

## Gewinnung von Galacturonsäure aus Zellwandbestandteilen der Rübenschnitzel

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle:</b>	Technische Universität Braunschweig Institut für Technische Chemie Abt. für Technologie der Kohlenhydrate Prof. Dr. K. Buchholz/Dr. H.-J. Jördening
<b>Industriegruppe:</b>	Verein der Zuckerindustrie e.V., Bonn
	Projektkoordinator: Dr. D. Wullbrandt Institut für Technologie der Kohlenhydrate - Zuckerinstitut – e.V., Braunschweig
<b>Laufzeit:</b>	1999 - 2001
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 216.810,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Zuckerrübenpressschnitzel und -trockenschnitzel stellen eine günstige Rohstoffbasis für die Gewinnung der Bausteine des Pektins dar. Jedoch stehen zu deren Gewinnung derzeit keine technisch brauchbaren Methoden zur Verfügung. Diese Lücke sollte das Forschungsvorhaben mit abgestimmten Verfahrensvarianten und z.T. neuen Enzympräparaten schließen. Das Ausgangsmaterial steht in großen Mengen definierter Qualität zur Verfügung: Einerseits in Form der extrahierten Rübenschnitzel (während der Kampagne) - andererseits in lagerfähiger hochtemperatur- oder dampfgetrockneter Form; das letztgenannte Material ist bisher nicht in dieser Hinsicht untersucht worden. (Die Verdampfungstrocknung ist erst in den letzten Jahren eingeführt worden.) Vorversuche deuteten auf günstige Eigenschaften des Rohstoffs für den Zweck des Vorhabens hin. Es bot sich somit insbesondere für die Anstrengungen der Zuckerindustrie zur Diversifizierung an, indem ein niedrigpreisiges Nebenprodukt in Produkte mit hoher Wertschöpfung einfließt.

Im Mittelpunkt der Problemstellung mussten erstens die angestrebten Produkte (niedermolekulare Bausteine) und zweitens die technisch-wirtschaftlichen Bedingungen stehen. Zwar ist in der Literatur beschrieben, dass aus extrahierten Zuckerrübenschnitzeln einige Zell-

wandbausteine (Galacturonsäure, Arabinose, Rhamnose) mit hohen Ausbeuten enzymatisch erhalten werden. Es fehlten jedoch Untersuchungen, die technisch umsetzbare Verfahren, d.h. reaktionstechnische Aspekte zum Ziel hatten und wirtschaftlich essentielle Aussagen machen, u.a. zur Enzymproduktivität, Raum-Zeit-Ausbeute, Effizienz von Konzentrierungs- und Trennverfahren sowie Energiekosten. Die Fortschritte in der Enzymtechnik, die insbesondere auf gentechnischen Methoden beruhen, lassen eine günstigere Ausgangssituation für die technische Anwendung erwarten. Analoges gilt für die Trenntechnik mit Membran- und modernen chromatographischen Verfahren.

### Forschungsergebnis:

Aus einer Vielzahl kommerziell erhältlicher Enzymgemische wurde das Enzympräparat Pectinex 100L als am besten geeignet zur enzymatischen Hydrolyse von Rübenpressschnitzeln ermittelt, eingehend untersucht und charakterisiert. Pectinex 100L baut mit einer hohen Produktivität Pektinstoffe in einer Reaktionssequenz bis zu den Monomeren ab (Arabinose und Galactose sind Nebenprodukte der Reaktion).

Die Zellwandpolysaccharide werden in einem ersten Schritt thermisch aufgeschlossen und können anschließend enzymatisch hydrolysiert

werden. Die Untersuchungen ergaben zwar bessere Ergebnisse, wenn der Aufschluss unter Druck bei hohen Temperaturen (145 °C) und mit Zusatz von Säuren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) durchgeführt wurde. Unter wirtschaftlichen Aspekten wurde dennoch darauf verzichtet und als geeignetes Verfahren der Aufschluss bei 95 °C ohne Zugabe von Säure ausgewählt. Eine zusätzliche Behandlung der Rübenpressschnitzeln, wie Pürieren oder Mahlen, führte zu keiner signifikanten Ausbeutesteigerung. Zwar ergeben partiell dampfgetrocknete Rübenschnitzel die höchsten Galacturonsäureausbeuten. Da die Unterschiede zu Pressschnitzeln oder vollständig getrockneten Schnitzeln nicht groß sind, kommen alle drei Schnitzelarten als Substrat in Betracht.

Als Substrate zur Ermittlung der kinetischen Charakteristika der Galacturonsäureproduktion wurden Zitrus- und Rübenpektin sowie Rübenpressschnitzel genutzt. Die Umsetzungen erfolgen beinahe quantitativ und ohne Substrathemmung. Es gibt jedoch eine ausgeprägte Produkthemmung, die schon für niedrige Galacturonsäurekonzentrationen zu einer deutlichen Reduzierung der Geschwindigkeit führt. Es wurden Untersuchungen durchgeführt, welche den Entzug des Produkts durch chromatographische Behandlung (Lewatit Monoplus M500) der Reaktionslösung zum Ziel hatten. Auf diese Weise kann Galacturonsäure vollständig der Reaktionslösung entzogen werden, jedoch ist die zu erreichende Konzentrierung noch nicht befriedigend und muss optimiert werden. Des Weiteren wurde die Auftrennung des Produktgemischs mithilfe der Chromatographie untersucht. In einer Kationenaustauschersäule (Finex CS 13 GC) kann eine gute Trennung bei einem pH von 4.2 erreicht werden.

Neben dem kommerziell erhältlichen Enzymgemisch wurde ein weiteres Enzym, Pectatlyase, aus *Bacillus licheniformis* bezüglich seiner Eigenschaften zur Produktion ungesättigter Galacturonsäureoligomere untersucht. Hierzu wurde es sequenziert, als His-tag-Fusionsprotein in *E.coli* exprimiert und anschließend hinsichtlich seiner thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften charakterisiert. Hauptprodukt der mit Pectatlyase katalysierten Eliminierungsreaktion ist mit fast 50 % das ungesättigte Trimer der Galacturonsäure. Ebenso wie auch Pectinex 100 L weist diese Pectatlyase eine ausgeprägte Produktinhibition auf.

Insgesamt hat das Forschungsvorhaben in einiger Hinsicht Wege aufgezeigt, Galacturonsäure,

aber auch andere Komponenten der Zellwandbestandteile abgepresster Zuckerrübenschnitzel, mit einfachen Mitteln zu gewinnen. Nicht abschließend gelöst werden konnte die Frage der Abtrennung des Zielprodukts aus der Lösung. Dies sollte jedoch in weiteren Untersuchungen, die speziell den chromatographischen Methoden gewidmet sind, schnell zu klären sein.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Die klassischen Produkte der Lebensmittelindustrie und speziell der Zuckerindustrie unterliegen langfristig stagnierenden, z.T. sogar fallenden Preisen. Dies gilt insbesondere für Nebenprodukte, wie extrahierte und getrocknete Rübenschnitzel, die überwiegend als Futtermittel Verwendung finden. Die Nebenprodukte stellen für die Unternehmen der Zuckerwirtschaft einen entscheidenden Faktor dar, ohne den die Wirtschaftlichkeit nicht gegeben wäre. Insofern stellt mittel- und langfristig die Diversifizierung mit der Erschließung neuer Produktlinien mit höherer Wertschöpfung auch für die Nebenprodukte ein Ziel zur Sicherung der Zukunft des Industriezweiges dar. Der hier angestrebten Anwendung von Saccharidbausteinen aus Zuckerrübenschnitzeln kommt die aktuelle Tendenz des steigenden Einsatzes solcher Materialien und der Akzeptanz der Verbraucher für die Endprodukte entgegen. Auch für die meist mittelständischen Unternehmen, die nachwachsende Rohstoffe wie Pektin verarbeiten, wäre eine günstige zusätzliche Rohstoffbasis mit einheimischen Produkten vorteilhaft.

Die Möglichkeiten der Wertschöpfung lassen sich aus den Preisniveaus einerseits der Ausgangsmaterialien abschätzen, die bei 0,08-0,1 € je kg liegen (für den Anteil an Pektin, Araban und der anderen Zielprodukte etwa bei 0,17-0,25 € je kg) und der Zielprodukte andererseits, deren Preisniveau in der Spanne von 2,5-5 € je kg liegt, wie sie in kosmetischen und pharmazeutischen Produkten zu realisieren sind. Derzeit liegen die Kosten für Pektin bei 10 €/kg, für Galacturonsäure bei 175 €/kg. Mit dem in diesem Vorhaben entwickelten Verfahren können die Technologiekosten deutlich unter dieser Spanne liegen. Erforderlich sind hierfür weitere Untersuchungen zur Trennung und Konzentrierung der Galacturonsäure aus der Produktlösung.

#### **Publikationen (Auswahl):**

1. FEI-Schlussbericht 2002.
2. Taddigs, T., Jördening, H.-J. und Buchholz, K.: Galacturonic acid produced from sugar beet pulp, *Biotechnology 2000, Books of Abstracts*, 4, 438 (2000).
3. Baciu, I., Jördening, H.-J., Taddigs, T. und Buchholz, K.: Wertstoffgewinnung aus extrahierten Rübenschnitzeln – Thermisch enzymatische Behandlung zur Produktion von Galacturonsäure. 19. Jahrestag. *Biotechnologen 2001, Kurzfassungen*, 269 (2001).
4. Jördening, H.-J., Baciu, I., Berensmeyer, S. und Buchholz, K.: Gewinnung von Glacturonsäure aus Zellwandbestandteilen der Rübenschnitzel. *Zuckerindustrie* 127 (11), 845-853 (2002).

#### **Weiteres Informationsmaterial:**

Technische Universität Braunschweig  
Institut für Technische Chemie  
Abt. für Technologie der Kohlenhydrate  
Langer Kamp 5, 38106 Braunschweig  
Tel.: 0531/391-72 60, Fax: 0531/38 00 988  
E-Mail: k.buchholz@tu-bs.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn  
Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150  
E-Mail: fei@fei-bonn.de