von leicht erhältlichen Proteinen gut funktioniert. 1998 genehmigte jedoch die Europäische Union die Verwendung einer Gruppe von Spurenelementchelaten von Aminosäuren als Futterzusatzstoffe, aber nur unter bestimmten Bedingungen. Die genehmigten Zusatzstoffe umfassen Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Zinkchelate von Aminosäuren. Die Quelle der bei der Herstellung dieser Chelate verwendeten Aminosäuren ist auf hydrolysiertes Sojaprotein eingeschränkt.

[0006] Viele technischen Schwierigkeiten wurden beim Anwenden der im US-Patent 5 698 724 offenbarten Technik für die Herstellung der Spurenelementchelate von Aminosäuren aus üblicherweise kommerziell erhältlichen Quellen von Sojaprotein angetroffen. Diese technischen Schwierigkeiten erforderten spezialisierte Bedingungen für ein auf Sojaprotein basierendes Produkt, das speziell auf den europäischen Markt abgezielt ist.

[0007] Sojaprotein ist in einer Anzahl von Klassen erhältlich, die verschiedene Konzentrationen an Protein enthalten. Sojaproteinkonzentrat ist ein kommerziell erhältliches Produkt, das durch Entfernen des meisten von Öl, Asche und Faser erhalten wird. Das meiste des Sojakohlenhydrats bleibt im Konzentrat. Typischerweise enthält Sojaproteinkonzentrat etwa 65% Protein, etwa 25% Kohlenhydrate und der Rest ist Öl, Asche und Faser. Sojaproteinisolat ist eine weitere leicht kommerziell erhältliche Klasse von Sojaprotein, die durch Entfernen des meisten an Kohlenhydraten, Faser und Fett aus Soja erhalten wird. Typischerweise enthält Sojaproteinisolat etwa 90% Protein, weniger als 5% Kohlenhydrat und der Rest ist Öl, Asche und Faser. Der Unterschied zwischen diesen zwei Klassen von Sojaprotein ist die höhere Konzentration an Protein im Isolat und die höhere Konzentration an Kohlenhydraten im Konzentrat. Die physikalischen Eigenschaften dieser zwei Formen sind signifikant unterschiedlich und diese Unterschiede wirken sich auf die Eignung des Produkts zur Verwendung als Quelle von Aminosäuren bei der Herstellung von Spurenelementmetall-Komplexen aus.

[0008] Die Anwesenheit von hohen Konzentrationen an Kohlenhydraten im Sojaproteinkonzentrat führte beispielsweise zur Bildung eines viskosen Rückstands und eines schweren Niederschlags während der Säurehydrolyse. Dies verkomplizierte die effiziente Bildung der Metall-Aminosäure-Komplexe und die gleichmäßige Verteilung der nach der Bildung der Komplexe gebildeten Flüssigkeit auf dem Träger zum Trocknen. Außerdem begrenzte der relativ niedrige Proteingehalt des "Konzentrats" die Menge an Metall-Aminosäure-Chelaten, die in das Endprodukt integriert werden konnten.

[0009] Das Sojaproteinisolat hat auch einige spezielle Prozeßanliegen. Es weist eine relativ hohe Konzentration an Protein und niedrige Konzentration an Kohlenhydraten auf, die es zu einer potentiell annehmbaren Proteinquelle für die Herstellung der Metall-Aminosäure-Chelate macht, dieses Produkt weist jedoch eine relativ niedrige Schüttdichte und Benetzbarkeit auf, die technische Schwierigkeiten beim Mischen des voluminösen Pulvers mit einem relativ kleinen Volumen an Säure, die zur Hydrolyse erforderlich ist, darstellt. Es ist daher zu sehen, daß ein fortbestehender Bedarf für Prozeßverbesserungen besteht, um sowohl Sojaproteinkonzentrat als auch Sojaisolat in dem Prozeß der Herstellung von Spurenelement/Aminosäure-Chelaten brauchbar zu machen.

[0010] Folglich ist die Hauptaufgabe dieser Erfindung die Bereitstellung eines praktischen Verfahrens zum Verarbeiten der Sojaproteinquelle und zum effizienten Hydrolysieren einer solchen Quelle, um Aminosäuren zu erhalten, um Spurenelement/Chelate zu bilden, die die Spezifikationen der Länder der Europäischen Union erfüllen.

[0011] Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens zum Steuern des Herstellungsprozesses, um die Menge an hergestellten Metall-Aminosäure-Komplexen zu maximieren.

[0012] Eine noch weitere spezielle Aufgabe dieser Erfindung ist die Bereitstellung eines sicheren und einfachen Verfahrens für die Herstellung von Kupfer-Aminosäure-Komplexen nach Proteinhydrolyse mit Schwefelsäure.

[0013] Wenn man sich als nächstes Eisen zuwendet, war die Massenproduktion von Eisen-Aminosäure-Komplexen aus Eisenoxid mit kommerzieller Qualität gemäß den Lehren von US 5 698 724 aufgrund der rauen Bedingungen, die zum Auflösen des Eisenoxids erforderlich sind, nicht praktisch. Außerdem konnten Aminosäurekomplexe von Fe(II) nicht unter Verwendung der in US 5 698 724 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Es ist erforderlich, ein neues Verfahren für die Herstellung von Eisen-, insbesondere Fe(II)-, Aminosäure-Komplexen aus hydrolysiertem Sojaprotein sowie anderen Proteinquellen zu entwickeln.

[0014] Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung ist die Bereitstellung eines praktischen Verfahrens für die Herstellung von Eisen-, insbesondere Eisen(II)-, Komplexen von Aminosäuren, die durch Salzsäurehydrolyse von Proteinen, einschließlich Sojaprotein, erhalten werden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0015] Ein praktisches Verfahren für die effiziente Hydrolyse von kommerziell erhältlichen Quellen von Sojaprotein und die anschließende Bildung von Metall-Aminosäure-Komplexen wird beschrieben. Das Verfahren beinhaltet die Verwendung eines Gemisches der zwei üblichen Klassen von Sojaprotein, um ein Gemisch bereitzustellen, das die erforderliche Konzentration an Protein enthält und die optimale physikalische Eigenschaft aufweist. Das Gemisch wird zu einer heißen, gut gerührten Säurelösung zugegeben. Nachdem die Feststoffe mit der Säure vermischt sind, wird die Lösung auf Temperaturen zwischen 100 und 150°C für 1-12 Stunden

erhitzt, bis das Protein vollständig zu einzelnen Aminosäuren hydrolysiert ist.

[0016] Um den Herstellungsprozeß zu optimieren und die Konzentration der Metall-Aminosäure-Komplexe im Produkt zu maximieren, muß die Menge an zur Hydrolyse verwendeter Säure gesteuert werden. Die Aminosäurezusammensetzung des Proteins wird vor der Hydrolyse bestimmt und die Gesamtzahl an Molen aller in der Proteinquelle vorhandenen Aminosäuren wird berechnet. Die Menge an Metall, die erforderlich ist, um die gewünschten Metall-Aminosäure-Komplexe zu bilden, wird berechnet und die äquivalente Menge an Säure, um das Metall zu solubilisieren, wird bestimmt. Diese Erfindung macht die Notwendigkeit für die Verwendung einer Base zum Neutralisieren von überschüssiger Säure und zum Einstellen der Lösung auf den für die optimale Bildung der Metallkomplexe erforderlichen pH-Wert zunichte.

[0017] Gemäß dieser Erfindung wird ein Verfahren für die Herstellung von Kupfer-Aminosäure-Komplexen nach Hydrolyse von Sojaprotein mit Schwefelsäure beschrieben. Schwefelsäure 6–8 N wird zur Hydrolyse verwendet. Das Gemisch von Säure und Protein wird auf 100–150°C für 1–12 Stunden erhitzt. Kupferoxid wird zur Säurehydrolyselösung zugegeben, um die Kupfer-Aminosäure-Komplexe zu bilden.

[0018] Ein einfaches Verfahren für die Herstellung von Eisen(II)-Aminosäure-Komplexen aus dem Produkt der Salzsäurehydrolyse von Sojaprotein wird beschrieben. Sojaprotein wird mit Salzsäure hydrolysiert, wie vorstehend beschrieben. Das Hydrolyseprodukt wird dann mit Kalziumhydroxid behandelt, um die Kalzium-Aminosäure-Komplexe zu bilden. Eisen-(II)-Sulfat wird zugegeben. Kalziumsulfat wird gebildet und ausgefällt. Der Eisen-(II)-Aminosäure-Komplex wird gebildet und bleibt in Lösung. Das Produkt wird auf einem Träger getrocknet.

Ausführliche Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels

[0019] Zwei Klassen von Sojaprotein sind mit angemessenen Kosten leicht kommerziell erhältlich. Diese sind Sojaproteinkonzentrat und Sojaproteinisolat. Sojaproteinkonzentrat ist frei fließend und läßt sich gut mit Wasser vermischen. Wie vorher erwähnt, führte die Anwesenheit von hohen Konzentrationen an Kohlenhydraten im Sojaproteinkonzentrat zur Bildung eines viskosen, schweren Rückstands während der Hydrolyse. Die Anwesenheit des schweren Rückstands verkomplizierte die effiziente Bildung der Metall-Aminosäure-Komplexe und die gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit, die nach der Bildung der Komplexe gebildet wurde, auf dem Träger zum Trocknen. Auch wie vorher erwähnt, weist Sojaproteinisolat eine relativ niedrige Schüttdichte und Benetzbarkeit auf. Dieses Produkt ließ sich nicht gut vermischen, wenn es zur Säurelösung zugegeben wurde, und machte die Hydrolyse ineffizient. Um die mit der Verwendung eines dieser Sojaaminosäure-Quellenprodukte verbundenen Schwierigkeiten zu beseitigen, stellten wir fest, daß ein Gemisch der zwei Produkte die unerwünschten Eigenschaften von jedem minimiert. Ein bevorzugtes Gemisch, das aus 80% Sojaproteinisolat und 20% Sojaproteinkonzentrat besteht, enthält Protein in einer ausreichend hohen Konzentration und Kohlenhydrate in einer ausreichend niedrigen Konzentration, um es für die Herstellung von Metall-Aminosäure-Komplexen geeignet zu machen. Im allgemeinen kann das Gemisch 50% bis 80% Sojaisolat und 20% bis 50% Sojakonzentrat sein. Vorzugsweise sollte die Menge an Konzentrat im allgemeinen 50% nicht übersteigen oder Prozeßprobleme können auftreten.

[0020] Anstrengungen zum Mischen des Gemisches der Sojaproteinquellen mit der Säurelösung unter Verwendung derselben Verfahren, die bei anderen Proteinquellen verwendet werden, waren erfolglos. Die Zugabe des Gemisches zur Säurelösung bei Raumtemperatur führte dazu, daß das Sojaprotein eine schwere gelatinöse Masse bildete, die bei Erhitzen nicht in Lösung ging. Die Zugabe der Sojaproteinquelle zu einer heftig gerührten Säurelösung bei Raumtemperatur führte zur Bildung einer schweren gelatinösen Masse, die dem Rühren widerstand und bei Erhitzen nicht leicht löslich war. Nur wenn die Säurelösung auf Temperaturen oberhalb 70°C erhitzt wurde und das Sojaprotein langsam unter heftigem Rühren zugegeben wurde, verteilten sich die Feststoffe gleichmäßig in der Säurelösung. Fortgesetztes Erhitzen führte zum Auflösen der meisten Feststoffe und zur vollständigen Hydrolyse des Proteins zu den gewünschten Aminosäuren. Das Produkt enthielt nur eine kleine Menge an suspendierten Feststoffen (10–12% des Gewichts an verwendetem Sojaprotein). Die hier erwähnte Säurelösung wird für die Bildung des Metall-Aminosäure-Komplexes verwendet, wie in den hier in später beschriebenen Beispielen beschrieben.

[0021] Die relativ hohen Kosten der Sojaproteinprodukte und die strengen Spezifikationen für Produkte, die zur Verwendung in den Ländern der Europäischen Union genehmigt wurden, erfordern, daß der Herstellungsprozeß sorgfältig gesteuert und betrieben wird, um diese Produkte kommerziell brauchbar zu machen. Um die Konzentration an Metallaminosäuren in diesen Produkten zu maximieren, muß die Menge an Säure, die zur Hydrolyse erforderlich ist, genau untersucht werden. Die Menge an Säure muß gerade genug sein, um die Pro-

teinquelle wirksam zu hydrolysieren und dann die erforderliche Menge an Metallsalz zur Reaktion mit den aus der Proteinhydrolyse erzeugten Aminosäuren zu bilden. Wenn die verwendete Menge an Säure die Menge übersteigt, die zum Bilden der Metallkomplexe erforderlich ist, muß der pH-Wert des Reaktionsgemisches mit einer geeigneten Base auf einen Bereich eingestellt werden, der für eine optimale Stabilität der Metall-Aminosäure-Komplexe erforderlich ist. Dies führt zum Verringern der maximalen Konzentration der Metall-Aminosäure-Komplexe, die im Endprodukt aufgenommen werden können. In dieser Hinsicht ist daher die Verwendung der korrekten Menge an Säure für das Maximieren der Menge der Komplexe in dem Produkt wichtig.

[0022] In vorherigen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die maximale Hydrolyse von Protein beobachtet wird, wenn das Volumen der Säure mindestens zweimal das Gewicht des Proteins ist (siehe US-Patent Nr. 5 698 724). Außerdem legt das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches nach der Bildung des Komplexes das minimale Gewicht eines Trägers fest, der zum wirksamen Trocknen des Produkts zugegeben werden kann. Diese zwei Faktoren zusammengenommen erklären die Bedeutung der Steuerung der verwendeten Menge an Säure, um die Konzentration der Metall-Aminosäure im Endprodukt zu maximieren. Um den Herstellungsprozeß zu optimieren und die Konzentration der Metall-Aminosäure-Komplexe in dem Produkt zu maximieren, muß die zur Hydrolyse verwendete Menge an Säure sehr sorgfältig berechnet werden. Die Aminosäurezusammensetzung des Proteins wird vor der Hydrolyse bestimmt und die Gesamtzahl an Molen aller in einem Einheitsgewicht der Proteinquelle vorhandenen Aminosäuren wird berechnet. Die Menge an Metall, die erforderlich ist, um die gewünschten Metall-Aminosäure-Komplexe zu bilden, wird berechnet. Die erforderliche Anzahl von Molen des Metalls hängt von der Anzahl von Molen von Aminosäuren, die im Protein vorliegen, und von der Art des erwünschten Komplexes ab. Um die 1:1-Metall-Aminosäure-Komplexe zu bilden, ist die erforderliche Anzahl von Molen der Metallquelle gleich der Anzahl von Molen von vorhandenen Aminosäuren. Um die 1:2-Metall-Aminosäure-Komplexe zu bilden, ist die Anzahl von Molen der Metallquelle gleich $\frac{1}{2}$ der Anzahl von Molen der vorhandenen Aminosäuren. Um die Konzentration des Komplexes in dem Produkt zu maximieren, sollte die Menge an Säure, die zum Hydrolysieren des Proteins verwendet wird, gleich der Menge sein, die zur Reaktion mit dem Metall erforderlich ist, und das Volumen der verwendeten Säure sollte gleich zweimal dem Gewicht des Proteins sein oder dieses übersteigen. Die gewünschte Menge an Säure wird in der optimalen Konzentration zur Hydrolyse von Protein hergestellt. Dies wird als 6N für Salzsäure und 6–8N für Schwefelsäure festgestellt. Die Verwendung der exakten stöchiometrischen Menge an Säure, die zum Auflösen des Metalls erforderlich ist, macht die Notwendigkeit für die Verwendung einer Base wie z.B. Natriumhydroxid zum Neutralisieren von überschüssiger Säure und zum Einstellen der Lösung auf den für die optimale Bildung der Metallkomplexe erforderlichen pH-Wert zunichte, wie im US-Patent Nr. 5 698 724 beschrieben.

[0023] Nachdem das Sojaisolat/Konzentrat-Gemisch zu einzelnen Aminosäureanteilen säurehydrolysiert wurde, ist es bereit zur Verwendung bei der Bildung der Komplexe oder Liganden mit Quellen von Spurenelementen wie z.B. löslichen Salzen von Kupfer, Eisen, Mangan und Zink. Von diesem Punkt an kann der Prozeß unserer früheren Patente verwendet werden. Im allgemeinen wird das lösliche Spurenelement unter gewissem Erhitzen und Mischen, bis es sich auflöst, zugegeben. Häufig wird es bis auf etwa 100°C für eine Stunde erhitzt und dann abgekühlt. Anschließend kann das Gemisch, falls erwünscht, zu einem Träger zugegeben werden, um ein homogenes Produkt herzustellen.

[0024] Geeignete lösliche Quellen der gewünschten Spurenelemente können Oxide und anorganische Sulfosalze der jeweiligen Metalle umfassen. Man kann beispielsweise Zinkoxid, Kupferoxid etc. oder lösliche Salze wie z.B. Eisen-(II)-Sulfat, Mangansulfat usw. verwenden. Die Herstellung von Kupfer-Aminosäure-Komplexen aus Aminosäuren, die durch Proteinhydrolyse hergestellt werden, stellt eine technische Herausforderung dar. Dies ist der Fall, ob die Proteinquelle Sojaprotein oder eine andere geeignete Proteinquelle ist. Obwohl mehrere Mineralsäuren für die Proteinhydrolyse verwendet werden können, ist es im allgemeinen anerkannt, daß Salzsäure die Säure der Wahl zum Maximieren der Erzeugung der Metall-Aminosäure-Komplexe ist. Die Zugabe einer starken oxidierenden Substanz wie z.B. Kupferoxid, wie im US-Patent Nr. 5 698 724 beschrieben, zu dem Gemisch von hydrolysiertem Protein, das Salzsäure enthält, beinhaltet jedoch ein signifikantes Risiko und muß sehr sorgfältig durchgeführt werden. Kupferoxid ist in der Lage, Salzsäure zu oxidieren, so daß Chlorgas mit der begleitenden Bildung von Kupfermetall geliefert wird. Dies verringert nicht nur die Qualität des Produkts, sondern stellt auch eine Umweltgefahr dar. Die Verwendung von Schwefelsäure zur Proteinhydrolyse ist im US-Patent Nr. 4 874 893 beschrieben. Hohe Konzentrationen der Säure (12N Schwefelsäure) waren jedoch für eine effiziente Hydrolyse erforderlich. Dies wurde der Tatsache zugeschrieben, daß Schwefelsäure zwei Protonendissoziationskonstanten aufweist. Die zweite Dissoziationskonstante ist als zu niedrig, um an der Proteinhydrolyse teilzunehmen, angegeben. Da eine maximale Metall-Aminosäure-Komplexbildung erfordert, daß die Konzentration der verwendeten Säure zwischen 6N und 8N liegt, wurde die Verwendung von Schwefelsäure in der Vergangenheit nicht untersucht.

[0025] Diese Erfindung beschreibt die erfolgreiche Hydrolyse von Protein unter Verwendung von niedrigeren Konzentrationen von Säure, um die Konzentration des Kupfer-Aminosäure-Komplexes im Endprodukt zu maximieren. Schwefelsäure in Konzentrationen von 6N bis 8N wurde für die effiziente Hydrolyse von Protein, einschließlich Sojaprotein, verwendet. Die vollständige Hydrolyse wurde nach Erhitzen des Säureproteingemisches auf 100–140°C für 1–12 Stunden beobachtet. Die Zugabe von Kupferoxid zur Schwefelsäurelösung von Aminosäuren führte zur gleichmäßigen Auflösung des Oxids und zur Bildung von Kupfer-Aminosäure-Komplex.

[0026] Die Massenproduktion von Eisen-Aminosäure-Komplexen aus Eisenoxid gemäß dem US-Patent Nr. 5 698 724 war nicht praktisch. Kommerziell erhältliches Eisenoxid erforderte rauhe Bedingungen zum Auflösen in der nach der Proteinhydrolyse erhaltenen Säurelösung. Außerdem konnten keine Aminosäurekomplexe von Eisen(II) unter Verwendung der im US-Patent Nr. 5 698 724 beschriebenen Verfahren erhalten werden. In dieser Erfindung beschreiben wir ein Verfahren für die Herstellung von Eisen-Aminosäure-Komplexen aus Eisen(II)- oder Eisen(III)-Sulfat und Proteinhydrolysaten. Sojaprotein wird unter Verwendung von 6N Salzsäure hydrolysiert, wie in der vorliegenden Erfindung beschrieben. Kalziumhydroxid wird in einer ausreichenden Menge zugegeben, um die Säure zu neutralisieren und den Kalzium-Aminosäure-Komplex zu bilden. Zu diesem Gemisch wird eine äquivalente Menge des Eisen(III)- oder Eisen(II)-Sulfats unter heftigem Rühren zugegeben. Eine Austauschreaktion findet zwischen den Chloridionen in Lösung und den Sulfationen von dem Eisensalz statt, was zur Ausfällung von Kalziumsulfat und zur Bildung der Eisen-Aminosäure-Komplexe führt. Das ausgefällte Kalziumsulfat wird durch Filtration entfernt und das Filtrat wird über dem geeigneten Träger getrocknet.

[0027] Geeignete Spurenelement-Aminosäure-Träger sind gut bekannt und in unseren früheren Patenten geeignet beschrieben, und somit muß hier keine ausführliche Beschreibung gegeben werden. Ein solches Beispiel, wie in den Beispielen demonstriert, ist Federmehlprotein.

[0028] Die folgenden Beispiele werden geboten, um die Erfindung zu erläutern, aber nicht zu begrenzen. Es ist selbstverständlich, daß gewisse Modifikationen vorgenommen werden können und die Vorteile der Erfindung dennoch erzielt werden können.

Beispiel 1

Hydrolyse von Sojaproteinkonzentrat mit 6N Salzsäure

[0029] In einen 3-Hals-Rundkolben von 1 l, der mit einem Rückflußkühler, einem Zugabetrichter und einem Thermometer ausgestattet war, wurden 200 ml 6N Salzsäure zugegeben. Die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer heftig gerührt. 100 g Sojaproteinkonzentrat wurden langsam unter heftigem Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf 100°C erhitzt und für 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Mehrheit der Feststoffe verschwand nach einer Stunde Erhitzen unter Bildung eines dunklen, dicken Rückstands. Das Gemisch wurde gekühlt und durch einen gewogenen Filtertiegel filtriert. Der Filter wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, wobei die Waschungen in dem gleichen Filterkolben gesammelt wurden. Der Filter wurde getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Filtrats wurde bestimmt und der Aminosäure- und Proteingehalt des Filtrats wurden bestimmt. Der Rückstand wog 24,916 g, was sich auf 24,92% des zugegebenen Proteins belief. Das Filtrat wog 338,680 g. Das Filtrat enthielt 0,7087% Protein und 12,945% Aminosäuren. Dies entspricht 2,40% Protein und 43,84% Aminosäuren des ursprünglichen Gewichts des verwendeten Sojaproteinkonzentrats.

Beispiel 2

Herstellung von Zink-Aminosäure-Komplex aus mit Salzsäure hydrolysiertem

Sojaproteinkonzentrat

[0030] In einen 3-Hals-Rundkolben von 1 l, der mit einem Rückflußkühler, einem Zugabetrichter und einem Thermometer ausgestattet war, wurden 200 ml 6N Salzsäure zugegeben. Die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer heftig gerührt. 100 g Sojaproteinkonzentrat wurden langsam unter heftigem Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf 100°C erhitzt und für 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Mehrheit der Feststoffe verschwand nach 1 Stunde Erhitzen unter Bildung eines dunklen, dicken Rückstands. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf fast 50°C gekühlt. 38,672 g Zinkoxid wurden langsam unter fortgesetztem Rühren zugegeben. Nachdem das gesamte Zinkoxid gelöst war, wurde das Re-

aktionsgemisch langsam auf 100°C erhitzt und 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert des Gemisches betrug 2,137. 20 g 50%iges Natriumhydroxid wurden langsam zugegeben. Der pH-Wert der Lösung betrug 3,086. Das Gemisch wurde zu 150 g eines Trägergemisches unter heftigem Mischen zugegeben, um ein homogenes, feuchtes Produkt zu ergeben. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei 80°C getrocknet.

Zinkgehalt = 8,953%, Zink-Aminosäure-Komplex = 6,998%, % gebunden = 78,16%.

[0031] Die verwendete Menge an Säure war das Minimum, das verwendet werden kann. Die zugegebene Menge an Zinkoxid ist das Maximum, das auf der Basis der Proteinkonzentration im Sojaproteinkonzentrat verwendet werden konnte. Die theoretische Ausbeute an Zink ist 9%. Die Zinkwiedergewinnung war 99,48%. Die niedrige Ausbeute an Zink-Aminosäure-Komplex ist das Ergebnis des niedrigen Aminosäuregehalts und der niedrigen Hydrolyseeffizienz aufgrund der Anwesenheit von abgebautem Kohlenhydrat.

Beispiel 3

Hydrolyse von Sojaproteinisolat mit 6N Salzsäure

[0032] In einen 3-Hals-Rundkolben von 1 l, der mit einem Rückflußkühler, einem Zugabetrichter und einem Thermometer ausgestattet war, wurden 200 ml 6N Salzsäure zugegeben. Die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer heftig gerührt. 100 g Sojaproteinisolat wurden langsam unter heftigem Rühren zugegeben. Das Sojaproteinisolat ließ sich nicht mit der Säure vermischen und bildete eine schwere, gelatinöse Masse, die das Rühren des Gemisches verhinderte. Das Gemisch wurde unter Rückfluß langsam auf 100°C erhitzt. Das Sojaprotein ging nicht in Lösung und verursachte Pumpen, das sich daraus ergab, daß die Feststoffe an der Innenseite des Kolbens anhafteten.

Beispiel 4

Hydrolyse von Sojaproteinisolat mit 6N Salzsäure

[0033] In einen 3-Hals-Rundkolben von 1 l, der mit einem Rückflußkühler, einem Zugabetrichter und einem Thermometer ausgestattet war, wurden 213 ml 6N Salzsäure zugegeben. Die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer heftig gerührt und auf 70–80°C erhitzt. 100,045 g Sojaproteinisolat wurden langsam unter heftigem Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf 100°C erhitzt und für 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Mehrheit der Feststoffe verschwand nach 1 Stunde Erhitzen unter Bildung eines dunklen Rückstands. Das Gemisch wurde gekühlt und durch einen gewogenen Filtertiegel filtriert. Der Filter wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und die Waschungen wurden in dem gleichen Filterkolben gesammelt. Der Filter wurde getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Filtrats wurde bestimmt und der Aminosäure- und Proteingehalt des Filtrats wurden bestimmt. Der Rückstand wog 10,216 g, was sich auf 10,22% des zugegebenen Proteins belief. Das Filtrat wog 425,686 g. Das Filtrat enthielt 0,7371 % Protein und 16,794% Aminosäuren. Dies entspricht 3,14% Protein und 71,49% Aminosäuren des ursprünglichen Gewichts des verwendeten Sojaproteinisolats.

Beispiel 5

Herstellung von Zink-Aminosäure-Komplex aus mit Salzsäure hydrolysiertem

Sojaproteinisolat

[0034] In einen 3-Hals-Rundkolben von 1 l, der mit einem Rückflußkühler, einem Zugabetrichter und einem Thermometer ausgestattet war, wurden 213 ml 6N Salzsäure zugegeben. Die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer heftig gerührt und auf 70–80°C erhitzt. 100 g Sojaproteinisolat wurden langsam unter heftigem Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf 100°C erhitzt und für 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Mehrheit der Feststoffe verschwand nach 1 Stunde Erhitzen unter Bildung eines dunklen Rückstands. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf fast 50°C abgekühlt. 52,216 g Zinkoxid wurden langsam unter fortgesetztem Rühren zugegeben. Nachdem das gesamte Zinkoxid gelöst war, wurde das Reaktionsgemisch langsam auf 100°C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Gemisch wurde zu 152,230 g eines Trägergemisches unter heftigem Vermischen zugegeben, um ein homogenes, feuchtes Produkt zu ergeben. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei 80°C getrocknet.

Zinkgehalt = 10,16%, Zink-Aminosäure-Komplex = 9,39%, % gebunden = 92,39%.

Beispiel 6

Hydrolyse eines Gemisches von Sojaproteinisolat und Sojaproteinkonzentrat mit 6N Salzsäure

[0035] In einen 3-Hals-Rundkolben von 1 l, der mit einem Rückflußkühler, einem Zugabetrichter und einem Thermometer ausgestattet war, wurden 213 ml 6N Salzsäure zugegeben. Die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer heftig gerührt und auf 70–80°C erhitzt. Ein Gemisch, das aus 80 g Sojaproteinisolat und 20 g Sojaproteinkonzentrat bestand, wurde langsam unter heftigem Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf 100°C erhitzt und für 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Mehrheit der Feststoffe verschwand nach 1 Stunde Erhitzen unter Bildung eines dunklen Rückstands. Das Gemisch wurde gekühlt und durch einen gewogenen Filtertiegel filtriert. Der Filter wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und die Waschungen wurden in dem gleichen Filterkolben gesammelt. Der Filter wurde getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Filtrats wurde bestimmt und der Aminosäure- und Proteingehalt des Filtrats wurden bestimmt. Der Rückstand wog 10,882 g, was sich auf 10,89% des zugegebenen Proteins belief. Das Filtrat wog 382,574 g. Das Filtrat enthielt 0,7151 % Protein und 17,028% Aminosäuren. Dies entspricht 2,74% Protein und 65,18% Aminosäuren des ursprünglichen Gewichts des verwendeten Sojaproteingemisches.

Beispiel

Herstellung von Zink-Aminosäure-Komplex aus einem mit Salzsäure hydrolysierten Gemisch von Sojaproteinisolat und Sojaproteinkonzentrat

[0036] In einen 3-Hals-Rundkolben von 1 l, der mit einem Rückflußkühler, einem Zugabetrichter und einem Thermometer ausgestattet war, wurden 213 ml 6N Salzsäure zugegeben. Die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer heftig gerührt und auf 70–80°C erhitzt. Ein Gemisch, das aus 80 g Sojaproteinisolat und 20 g Sojaproteinkonzentrat bestand, wurde langsam unter heftigem Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf 100°C erhitzt und für 12 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Mehrheit der Feststoffe verschwand nach 1 Stunde Erhitzen unter Bildung eines dunklen Rückstands. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf fast 50°C abgekühlt. 49,512 g Zinkoxid wurden langsam unter fortgesetztem Rühren zugegeben. Nachdem das gesamte Zinkoxid gelöst war, wurde das Reaktionsgemisch langsam auf 100°C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Gemisch wurde zu 146,596 g eines Trägergemisches unter heftigem Vermischen zugegeben, um ein homogenes, feuchtes Produkt zu ergeben. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei 80°C getrocknet. Zinkgehalt = 11,19%, Zink-Aminosäure-Komplex = 9,756%, % gebunden = 87,19%.

Beispiel 8

Berechnung der optimalen Menge an Säure und Metall, um die Menge an gebildetem Metall-Aminosäure-Komplex zu maximieren, Proteinhydrolyse

[0037] Federmehl wurde als Proteinquelle in diesem Beispiel verwendet. Eine Probe des Produkts wurde einer Gesamtaminosäureanalyse unterzogen und die Ergebnisse sind in den mit "Proteinquelle" beschrifteten Spalten in Tabelle 1 angegeben. In der ersten Spalte sind unter "Proteinquelle" die Konzentrationen von Aminosäuren in "g/100 g" Protein aufgelistet. Die berechnete Konzentration in "mMol/100 g" ist in der zweiten Spalte für jede der Aminosäuren angegeben. Die Gesamtkonzentration an Aminosäuren in dem Protein in g/100 g und mMol/100 g sind an der Unterseite der jeweiligen Spalte angegeben. Auf der Basis von ausgedehnten Untersuchungen erhalten wir typischerweise 90% Wiedergewinnung der Aminosäuren in dem Protein nach Säurehydrolyse. Da festgestellt wurde, daß das Protein 667,14 mMol Aminosäuren pro 100 g Protein enthält, reicht die Menge an nach der Hydrolyse wiedergewonnenen Aminosäuren aus, um mit 600 mMol Zink zu reagieren, um Aminosäure-Komplexe zu bilden. Die Menge an Säure, die erforderlich ist, um das Metall aufzulösen, wäre 1200 mMol. Daher wurde das Protein Hydrolyse mit 6N Salzsäure (1,2 Mol Säure/100 g Protein) für 1 Stunde bei 140°C unterzogen. Eine Probe der Aminosäurelösung wurde einer Analyse unterzogen und die Ergebnisse sind in den mit "Säurehydrolysat" beschrifteten Spalten angegeben. In der ersten Spalte unter "Säurehydrolysat" ist die Konzentration an Aminosäuren in "g/100 g" der Lösung angegeben. Die berechnete Konzentration in "mMol/100 g" ist in der zweiten Spalte angegeben. Da die exakte Menge an zur Säure zugegebenem Protein vor der Hydrolyse bekannt ist, wird die Konzentration an Aminosäuren in dem Säurehydrolysat, die als g/100 g und mMol/100 g des ursprünglichen Proteins ausgedrückt wird, berechnet und an der Unterseite der jeweiligen Spalte angegeben. Die % Hydrolyse wird aus der Konzentration der Aminosäure, die in der Proteinquelle vor der Hydrolyse zu finden ist, und der Konzentration an Aminosäuren, die in dem Säurehydrolysat zu finden sind, berechnet. In diesem Beispiel wurden in dem Säurehydrolysat 87,09% der Amino-

säuren, ausgedrückt als g/100 g des Proteins, wiedergewonnen. Wenn es als mMol/100 g Protein ausgedrückt wird, wurden 90,09% der Aminosäuren im Protein im Säurehydrolysat wiedergewonnen.

TABELLE 1

Aminosäure	Formelgewicht	Proteinquelle		Säurehydrolysat	
		g/100 g	mMol/100 g	g/100 g	mMol/100 g
Asparaginsäure	133,1	5,47	41,10	1,55	11,65
Threonin	119,12	3,76	31,56	0,99	8,31
Serin	105,09	10,04	95,54	2,75	26,17
Glutaminsäure	147,13	8,25	56,07	2,21	15,02
Prolin	115,13	9,68	84,08	2,32	20,15
Glycin	75,07	6,62	88,18	1,96	26,11
Alanin	89,09	2,99	33,56	1,17	13,13
Cystin	240,3	3,74	15,56		0,00
Valin	117,15	6,34	54,12	1,38	11,78
Methionin	149,21	0,38	2,55	0,38	2,55
Isoleucin	131,18	3,83	29,20	0,89	6,78
Leucin	131,18	6,62	50,47	1,74	13,26
Tyrosin	181,19	2,31	12,75	0,61	3,37
Phenylalanin	165,19	4,19	25,36	1,11	6,72
Histidin	155,16	0,65	4,19	0,17	1,10
Lysin	146,19	1,43	9,78	0,35	2,39
Arginin	174,2	5,76	33,07	1,43	8,21
Insgesamt		82,06	667,14	21,01	176,70
Eingestellter Aminosäuregehalt in dem Säurehydrolysat				71,46	601,01

Beispiel 9

Herstellung von Zink-Aminosäure-Komplexen aus dem Produkt der Salzsäurehydrolyse von Federmehlprotein

[0038] Eine Probe von Federmehlprotein, die in Beispiel 7 getestet wurde, wurde in einem großen Maßstab einer Hydrolyse mit 6N Salzsäure gemäß der in TABELLE 2 gezeigten Formel unterzogen. Die erforderliche Menge an 6N Salzsäure wurde unter heftigem Rühren auf 70°C erhitzt. Das Federmehlprotein wurde unter fortgesetztem Erhitzen und Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde auf 140°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde gekühlt und eine Probe der Flüssigkeit wurde entnommen. 320 g Probe wurden auf etwa 70°C erhitzt und Zinkoxid (50,890 g) wurde langsam unter fortgesetztem Rühren zugegeben. Nachdem das gesamte Zinkoxid zugegeben war, wurde das Gemisch 1 Stunde auf 100°C erhitzt. Die Flüssigkeit wurde zu 200 g Träger zugegeben und 24 Stunden bei 80°C getrocknet.

[0039] Eine Probe des getrockneten Produkts wurde analysiert und es wurde festgestellt, daß sie folgendes enthält:

- 1) Wasserextrahierbares Zink = 10,13%
- 2) Zink-Aminosäure-Komplex = 10,05%

3) Gesamte Aminosäuren = 27,62%

4) Prozent an Metall, das als Aminosäurekomplex vorhanden ist = 99,28%

TABELLE 2

Bestandteil	F.Gw.	Mol	Reinheit	Gw.	Feststoffe	Metall	% Metall
Proteinmehl		0,601		100,000	100,000		
Salzsäure (31,5%)	36,45	1,202	0,315	139,089	42,561		
Wasser				83,453			
Zinkoxid	81,39	0,601	0,961	50,890	39,293	39,293	10,24
Zwischensumme				373,432	181,854		
Trärgemisch				202,000	202,000		
Insgesamt				575,432	383,854		

Beispiel 10

Herstellung von Kupfer-Aminosäure-Komplex aus mit Schwefelsäure hydrolysiertem Sojaproteinisolat

[0040] In einen 3-Hals-Rundkolben von 1 l, der mit einem Rückflußkühler, einem Zugabetrichter und einem Thermometer ausgestattet war, wurden 229 ml 6N Schwefelsäure zugegeben, die durch Zugeben von 64 g konzentrierter Schwefelsäure (93%) zu 165 ml destilliertem Wasser hergestellt wurde. Die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetührer heftig gerührt und auf 70–80°C erhitzt. 100 g Sojaproteinisolat wurden langsam unter heftigem Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf 100°C erhitzt und 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Mehrheit der Feststoffe verschwand nach 1 Stunde Erhitzen unter Bildung eines dunklen Rückstands. Das Gemisch wurde unter fortgesetztem Rühren auf fast 50°C abgekühlt. 47,822 g Kupferoxid wurden langsam unter fortgesetztem Rühren zugegeben. Nachdem das gesamte Kupferoxid gelöst war, wurde das Reaktionsgemisch langsam auf ein sanftes Sieden erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Gemisch wurde zu 157,196 g eines Trärgemisches unter heftigem Vermischen zugegeben, um ein homogenes, feuchtes Produkt zu ergeben. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei 80°C getrocknet.

[0041] Die Probe wurde analysiert und es wurde festgestellt, daß sie folgendes enthält:

- 1) Wasserextrahierbares Kupfer = 9,063%
- 2) Kupfer-Aminosäure-Komplex = 8,97%
- 3) Prozent an als Kupfer-Aminosäure-Komplex vorliegendem Kupfer = 99,01

Beispiel 11

Herstellung von Eisen(II)-Aminosäure-Komplexen aus dem Produkt der Salzsäurehydrolyse von Federmehlprotein

[0042] Eine Probe von Federmehlprotein, die in Beispiel 7 getestet wurde, wurde einer Hydrolyse mit 6N Salzsäure gemäß der in TABELLE 3 gezeigten Formel unterzogen. Die erforderliche Menge an 6N Salzsäure wurde unter heftigem Rühren auf 70°C erhitzt. Das Federmehlprotein wurde unter fortgesetztem Erhitzen und Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde auf 140°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde gekühlt und eine Probe der Flüssigkeit wurde entnommen. 322 g Probe wurden auf etwa 70°C erhitzt und Kalziumhydroxid (44,978 g) wurde langsam unter fortgesetztem Rühren zugegeben. Nachdem das gesamte Kalziumhydroxid zugegeben war, wurde das Gemisch 1 Stunde auf 70°C erhitzt. Eisen(II)-Sulfat (167,090 g) wurde zugegeben und das Erhitzen wurde unter Rühren fortgesetzt. Ein schwerer Niederschlag bildete sich und setzte sich am Boden ab, sobald das Rühren gestoppt wurde. Das Gemisch wurde filtriert und der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und die Waschungen wurden zum ursprünglichen Filtrat zugegeben. Das Gesamtgewicht des Filtrats und der Waschungen betrug 509 g.

[0043] Eine Probe des flüssigen Filtrats wurde analysiert und es wurde festgestellt, daß sie 6,59% wasserextrahierbares Eisen(II) als Eisen-Aminosäure-Komplexe enthielt.

TABELLE 3

Bestandteil	F.Gw.	Mol	Reinheit	Gw.	Metall	% Metall
Proteinmehl		0,601		100,000		
Salzsäure (31,5%)	36,450	1,202	0,315	139,089		
Wasser				83,453		
Kalziumhydroxid	74,090	0,601	0,990	44,978		
Eisen(II)-Sulfat	278,020	0,601	1,000	167,090	33,564	6,278

Insgesamt				534,610		

Beispiel 12

Massenproduktion von Zink-Aminosäure-Komplexen aus dem Produkt der Salzsäurehydrolyse von Federmehlprotein

[0044] Eine Probe von Federmehlprotein, die in Beispiel 7 getestet wurde, wurde in einem großen Maßstab einer Hydrolyse mit 6N Salzsäure gemäß der in TABELLE 4 gezeigten Formel unterzogen. Die erforderliche Menge an 6N Salzsäure wurde unter heftigem Rühren auf 70°C erhitzt. Das Federmehlprotein wurde unter fortgesetztem Erhitzen und Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde auf 140°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde gekühlt und eine kleine Probe der Flüssigkeit wurde zur Analyse und Verwendung in der Herstellung der Beispiele 9 und 11 entnommen. Das Reaktionsgemisch wurde auf etwa 70°C erhitzt und Zinkoxid wurde langsam unter fortgesetztem Rühren zugegeben. Nachdem das gesamte Zinkoxid zugegeben war, wurde das Gemisch 1 Stunde auf 100°C erhitzt. Die Flüssigkeit wurde zum Träger im geeigneten Verhältnis, wie für einen optimalen Betrieb des Industrietrockners erforderlich, zugegeben. Das Produkt wurde auf 5% Feuchtigkeitsgehalt getrocknet.

[0045] Eine Probe des getrockneten Produkts wurde analysiert und es wurde festgestellt, daß sie folgendes enthält:

- 1) Wasserextrahierbares Zink = 10,27%
- 2) Zink-Aminosäure-Komplex = 9,65%
- 3) Gesamte Aminosäuren = 23,03%
- 4) Prozent an als Aminosäurekomplex vorliegendem Metall = 94,00%

TABELLE 4

Bestandteil	F.Gw.	Mol	Reinheit	Gw.	Feststoffe	Metall	% Metall
Proteinmehl		0,601		8646	8646		
Salzsäure (31,5%)	36,45	1,202	0,315	12026	3680		
Wasser				7215			
Zinkoxid	81,39	0,601	0,961	4400	3397	3397	10,50
Zwischensumme				32287	15723		
Trärgemisch				16629	16629		
				48916			
Insgesamt					32352		

Patentansprüche

1. Beim Verfahren zum Herstellen von Spurenelement/Aminosäure-Komplexen aus einer Sojaproteinquelle die Verbesserung, umfassend:
Verwenden eines Gemisches aus Sojaisolat und Sojakonzentrat als Sojaproteinquelle, wobei die Menge an Sojakonzentrat 50 Gewichts-% des Gemisches nicht übersteigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gemisch aus Sojaisolat und Sojakonzentrat 50 Gewichts-% bis 80 Gewichts-% Sojaisolat und 20 Gewichts-% bis 50 Gewichts-% Sojakonzentrat beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gemisch in Hydrolysesäure, die auf mindestens 70°C erhitzt wird, säurehydrolysiert wird, um einzelne Aminosäureanteile bereitzustellen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Gemisch langsam zu der erhitzten Säure unter gleichzeitigem Rühren zugegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Hydrolysieren zur Herstellung von einzelnen Aminosäureanteilen beim Erhitzen des Säure/Soja-Gemisches auf Temperaturen von 100°C bis 150°C für 1 bis 12 Stunden stattfindet.
6. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Hydrolysesäure etwa 6N Salzsäure ist.
7. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Hydrolysesäure 6N–8N Schwefelsäure ist.
8. Verfahren zur Herstellung von Spurenelement/Aminosäure-Komplexen aus Sojaprotein, umfassend:
Mischen von Sojaisolat und Sojakonzentrat, wobei die Menge an Sojakonzentrat 50 Gewichts-% des Gemisches nicht übersteigt; langsames Zugeben des Gemisches zu einer Hydrolysesäure, die auf mindestens 70°C erhitzt wird, unter Rühren; und anschließend Erhitzen des Hydrolysesäure/Soja-Gemisches auf Temperaturen zwischen 100°C und 150°C für 1 bis 12 Stunden, um das Protein zu einzelnen Aminosäureanteilen zu hydrolysieren; und anschließend Reagierenlassen der einzelnen Aminosäureanteile mit einer löslichen Spurenelementquelle, um Spurenelement/Aminosäure-Komplexe zu bilden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Spurenelement aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Kupfer, Eisen, Mangan und Zink besteht.
10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Hydrolysesäure aus der Gruppe von Salz- und Schwefelsäure ausgewählt ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Hydrolysesäure etwa 6N Salzsäure ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Hydrolysesäure Schwefelsäure ist, die 6N–8N ist.
13. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Spurenelement von Oxiden und anorganischen Säuresalzen des Spurenelements abgeleitet ist.
14. Spurenelement-Aminosäure-Komplex-Mineralergänzung, wobei die Aminosäurequelle von einem Gemisch von Sojaisolat und Sojakonzentrat abgeleitet ist, mit:
einem Spurenelement, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Kupfer, Eisen, Mangan und Zink besteht, in Kombination mit einem einzelnen Aminosäureanteil, der von einem Gemisch von Sojaisolat und Sojakonzentrat abgeleitet ist, wobei die Menge an Konzentrat 50 Gewichts-% nicht übersteigt; und einem geeigneten Träger für den Spurenelement/Aminosäure-Komplex.
15. Mineralergänzung nach Anspruch 14, wobei das Gemisch aus Sojaisolat und Sojakonzentrat 50 Gewichts-% bis 80 Gewichts-% Sojaisolat und 20 Gewichts-% bis 50 Gewichts-% Sojakonzentrat ausmacht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen