

Klaus Richter, Winfried Reimann und In-Boung Yeo, Potsdam-Bornim

Milchsäuregewinnung aus Getreide

Herstellung von Milchsäure aus Getreidehydrolysaten im Pilotmaßstab

Bei der industriellen Erzeugung von Milchsäure benutzte man bisher als Rohstoff hauptsächlich reine Stoffe wie Saccharose, Glucose und Stärke, aber auch komplexere Medien wie Melasse und Molke. An Hand von Untersuchungen im Technikumsmaßstab wird gezeigt, daß Milchsäure auch durch Direktverwertung von Getreidekörnern gewonnen werden kann.

Milchsäure ist eine chemische Verbindung mit großen Anwendungsmöglichkeiten [1]. Die wesentlichen Einsatzgebiete sind die Nahrungsmittelindustrie (Geschmacksstoff, Säuerungs- und Konservierungsmittel), die pharmazeutische und kosmetische Industrie (Matrix für Tabletten, Haarpflegemittel), die Landwirtschaft (Konservierungs-, Desinfektions-, Reinigungsmittel) und die chemische Industrie (Ausgangsstoff zur Herstellung von Spezialchemikalien, Wirkstoffen, Lösungsmitteln und Kunststoffen).

Weltweit stellt man Milchsäure hauptsächlich auf fermentativem Wege her. Nur ein geringer Teil wird durch chemische Synthese erzeugt. Die in der Literatur auffindbaren Angaben über die Gesamtjahresproduktion liegen zwischen 40000 t [2] und 50000 t [3].

Gegenwärtig nimmt die Bedeutung von Milchsäure als Grundbaustein biologisch abbaubarer Polymere (Polylactide) deutlich zu. In naher Zukunft ist daher mit der Ausweitung der Produktionskapazität für Milchsäure und der breiten Markteinführung von Kunststoffen auf Polymilchsäurebasis zu rechnen.

Milchsäure direkt aus Getreide

In einer früheren Publikation [4] wurde bereits über einige Ergebnisse der am Institut für Agrartechnik Bornim betriebenen Untersuchungen zur Biokonversion von Roggenmehl und Roggenschrot im Labormaßstab berichtet. Inzwischen

konnten diese Arbeiten bis zum Technikumsmaßstab weitergeführt werden. Ihnen lag das Konzept zugrunde, Milchsäure direkt aus Getreidekörnern zu erzeugen, ohne die als Substrat dienende Stärke vorher isolieren zu müssen. Gegenüber dem Einsatz von reiner Stärke kann auf diese Weise eine deutliche Senkung der Rohstoffkosten erreicht werden. Ein Grobschema des entwickelten Verfahrens zeigt das Bild 1. Es besteht aus den Prozeßabschnitten Rohstoffvorbehandlung, Fermentation und der Produktabtrennung / Produktreinigung.

Rohstoffvorbehandlung

Getreidekörner müssen zuerst in eine Form überführt werden, in der die als Kohlenstoffquelle dienende Stärke für die beteiligten Mikroorganismen verwertbar ist. Hierzu sind eine mechanische Zerkleinerung der Körner und ein enzymatischer Aufschluß (Hydrolyse) des Schrotes erforderlich. Experimentelle Befunde zeigten, daß für die Stärkehydrolyse eine Partikelverteilung mit einer maximalen Teilchengröße von 3 mm im Schrot günstig ist. Das bedeutet, daß eine Feinmahlung nicht erforderlich ist. Die Umwandlung der im Schrot enthaltenen Stärke in Glucose erfolgte mit einem Wirkungsgrad von 94,5 % bei Roggen (Sorte Amilo) und 89,6 % bei Weizen (Sorte Contra), wobei davon auszugehen ist, daß bei der Hydrolyse des Weizenschrotes noch Verbesserungen möglich sind, da bei diesen Untersuchungen offensichtlich nicht die op-

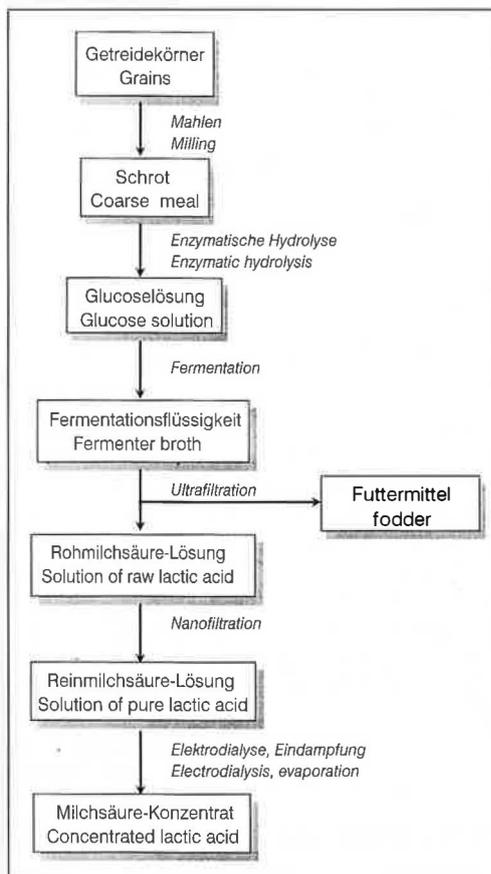


Bild 1: Prozeßschema für die Erzeugung von Milchsäure aus Getreide

Fig. 1: Process flow sheet for producing lactic acid from grains

timale Enzymaktivität eingestellt wurde. Bei den zur Hydrolyse eingesetzten, kommerziell erhältlichen Enzymen handelte es sich um die Amylase Termamyl 120 L und die Glucoamylase AMG 300 L von Novo Nordisk.

Fermentation

Die in der Hydrolysestufe erhaltenen Glucoselösungen (80 bis 100 g/l) wurden ansatzweise in einem 50 l-Rührfermentor mit dem Milchsäurebakterienstamm *Lactobacillus paracasei* ATB 16 0111 kultiviert. Der Verlauf der Fermentation ist in Bild 2 dargestellt. Prinzipiell kann die Fermentation ohne Zusatz von weiteren Nährstoffen (Hefeextrakt,

Pepton, Salze) durchgeführt werden, jedoch sind hierzu Gärzeiten von 70 h erforderlich. Bei Zuführung von je 1 % Hefeextrakt und Pepton zu den Glucoselösungen läßt sich die Fermentationsdauer auf die Hälfte verkürzen.

Produktaufarbeitung

Das aus der Fermentation kommende Reaktionsgemisch enthält neben dem Zielprodukt Milchsäure, das als Natriumlactat vorliegt, unter anderem auch mikrobielle Biomasse, Reststoffe der eingesetzten Nährstoffe und Salze, Sekundärprodukte des mikrobiellen Stoffwechsels sowie nicht umgesetzte Nährstoffe. Zur Isolierung der Milchsäure sind deshalb sowohl Reinigungs- und Abtrennprozesse als auch Aufkonzentrierungsschritte erforderlich, wofür sich verschiedene Membrantrennverfahren eignen [5]. Um-

Dr. sc. nat. Klaus Richter, Dr.-Ing. Dr. sc. agr. Winfried Reimann sind wissenschaftliche Mitarbeiter der Abteilung „Bioverfahrenstechnik“ am Institut für Agrartechnik Bornim e. V. (ATB; Wissenschaftlicher Direktor: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Zaska), Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam-Bornim, Dipl. Ing. In-Boung Yeo war als Doktorand in derselben Abteilung tätig.

Referierter Beitrag der Landtechnik

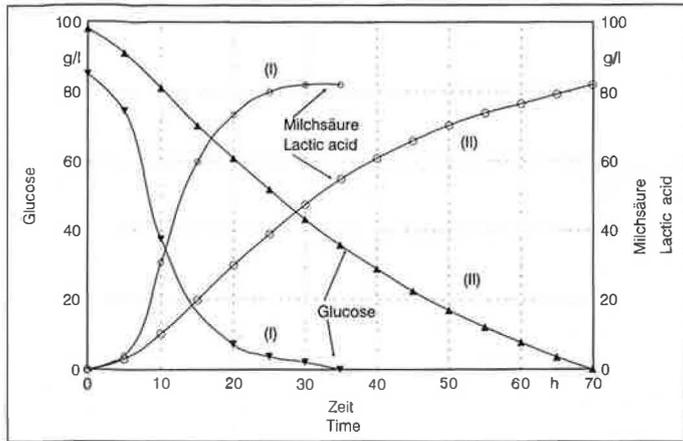


Bild 2: Verlauf der Milchsäuregärung auf Weizenhydrolysat mit (I) und ohne (II) Nährstoffzusatz

Fig. 2: Time course of lactic acid fermentation on wheat hydrolysate with (I) and without (II) nutrient supply

fangreiche Untersuchungen dazu wurden im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projektes durchgeführt.

Feststoffabtrennung

In einem ersten Aufarbeitungsschritt mußten zunächst alle Feststoffanteile einschließlich der Biomasse aus der Fermentationsbrühe abgetrennt werden, da ihre Anwesenheit in der folgenden Aufarbeitungsstufe sonst zu Ablagerungen und unerwünschten Abbaureaktionen (Fouling) in den Membranen und somit zu deren Zerstörung geführt hätte. Die Feststoffabtrennung erfolgte in diesem Fall durch Ultrafiltration mit einer anorganischen Membran aus Aluminiumoxid (Porendurchmesser: 0,05 μm). Bei einem transmembranen Druck von 1,5 bar und einem mittleren Permeatfluß von 54,1 $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$ gelang es, die Konzentration der Milchsäurebakterien von $3,2 \cdot 10^9$ KbE/ml (KbE := koloniebildende Einheiten) auf $2 \cdot 10^2$ KbE/ml im Permeat zu reduzieren. Verluste an Milchsäure traten dabei nicht auf, denn der Wiederfindungsgrad im Ultrafiltrat betrug 99,8 %.

Elektrodialyse

Nach der Abtrennung aller suspendierten Bestandteile durch Ultrafiltration wurde das in der Fermentationsflüssigkeit enthaltene Natriumlactat mit Hilfe der Elektrodialyse unter Verwendung von bipolaren Membranen in Milchsäure und Natronlauge gespalten. Letztere ließ sich so zurückgewinnen und in der Fermentation wieder als Neutralisationsmittel einsetzen. Da die Salzspaltung in der Elektrodialyse mit einer Aufkonzentrierung der Spaltprodukte verbunden ist, konnte beispielsweise eine Natriumlactatlösung mit einer Milchsäurekonzentration von 55,2 g/l bis 61,2 g/l in eine Milchsäurelösung mit einer Konzentration von 130 g/l umgewandelt werden.

Durch Elektrodialyse mit monopolaren Membranen gelang eine weitere Konzentrierung der Milchsäure. So wurde bei ei-

nem zweistufigen Dialyseprozeß der Milchsäuregehalt in der Rohmilchsäurelösung innerhalb von 34,8 h von 1,2 g/l auf 255 g/l erhöht. Mit reinen Modell-Milchsäurelösungen war sogar eine Aufkonzentrierung bis auf 438 g/l möglich (Bild 3). Obwohl die Untersuchungen dazu noch nicht abgeschlossen sind, kann davon ausgegangen werden, daß eine Anreicherung der Milchsäure auf über 400 g/l auch in Fermentationsabläufen möglich ist, wenn entsprechende Reinigungsoperationen (Nanofiltration, Umkehrosmose) in die Aufarbeitung einbezogen werden. Es muß aber auch darauf verwiesen werden, daß die Aufkonzentrierung der Milchsäure in der Elektrodialyse durch das wachsende Konzentrationsgefälle zwischen Diluat und Konzentrat und die damit verbundene Elektrosmose begrenzt wird [6].

Gesamtbilanz

Geht man von einem Hydrolysegrad von 95 % und einer Milchsäureausbeute von ebenfalls 95 % in der Fermentation aus, so kann mit einem Produktausstoß von 590 bis 640 kg Milchsäure (80%ig)/t Getreidekörner gerechnet werden, wenn ein Stärkegehalt von 65 % (bezogen auf Trockensubstanz, Feuchtegehalt: 12 %) und 10 bis 15 % Verluste bei der Aufarbeitung angenommen werden.

Bild 3: Verteilung der Milchsäure zwischen Säure- und Salzfraktion beziehungsweise Diluat bei der Elektrodialyse von reinen Milchsäurelösungen mit bi- und monopolaren Membranen

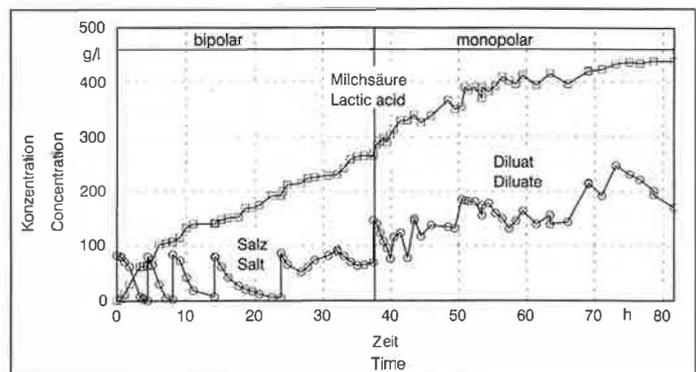


Fig. 3: Distribution of lactic acid between acid and salt fraction and diluate, respectively, in electro dialysis of pure lactic acid solutions with bipolar and monopolar membranes

Schlußfolgerungen

Getreidekörner eignen sich sehr gut als Rohstoff für die fermentative Milchsäureproduktion. Auf Grund der ganzjährigen Verfügbarkeit und der sich in engen Schwankungsgrenzen haltenden Qualitätsmerkmale kann die Milchsäureerzeugung aus Getreide sowohl in industriellen Großanlagen als auch in kleineren agro-industriellen Betrieben erfolgen, letzteres insbesondere dann, wenn dieses Produkt für den Einsatz in der Landwirtschaft bestimmt ist.

Literatur

Bücher sind mit • gezeichnet

- [1] • Van Velthuisen, J.A.: Lactic acid production and utilization. Carbohydrate Organic Raw Materials III, Workshop 1994, Hrsg.: H. Van Bekkum und H. Roeper, VCH Weinheim, 1996, S. 129-140
- [2] Parajo, J. C., J. L. Alonso und V. Santos: Lactic acid from wood. Process Biochemistry 31 (1996), H.3, S.271-280
- [3] • Datta, R. und S.-P. Tsai: Lactic acid production and potential uses: A technology and economics assessment. ACS Symposium Series, 666 (Fuels and chemicals from biomass), 1997, S. 224-236
- [4] Richter, K.: Aus Roggenmehl wird Milchsäure. Landtechnik 50 (1995), H.6, S. 356-357
- [5] Börgardt, P., W. Krischke und W. Trösch: Kombinierte Wertstoffgewinnung und Abwasserreinigung durch den Einsatz von Membranverfahren am Beispiel der Milchsäureproduktion aus Molkepermeat. Chem.-Ing.-Tech. 66 (1994), H.9, S. 1270-1271
- [6] Kuppinger, F.-F., W. Neubrand, H.-J. Rapp und G. Eigenberger: Elektromembranverfahren Teil 1 und 2: Grundlagen und Modellbildung, Anwendungsbeispiele. Chem.-Ing.-Tech. 67 (1995), H. 4 + 6, S. 441-448; 731-739

Schlüsselwörter

Milchsäure, Getreide, enzymatische Hydrolyse, Fermentation, Ultrafiltration, Elektrodialyse

Keywords

Lactic acid, grains, enzymatic hydrolysis, fermentation, ultra filtration, electro dialysis