

Brevet N° **82003**
du **18 décembre 1979**
Titre délivré : **23 AVR. 1980**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

D. 50.888



Monsieur le Ministre
de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Industrielle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Monsieur Franz ROINER, Inselweg 7, 3013 BARSINGHAUSEN 9,
Allemagne Fédérale, représenté par Monsieur Jacques de Muyser
agissant en qualité de mandataire

dépose ce **dix-huit décembre 1900 soixante-dix-neuf**
à **15** heures, au Ministère de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Verfahren zum teilweisen oder vollständigen enzymatischen
Abbau eines niedermolekularen Stoffes".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
voir autre page

2. la délégation de pouvoir, datée de **HANNOVER** le **6 décembre 1979**
3. la description en langue **allemande** de l'invention en deux exemplaires ;
4. **//** planches de dessin, en deux exemplaires ;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le **18 décembre 1979**

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) **Brevet** déposée(s) en (7) **Allemagne Fédérale**
le **20 décembre 1978 (No. P 28 55 100.0-41)**

au nom du déposant
35, bd. Royal élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **//** mois.

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Economie Nationale
et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

18 décembre 1979

à **15** heures



Pr. le Ministre
de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes,
P. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu « représenté par » agissant en qualité de mandataire — (3) date du
dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) pays et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité
— (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

- 1.- Jürgen TUCHENHAGEN, Grüner Weg 3, VLOTHO-UFFELN, Allemagne
Fédérale
- 2.- Franz ROINER, Inselweg 7, 3013 BARSINGHAUSEN 9, Allemagne
Fédérale
- 3.- Josef GROSSERHODE, Mühlenweg 14, FRIELINGEN, Allemagne
Fédérale

Brevet N° **82003**
 du **18 décembre 1979**
 Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

D. 50.888



Monsieur le Ministre
 de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Monsieur Franz ROINER, Inselweg 7, 3013 BARSINGHAUSEN 9,
 Allemagne Fédérale, représenté par Monsieur Jacques de Muyser
 agissant en qualité de mandataire

dépose ce **dix-huit décembre 1900 soixante-dix-neuf**
 à **15** heures, au Ministère de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Verfahren zum teilweisen oder vollständigen enzymatischen
Abbau eines niedermolekularen Stoffes".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 voir autre page

2. la délégation de pouvoir, datée de **HANNOVER** le **6 décembre 1979**
 3. la description en langue **allemande** de l'invention en deux exemplaires ;
 4. **//** planches de dessin, en deux exemplaires ;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le **18 décembre 1979**

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) **Brevet** déposée(s) en (7) **Allemagne Fédérale**
 le **20 décembre 1978 (No. P 28 55 100.0-41)**

au nom de **du déposant**
 élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, bd. Royal

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **//** mois.

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Economie Nationale
 et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

18 décembre 1979

à **15** heures



Pr. le Ministre
 de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes,
 P. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu « représenté par » agissant en qualité de mandataire — (3) date du
 dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) pays et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité
 — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

A23C
 C12P

BEANSPRUCHUNG DER PRIORITÄT

der Patent/Gbty. - Anmeldung

In: DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Vom: 20. Dezember 1978



PATENTANMELDUNG

in

Luxemburg

Anmelder: Franz ROINER

Betr.: "Verfahren zum teilweisen oder vollständigen enzymatischen
Abbau eines niedermolekularen Stoffes".



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum teilweisen oder vollständigen enzymatischen Abbau eines niedermolekularen Stoffes, wie z.B. Lactose, in einem wässrigen polydispersen System aus niedermolekularen und hochmolekularen Stoffen, wie z.B. Milch, Sauermilch, saure Sahne, Buttermilch, Molke, Permeat u.dgl. oder Mischungen derselben.

Ein polydisperses System mit Wasser als durchgehender Phase und darin verteilten, mit mehr oder minder hohen Anteilen an hochmolekularen und niedermolekularen Stoffen ist Milch bzw. ein milchähnliches System. Einer der niedermolekularen Stoffe darin ist Lactose, ein Disaccharid, und zwar mit einem sehr hohen prozentualen Anteil im Vergleich zu den Anteilen der sonstigen dispergierten Stoffe. Lactose in originärer Form hat eine verminderte Süßkraft und ist außerdem für viele Menschen unverträglich (Lactosemalabsorption).

In der milchwirtschaftlichen Verfahrenstechnik sowie in den Verfahrenstechniken zur Herstellung von Lebensmitteln (Sauergemüse, Sauerteig, Fleischgarung usw.) sind nach dem Stand der Technik zwei grundsätzliche Verfahren zur Veränderung von Lactose bekannt, die in dem Aufsatz von H.Klostermeyer, E.Herlitz, R.H.Jürgens, E.H.Reimerdes und J.Thomasow, Lactosebehandlung von Magermilch zur Herstellung lactosereduzierten Magermilchpulvers, in Kieler milchwirtschaftlicher Forschungsberichte, 1978, Heft 3, S. 2955 ff beschrieben werden.

1. Fermentierung der Lactose und Umwandlung in Milchsäure in einem vorwiegend homofermentativen Prozeß unter Verwendung von lactosevergärenden milchsäurebildenden Mikroorganismen. Die Mikroorganismen enthalten dabei die notwendigen Enzyme,

fermentieren dadurch den Milchzucker und wandeln die gebildeten Fermentationsprodukte sofort in Milchsäure um. Die Milchsäure ist somit ein Stoffwechselprodukt.

2. Fermentierung der Lactose durch gezielten Einsatz von Enzymen, die vorher in einem Spezialverfahren aus Mikroorganismenkulturen isoliert wurden. Hierbei werden Mikroorganismen nicht mehr direkt verwendet und somit wird bei diesem Prozeß auch keine Milchsäure gebildet, sondern lediglich die Lactose gespalten.

Beide Verfahren besitzen wesentliche Nachteile.

Beiden gemeinsam ist der Nachteil, daß die Umwandlungs- sowie Abbauprodukte der Lactose als zusätzliche disperse Stoffe im Ausgangssystem verbleiben. Im Falle der Verfahrenstechnik 1. bedeutet dies:

Mikroorganismen bekannter Spezies bzw. Mischkulturen werden mit dem Ausgangssystem, z.B. Milch, Sauermilch, Buttermilch, Molke, Permeat, Mischungen davon usw. intensiv vermengt und nach bekannten Verfahren kulturiert. Die Mikroorganismen verwenden die Lactose als Nährstoff, indem sie die Lactose mit Hilfe von Enzymen zunächst spalten, die Spaltprodukte aber sofort für die eigene Ernährung verwenden. Als Stoffwechselprodukt fällt schließlich Säure an. Bei richtiger Verfahrensführung entsteht vorwiegend Milchsäure. Mittels geeigneter Meßmethoden kann dieser Vorgang verfolgt werden, d.h. der pH-Wert im Ausgangssystem sinkt von z.B. pH 6,5 bis pH 4,5 bzw. so weit ab, bis die Stoffwechselprodukte die Mikroorganismen selbst hemmen. Wenn diese Selbsthemmung eingetreten ist, dann ist in diesem Falle die Lactose im Ausgangssystem teilweise, d.h. um etwa 1 % vermindert, dafür wurde aber im selben Verhältnis Milchsäure in das System eingebracht.


Es sind nun Verfahren bekannt, die Selbsthemmung der Mikroorganismen in dem geschilderten Prozeß zu verschieben und damit die Möglichkeit eines prozentual höheren Lactoseabbaus bzw. eines prozentual höheren Milchsäureanfalls zu erreichen. Immer aber sind alle Ausgangsstoffe und zusätzlich Milchsäure im System enthalten und werden bei anschließenden Konzentrationsprozessen mit aufkonzentriert. Wird dabei ein Trennverfahren, z.B. Ultrafiltration, dazwischengeschaltet, dann werden zwar die hochmolekularen Stoffe abgetrennt, die niedermolekularen Stoffe bleiben aber nach wie vor im System und werden wiederum aufkonzentriert.

Wird diese Verfahrenstechnik in Milch angewendet, dann kann diese überhaupt nicht mehr aufkonzentriert werden, weil das Eiweiß wegen der gebildeten Milchsäure destabilisiert wird. Das System besteht in diesem Falle aus allen ursprünglich vorhandenen Inhaltsstoffen, wobei lediglich der Milchzuckeranteil geringfügig vermindert wurde, dafür aber der Anteil Säure erhöht wurde.

Im Falle der Verfahrenstechnik 2. wird Milchzucker durch gezielten Einsatz von Enzympräparaten in Monosaccharide gespalten.

Ein bekanntes Verfahren besteht darin, daß das Enzym der Dispersion ohne Rückgewinnung zugesetzt wird. Dies hat aber den technologischen Nachteil, daß es teuer ist und z.B. bei Lebensmitteln ein unerwünschter Stoff eingebracht wird.


Ein zweites bekanntes Verfahren arbeitet mit gelösten Enzymen in einer Membrankammer, die von einem Ultrafiltrat der Dispersion durchströmt wird. Neben der aufwendigen Membrantechnologie sind weitere Nachteile darin zu sehen, daß die Membranen durch Ablagerungen der Inhaltsstoffe der Dispersion verstopfen und, da es nicht gelingt, unter sterilen Bedingungen zu arbeiten, die Membranfüllungen verderben.



Ein drittes bekanntes Verfahren arbeitet mit immobilisierten Enzymen, die von einem Substrat durchströmt werden. Hierbei gelingt es nicht, genügend Aktivität auf den Träger zu fixieren. Auch weist die vorhandene Aktivität nur eine begrenzte Lebensdauer auf, da keine Abriebfestigkeit besteht. Auch der Versuch, Abriebfestigkeit durch Einbettung in das Innere poröser, schwammartiger Glaskugeln oder quellbarer Gele zu erreichen, führt zu keinem befriedigenden Erfolg, da hierbei die Gefahr der Selbsthemmung durch mangelnden Abtransport der Abbauprodukte besteht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bekannten Verfahren zu verbessern und ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, das keine Selbsthemmung und keine Abnutzungserscheinungen der Enzympräparate bzw. Mikroorganismenkulturen aufweist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß

- A) den niedermolekularen Stoff abbauende Mikroorganismen in das wässrige polydisperse System eingemischt werden, daß die während der Verstoffwechselung des niedermolekularen Stoffes gebildeten Substanzen abgetrennt und die in der Restlösung des polydispersen Systems verbleibenden Stoffe der Ausgangslösung ganz oder teilweise zugeführt werden oder
 - B) den niedermolekularen Stoff abbauende Mikroorganismen und/oder Enzympräparate und das wässrige polydisperse System räumlich getrennt in Kontakt gebracht werden, daß die während der Verstoffwechselung des niedermolekularen Stoffes gebildeten Substanzen abgetrennt und die in der Restlösung des polydispersen Systems verbleibenden Stoffe der Ausgangslösung ganz oder teilweise zugeführt werden.
- 

Weitere Merkmale der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile bestehen darin, daß keine Selbsthemmung und keine Abnutzungsvorgänge bei den Mikroorganismen bzw. den Enzympräparaten auftreten. Da der vergorene Teil, z.B. das Lactat, bei einer Behandlung von Milch bzw. milchähnlichen Produkten laufend oder schrittweise aus dem Ausgangssystem entfernt wird, kann der pH-Wert der Milch auf den für die Mikroorganismenkultur bzw. Enzympräparate optimalen Bereich gehalten werden. Ferner ist es möglich, den Lactosegehalt des Ausgangsmediums bis 0 % abzusenken und dadurch ein für lebensmittel-technologische Zwecke völlig neuartiges Ausgangsprodukt zu erhalten. Auch ist es z.B. möglich, das Stoffwechselprodukt Milchsäure in reiner Form zu erhalten. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß eine vollkommene Trennung zwischen der zu behandelnden Dispersion und dem Enzympräparat bzw. den Mikroorganismenkulturen erreicht werden kann. Durch Zugabe der von den Abbauprodukten befreiten Dispersion zu der Ausgangsdispersion ist es möglich, stets im optimalen pH- bzw. SH-Bereich zu arbeiten. Auch ist es möglich, ein Konzentrationsverfahren dem Prozeß beizuschalten, so daß der Milchzuckergehalt im zu vergärenden Ausgangsmedium sehr lange im originalen Anteilsbereich belassen wird, was wiederum einen optimalen Vergärungsablauf sicherstellt. Zudem ist es möglich, durch unterschiedlichen Druck in den Teilen, die die zu behandelnde Dispersion bzw. das Enzympräparat oder die Mikroorganismenkulturen enthalten, das Verfahren zu steuern. Auch ist kein großer technologischer Aufwand nötig, da z.B. im Handel übliche Rohre benutzt werden können, von denen bekannt ist, daß ihre Wände für Moleküle bis zu einer bestimmten Größe durchlässig sind. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß keine besonders präparierte Enzyme verwendet werden müssen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand des Lactoseabbaus an drei Beispielen erläutert.

Beispiel 1

Als zuckerhaltiges wässriges polydisperse System soll Milch mit einem Fettgehalt von weniger als 0,1 % Fett dienen.

Der Ausgangsstoff wird auf Fermentationstemperatur, z.B. 44° C gebracht und als Fermentationsmittel z.B. eine Langstäbchenkultur zugemischt. Der Fermentationsprozeß läuft an. Nach Erreichen eines für den Fermentationsprozeß geeigneten pH- bzw. SH-Wertes, z.B. 6,0 pH bzw. etwa 10 SH, wird das polydisperse System einem Trennverfahren, z.B. einer Ultrafiltration unterworfen. Es entstehen zwei Teilströme, nämlich der Retentatstrom und der Permeatstrom. Das Retentat (eine Restlösung des wässrigen polydispersen Systems) wird sofort wieder in die Gärungsbehälter zurückgeleitet, das Permeat (eine weitere Restlösung des wässrigen polydispersen Systems) wird z.B. einem Neutralisationsverfahren, z.B. einem Ionenaustauschverfahren, unterzogen und nach der Neutralisation der Ausgangsmilch wieder zugeführt. Der pH-Wert bzw. der SH-Wert kann im Falle dieses Verfahrensablaufes konstant gehalten werden, so daß der Fermentationsprozeß optimal ablaufen kann, solange, bis der gewünschte Teilentzuckerungsgrad bzw. eine Vollentzuckerung des Ausgangsmediums erreicht ist.

Wird für den Neutralisationsvorgang ein Ionenaustausch verwendet, dann fällt bei der Regeneration des Ionenaustauschers das Fermentationsprodukt an, das zur Konzentrationserhöhung einem geeigneten Verfahren, z.B. einer Eindampfung unterzogen wird.

Beispiel 2

Molke mit einem Milchzuckergehalt von etwa 4,5 %, einem Salzgehalt von etwa 0,75 % und einem Eiweißgehalt von etwa 0,6 % wird in einem vollkontinuierlichen Prozeß entzuckert.

Ein wärmeisolierendes Doppelrohr, dessen inneres Rohr für Milchzucker in Lösung in beiden Richtungen durchlässig ist, wird im Innenrohr, das für das Lactose spaltende Enzym undurchlässig ist, mit diesem beschickt. Im Außenrohr fließt Molke.

Der enzymatische Prozeß wird dadurch in Gang gesetzt, daß Lactose durch die Wand des Rohres in das Innenrohr eintritt und das Disaccharid in die entsprechenden Monosaccharide gespalten wird.

An geeigneter Stelle wird Molke aus dem Außenrohr entnommen und der gespaltene Zucker durch z.B. Kristallisationsverfahren aus der Lösung entfernt. Es verbleibt eine Eiweiß-Salzlösung, die je nach Verwendungszweck weiterbehandelt werden kann.

Ebenso ist es denkbar, daß die Entsalzung der Molke während des enzymatischen Prozesses oder davor durch z.B. ein Dialyseverfahren vorgenommen wird, die entsalzte aber noch Zucker und Eiweiß enthaltende Lösung dem enzymatischen Prozeß zugeführt und dieser damit gesteuert wird.

Beispiel 3


Entzuckerung von Milch und Herstellung eines süßsauren Konzentrates.

Magermilch mit einem Milchzuckergehalt von etwa 4,8 %, einem Eiweißgehalt von etwa 3,4 % und einem Salzgehalt von etwa 0,8 % wird in einem Gärungsbehälter auf Reaktionstemperatur gebracht. In den Gärungsbehälter wird ein für Lactoselösungen und Milchsäurelösungen durchlässiges Rohrmaterial eingebracht in dem sich das Fermentationsmittel (Mikroorganismen und Enzympräparat) befindet. Zwei Prozesse werden in Gang gesetzt

1. Enzymatische Lactosespaltung,

2. Fermentation, Milchzuckerabbau zu Milchsäure.

Um einen möglichst schnellen Fermentationsvorgang zu erreichen, werden zum einen die Fermentationsmittel sowie das polydisperse System in Bewegung gehalten, zum anderen wird nach einer Anlaufperiode die im Fermentationsstadium sich befindende Magermilch in einem Teilstrom zum Entfernen von Protein beispielsweise einer Ultrafiltration unterworfen. Das Retentat (1. Restlösung des wässrigen polydispersen Systems) wird dem Abbauprozess wieder zugeführt, das Permeat wird einem weiteren Trennverfahren unterzogen, z.B. einem Ionenaustausch. Dabei wird das Anion Milchsäure abgetrennt. Das von der Milchsäure abgetrennte Permeat (weitere Restlösung des wässrigen polydispersen Systems) wird sodann als Neutralisationsmittel dem Fermentationsprozess wieder zugeführt. Dieser Vorgang findet solange statt, bis der Ausgangszuckeranteil in gewisse Anteile Milchsäure und Monosaccharide abgebaut ist. Die Anteile hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab. Nach Abschluß des enzymatischen Abbaus liegen zwei Erzeugnisse vor:

1. Eine vollentzuckerte oder teilentzuckerte konzentrierte Eiweißlösung, die zu weiteren Produkten verarbeitet werden kann;
 2. eine süßsaure entsalzte, konzentrierbare wässrige Lösung.
- 

vom 20. Dezember 1978

Patentansprüche

1. Verfahren zum teilweisen oder vollständigen enzymatischen Abbau eines niedermolekularen Stoffes, wie z.B. Lactose, in einem wässrigen polydispersen System aus niedermolekularen und hochmolekularen Stoffen, wie z.B. Milch, Sauermilch, saure Sahne, Buttermilch, Molke, Permeat u.dgl. oder Mischungen derselben, dadurch gekennzeichnet, daß
 - A) den niedermolekularen Stoff abbauende Mikroorganismen in das wässrige polydisperse System eingemischt werden, daß die während der Verstoffwechselung des niedermolekularen Stoffes gebildeten Substanzen abgetrennt und die in der Restlösung des polydispersen Systems verbleibenden Stoffe der Ausgangslösung ganz oder teilweise zugeführt werden oder
 - B) den niedermolekularen Stoff abbauende Mikroorganismen und/oder Enzympräparate und das wässrige polydisperse System räumlich getrennt in Kontakt gebracht werden, daß die während der Verstoffwechselung des niedermolekularen Stoffes gebildeten Substanzen abgetrennt und die in der Restlösung des polydispersen Systems verbleibenden Stoffe der Ausgangslösung ganz oder teilweise zugeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wässrige polydisperse System und das Enzympräparat in geeigneter Weise zueinander strömen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die gebildeten Substanzen kontinuierlich oder schrittweise aus dem polydispersen System entfernt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung der Substanzen nach Neutralisation oder Konzentrationsveränderung erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wässrige polydisperse System in Abhängigkeit vom Abbau des niedermolekularen Stoffes konzentriert wird.

A handwritten signature or scribble consisting of a series of connected, rounded, wave-like strokes.