



PATENTSCHRIFT 142145

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 142 145 (44) 11.06.80 Int. Cl.³ 3(51) A 23 K 1/10
(21) AP A 23 K / 211 392 (22) 05.03.79

(71) siehe (73)

(72) Dávid, Gyula; Lichtenstein, Sándor; Konta, András; Hecser, Géza; Dobokay, Zsuzsa; Zsigray, Marianna, HU

(73) AGROKÉMIA Szövetkezet, Sellye; „EZÜST KALÁSZ” Mezőgazdasági Termelőszövetkezet, Baksa, HU

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung von Futtermitteln, vorzugsweise Futtermittelkonzentraten

(57) Verfahren zur Herstellung von peptidartigen Stoffen enthaltenden Futtermitteln durch Hydrolyse von unverdaulichen Gerüsteiweißen (Scleroproteine) mit 10- bis 40%iger Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur und atmosphärischem Druck. Die dabei entstehende Lösung wird neutralisiert, vom gebildeten Salz befreit und gewünschtenfalls das Hydrolysat aus der Lösung abgetrennt. Mit dem Verfahren werden aus wertlosen tierischen Abfallprodukten vollständig pepsin-verdauliche Eiweißprodukte hergestellt, die auch mikrobiologisch allen Anforderungen genügen.



-1- 211 392

Verfahren zur Herstellung von Futtermitteln,
vorzugsweise Futtermittelkonzentraten

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in erster Linie peptidartige Stoffe enthaltenden Futtermitteln, zweckmäßig Futtermittelkonzentraten, durch Hydrolyse von in ihrem natürlichen Zustand zur Gruppe der unverdaulichen Gerüsteiweiße (Scleroproteine) gehörenden Stoffen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können viele auch heute noch zum großen Teil ungenutzte Nebenprodukte der Tierhaltung in verdauliches Eiweiß umgewandelt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

In Schlachthöfen, Geflügel- und Fischverarbeitungsbetrieben, Lederfabriken sowie in der Fell- und Wolle-

verarbeitung fallen bedeutende Mengen an tierischen Haaren, Klauen, Federn, Fischschuppen und Hautresten als Abfall an. Der Roheiweißgehalt dieser Stoffe beträgt mehr als 90 %. Da sie gegenwärtig zum größten Teil unverarbeitbaren Abfall bilden, für den keine Nutzungsmöglichkeit besteht, gehen nicht nur bedeutende Mengen an Eiweiß verloren, sondern es treten in Zusammenhang mit der Deponierung dieser Stoffe Probleme, zum Beispiel Umweltschutzprobleme auf.

Es ist kein Verfahren bekannt, mit dem aus Gerüstproteinen verdauliche Eiweißabbauprodukte hergestellt werden können.

Ein Verfahren zur sauren Hydrolyse von Gerüstproteinen ist zum Beispiel in den ungarischen Patentschriften Nr. 119 456, 120 308 und 124 373, der DDR-Patentschrift Nr. 4 251 und der schweizerischen Patentschrift Nr. 494 250 beschrieben. Diese Verfahren wurden im wesentlichen zur Herstellung von Aminosäuren ausgearbeitet, ihre Anwendung für die Herstellung von Futtermitteln wäre einfach zu teuer.

Die auf alkalischer Hydrolyse beruhenden Verfahren (deutsche Reichspatente Nr. 694 294 und 695 940 sowie DE-PS Nr. 1 000 388) sind wesentlich wirtschaftlicher. Zur Herstellung von Futtermitteln sind sie jedoch nicht geeignet, weil durch die alkalische Behandlung die das Proteingerüst bildenden Aminosäuren racemisiert werden und in diesem Zustand vom lebenden Organismus nur mit schlechtem Wirkungsgrad verwertet werden können.

In der US-Patentschrift Nr. 3 475 404 ist ein Verfahren zur Extraktion von Gelatine aus Kollagenen. Während oder nach der Extraktion wird die erhaltene Gelatine mit Sulfitionen bildenden Stoffen behandelt. Diese Chemikalien

dienen jedoch keiner Hydrolyse, sondern zur Entfärbung und Desodorierung der Gelatine. Die Extraktion wird bei hohen Temperaturen (121 bis 176°C) und einem beträchtlichen Druck (18 atü) vorgenommen.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist die Ausarbeitung eines Verfahrens, mit dem aus Gerüstproteinen in einfacher und schonender Weise wertvolles verdauliches Eiweiß enthaltende Futtermittel hergestellt werden können. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem die Gerüstproteine bei Temperaturen zwischen 80°C und der Refluxtemperatur des Gemisches mit 10 bis 40 Gew.-%iger Schwefelsäure behandelt werden. Für das Verfahren ist charakteristisch, daß die Hydrolyse bei Atmosphärendruck vorgenommen, dann die das Hydrolyseprodukt enthaltende Lösung oder Kolloidlösung neutralisiert, von dem als Nebenprodukt gebildeten Salz befreit und das Hydrolyseprodukt gewünschtenfalls von der Lösung abgetrennt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Das Wesen des Verfahrens ist die schonende, bei atmosphärischem Druck vorgenommene schwefelsaure Hydrolyse. In deren Verlauf bewahren die das Proteingerüst bildenden Aminosäuren ihre natürliche Konfiguration, was die Vorbedingung für ihre Verwertung im lebenden Organismus ist. Infolge der schonenden Hydrolysebedingungen tritt kaum Zersetzung ein.

Die Hydrolyse wird erfindungsgemäß mit 10 bis 40 Gew.-%iger Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 80°C und der Refluxtemperatur des Gemisches vorgenommen. In Abhängigkeit von den Löslichkeitsverhältnissen werden auf das Gewicht der Schwefelsäure bezogen höchstens 30 % lufttrockenes

Gerüstproteinmaterial eingesetzt. Die das Hydrolysat enthaltende Lösung wird durch Zusatz einer Lauge neutralisiert (vorzugsweise bis pH 6). Das beim Neutralisieren ausgeschiedene Salz wird abgetrennt und das Filtrat gewünschtenfalls aufkonzentriert, wobei das feste Fertigprodukt erhalten wird. Es ist jedoch nicht immer erforderlich, die Lösung einzudampfen oder auf andere Weise das Festprodukt herzustellen, da die flüssige Lösung auch vorteilhaft dem Trinkwasser der Tiere zugemischt werden kann.

Für die Hydrolyse ist besonders eine Schwefelsäurekonzentration von 20 bis 30 Gew.-% bevorzugt. Bei Anwendung niedrigerer Konzentrationen steigt die zur Hydrolyse erforderliche Zeitdauer stark an, während höhere Konzentrationen eine unerwünschte Zersetzung hervorrufen. Zweckmäßig ist eine Reaktionstemperatur von 90 bis 100°C. Die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches steigt im Verlauf der Hydrolyse an, Temperaturen von über 105°C sind jedoch zu vermeiden, da dabei das Reaktionsgemisch zu stark schäumt.

Die Menge der eingesetzten Gerüstproteinsubstanz beträgt auf das Gewicht der Schwefelsäure bezogen vorzugsweise 15 bis 20 %. Es kann auch mit höheren Gerüstprotein-Konzentrationen gearbeitet werden, jedoch muß dann damit gerechnet werden, daß nicht der gesamte Ausgangsstoff in Lösung geht. Wird die Hydrolyse kontinuierlich durchgeführt, so können auch höhere Proteinkonzentrationen verwendet werden.

Die Hydrolyse wird zweckmäßig so lange vorgenommen, bis das gesamte Gerüstprotein oder doch wenigstens sein größter hydrolysierbarer Teil in Lösung beziehungsweise Kolloidlösung gegangen ist. Diese dauert bei Einhaltung der oben als bevorzugt angegebenen Parameter im allge-

meinen etwa sechs Stunden.

Die das Hydrolysat enthaltende Lösung wird zweckmäßig bei 30 bis 40°C neutralisiert. Zum Neutralisieren wird bevorzugt eine Base verwendet, die ein unlösliches Sulfat bildet. In diesem Falle wird das Sulfat aus der Lösung ausgefällt und kann auf einfache Weise, zum Beispiel durch Filtrieren, entfernt werden. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit und Wirtschaftlichkeit kommt als Base in erster Linie Calciumhydroxyd in Frage (in diesem Falle entsteht als unlösliches Salz Gips), es können jedoch auch andere Basen verwendet werden. Das gebildete Salz wird in an sich bekannter Weise, zum Beispiel durch Filtrieren oder Zentrifugieren, von der das hydrolysierte Produkt enthaltenden Lösung abgetrennt. Soll ein festes Produkt hergestellt werden, so wird die Lösung aufkonzentriert, vorzugsweise eingedampft.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Mit dem Verfahren können aus wertlosen tierischen Abfallprodukten vollständig pepsin-verdauliche Eiweißprodukte hergestellt werden, die auch mikrobiologisch allen Anforderungen genügen.
- Die unter atmosphärischem Druck vorgenommene Hydrolyse ist außerordentlich schonend und zersetzt die empfindlichen Eiweiße nicht.
- Da unter atmosphärischem Druck gearbeitet wird, sind keine teuren Autoklaven und sonstige Druckvorrichtungen erforderlich. Dadurch sind Investitions- und Betriebskosten sowie Energiebedarf des Verfahrens gering.
- Die sich bisher aus der Deponierung der tierischen Abfallprodukte ergebenden Probleme der Umweltverschmutzung werden gelöst.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert, ist jedoch nicht auch diese beschränkt.

Beispiel 1

100 Gew.-Teile 20 bis 30 Gew.-%iger Schwefelsäure werden auf eine Temperatur von 90 bis 100°C erwärmt. Zu der Schwefelsäure werden 20 Gew.-Teile lufttrockene Schweineborsten gegeben. Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden lang bei der angegebenen Temperatur gehalten, wobei der größte Teil der Borsten in Lösung geht. Die Lösung ist bräunlich-schwarz.

Der pH-Wert des Hydrolysates wird nach Abkühlen auf 40°C unter ständigem Rühren mit gelöschtem Kalk auf 6 eingestellt. Der gebildete Niederschlag wird durch Filtrieren abgetrennt. An dem abfiltrierten Niederschlag anhaftendes Hydrolysat wird durch Spülen mit Wasser in Filtrat gespült.

Das Filtrat wird eingedampft, wobei ein festes Produkt von hellanfarbenem Aussehen und einem charakteristischen, doch nicht unangenehmen Geruch erhalten wird. Das Produkt ist hygroskopisch und löst sich bei Zimmertemperatur ohne Rückstand in Wasser. Ausbeute: 75 bis 85 %.

Die Menge des entstandenen Gipses beträgt das 2-2,5-fache vom Gewicht des Fertigproduktes.

Beispiel 2

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, verwendet jedoch statt Schweineborsten lufttrockene Tier-

klauen. Die Ausbeute beträgt 70 bis 75 %, das Produkt ist hell sandfarben.

Beispiel 3

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, verwendet jedoch statt Schweineborsten Geflügelfedern (in diesen sind auch die Krallen und Schnäbel enthalten). Die Ausbeute beträgt 75 bis 80 %, das Produkt ist gelblichweiß.

Beispiel 4

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, verwendet jedoch statt Schweineborsten gereinigtes Haar. Hydrolysiert wird 4 Stunden lang. Die Ausbeute beträgt 75 bis 80 %, das Produkt ist hellgrau.

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Hydrolyseprodukt hat einen Roheiweißgehalt von 84 %, sein Gehalt an verdauulichem Roheiweiß beträgt ebenfalls 84 %. Das Produkt hat folgende Aminosäurezusammensetzung:

Asparaginsäure	6 %	Methionin	1 %
Threonin	4 %	Isoleucin	3 %
Serin	9 %	Leucin	6 %
Glutaminsäure	14 %	Tyrosin	3 %
Prolin	7 %	Phenylalanin	3 %
Glycin	6 %	Lysin	4 %
Alanin	4 %	Histidin	1 %
Cystin	3 %	Arginin	8 %
Valin	4 %		

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Futtermitteln, insbesondere Futtermittelkonzentraten aus Gerüstproteinen durch deren mit 10 bis 40 Gew.-%iger Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 80°C und der Refluxtemperatur des Gemisches vorgenommene Hydrolyse, gekennzeichnet dadurch, daß man die Hydrolyse bei atmosphärischem Druck vornimmt, dann die das Hydrolyseprodukt enthaltende Lösung oder Kolloidlösung neutralisiert, vom gebildeten Salz befreit und gewünschtenfalls das Hydrolysat aus der Lösung abtrennt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man die Hydrolyse mit 20 bis 30 Gew.-%iger Schwefelsäure vornimmt.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß man die Hydrolyse bei 90 bis 100°C vornimmt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man auf das Gewicht der Schwefelsäure bezogen 20 % lutttrockene Gerüstproteinsubstanz verwendet.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man die Neutralisation bei 30 bis 40°C mit Calciumhydroxyd-Suspension bis zu einem pH-Wert von 6 vornimmt.