

VVO 2963,630A

Landbouww Universiteit

non food use of

agricultural products

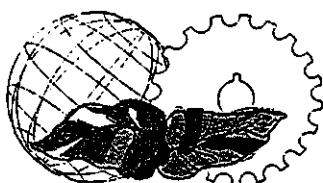
'the growing solution'

door prof.dr. Anthony Capelle

NON FOOD USE OF AGRICULTURAL PRODUCTS

'THE GROWING SOLUTION'

door prof. dr. Anthony Capelle



N.F.A.P.

Inaugurele rede uitgesproken op 15 oktober 1998 bij de aanvaarding van het ambt van bijzonder hoogleraar in het industrieel gebruik van landbouwgrondstoffen.

Deze leerstoel is ingesteld door de Foundation for Nonfood use of Agricultural Products, een foundation waarin zeven Europese landbouwcoöperaties samenwerken.

Aveve	Leuven
Cebeco - Handelsraad	Rotterdam
fenaco	Bern
RHG Nord AG	Hannover
RWA Raiffeisen Ware Austria	Wien
Sigma	Paris
Uncaa	Paris

NON FOOD USE OF AGRICULTURAL PRODUCTS

Mijnheer de Rector Magnificus, dames en heren,

Het gebruik van landbouwproducten voor niet voedingsdoeleinden is zeer oud. Vlas en wol worden al in de prehistorie voor de vervaardiging van kleding gebruikt. In Egyptische graven uit 1500 voor Christus zijn met plantaardige kleurstoffen geverfde weefsels gevonden. Het zijn toepassingen die tot vandaag doorlopen en sterk verweven zijn met en in een aantal gevallen ook de basis vormen voor de chemische industrie zoals wij die vandaag kennen.

In zijn boek 'De geschiedenis van de scheikunde in Nederland' vermeld Snelders dat in de eerste helft van de 19e eeuw het vooral landbouwproducten waren die een onmisbare grondstof vormden voor de chemische industrie.

Met name noemt hij de meekrap voor de kleurstoffen-industrie, oliën en vetten voor de zeepfabricage en afval uit de slachterijen voor beendermeel als kunstmeststof en beenderzwart voor de suikerraffinage.

De bereiding van de verschillende soorten poeders uit de meekrapwortel vond in ons land reeds vanaf de middeleeuwen plaats in een zogenaamde meestoof.

In het begin van de 19e eeuw wist men in Frankrijk een bereidingswijze te ontwikkelen waarmee een sterker kleurend meekrappoeder (garancine) verkregen kon worden. Hierbij werd de poedervormige meekrap in verdunde zwavelzuur verwarmd en het residu werd gewassen, geperst en gedroogd en weer tot poeder vermalen. Het Franse produkt kreeg steeds meer de voorkeur boven het Nederlandse produkt. Met actieve steun van de regering werd in ons land de nieuwe produktie wijze bevorderd. Tot 1854 werden zo 11 garancinefabrieken opgericht. Dit aantal nam tot 1865 nog met 9 fabrieken toe.

De benodigde chemische kennis werd geleverd door Franse ingenieurs, Nederlandse apothekers en landgenoten die in het buitenland als scheikundige opgeleid waren. Zelfs na de invoering van een afzonderlijke faculteit van wis- en natuurkundige wetenschappen in 1815 bleef het onderwijs in de scheikunde vooral een hulpvak voor de medische studie, dit in tegenstelling tot Duitsland en Engeland waar de chemische industrie sterk opkwam.

Garancinefabrieken waren de eerste wat grotere scheikundige bedrijven in ons land. Met de snelle toename van het aantal garancinefabrieken nam de vraag naar zwavelzuur sterk toe en deze fabrieken gaven daarmee tevens een sterke impuls aan de chemische industrie als geheel.

Het keerpunt in de kleurstof bereiding uit meekrapwortels kwam toen in 1868 Carl Graebe de belangrijkste kleurende component in meekrappoeder, het alizarine, synthetisch wist te bereiden uit anthraceen, een component uit steenkoolteer. Vanaf 1871 kwam het synthetische alizarine op de markt en verdrong in korte tijd het natuurlijke produkt. Door deze concurrentie staakten de garancinefabrieken in ons land de productie en na 1878 was deze bedrijfstak geheel verdwenen.

Tot zover Snelders.

Overigens ontdekte Perkin in Engeland ook in 1868 deze synthese.

Uit dit historisch overzicht zijn veel conclusies te trekken. Met u wil ik een aantal hiervan deze nagaan.

- Kennis is een belangrijke strategische factor, maar dan wel de goede kennis. Immers ondanks een belangrijke innovatie bij de bewerking van een plantaardige grondstof - de verbetering van de kleurkracht van meekrappoeder - en actieve steun van de overheid werd door een andere innovatie - de synthese van de actieve component uit steenkoolteer - binnen 10 jaar een gehele industrietak van de kaart geveegd.

De ontwikkeling van de synthese van alizarine wordt de basis van een nieuwe industrie die uit steenkoolteer eerst kleurstoffen voor de textiel produceert en vervolgens de dan nieuw verworven inzichten ook toepast in de bereiding van nieuwe medicijnen. Deze ontwikkelingen hebben geleid tot de hedendaagse chemische industrie.

- Steenkool neemt de rol van grondstof bron over van de landbouw.
- Productiekostprijs is de drijfveer bij deze overgang.
- Overheidssteun heeft deze overgang niet tegen kunnen houden.

Maar zoals steenkool de landbouw verdrong als grondstof leverancier zo wordt omstreeks 1920 steenkool verdrongen door de nog goedkopere ruwe olie.

De landbouw heeft het verlies van zijn positie als grondstoffenleverancier voor industriële toepassingen goed weten te compenseren door zich vooral te concentreren op de productie van voedsel.

Aan deze situatie komt voor de landbouw een einde aan het eind van de zeventiger jaren als vraag en aanbod van voedingsgrondstoffen in evenwicht komen en er een situatie van overproductie gaat ontstaan. Vanuit de landbouw worden vervolgens activiteiten opgestart (gepushed) om de in het verleden verloren gegane positie als industriële grondstof leverancier te heroveren. Dit blijkt niet onmiddellijk tot succes te voeren en de EU gaat daarop over tot het uit productie nemen van landbouwgronden.

Zo is de laatste vijf jaar gemiddeld 10 % van het areaal, vooral graan, braak gelegd. Dit komt overeen met een oppervlakte van ca. 3 miljoen hectare. Voor een vergelijk: in Nederland is het akkerbouwareaal 800.000 hectare. De toekomstige uitbreiding van de EU richting Oost-Europa met zijn uitgestrekte akkerbouwgebied zal de druk op het ontstaan van voedseloverschotten alleen nog maar versterken.

Plantaardige grondstoffen zijn echter nog steeds aanwezig als grondstof voor de chemische - en procesindustrie en hebben hun rol als zodanig nooit verloren.

Zo bestaat de in 1858 in Gouda opgerichte stearinekaarsen fabriek nog steeds en heet nu Unichema, het is een belangrijke producent van op oliën en vetten gebaseerde chemische specialiteiten. Van de wereld productie aan oliën en vetten van 101 miljoen ton (1997) wordt 25 miljoen ton gebruikt voor niet voedingstoepassingen en daarvan vindt 19 miljoen ton zijn weg naar de chemische industrie². Wij kennen deze produkten als wasmiddelen, verven en lakken en als hulpstoffen voor smeermiddelen.

De in 1838 door W. A. Scholten in Loenen opgerichte aardappelmeelfabriek voor de produktie van zetmeel voor gebruik in de textielindustrie is nu de (aardappel) zetmeel producent Avebe.

Van de wereld productie aan zetmeel van 45 miljoen ton vindt 18 miljoen ton zijn weg naar de industrie. Een 9 miljoen ton wordt gebruikt als fermentatiegrondstof voor de productie van specialty chemicals zoals citroenzuur, gluconzuur en melkzuur en voor de grootschalige productie van alcohol. De overige 9 miljoen ton wordt voornamelijk in de papierindustrie gebruikt³. Deze industrie is daarnaast ook een belangrijke gebruiker van plantaardige vezels.

Voor de farmaceutische industrie vormen planten wereldwijd een belangrijke bron (80 %) van grondstoffen.

Een studie van Shell voorspelt dat omstreeks 2040 40% van de wereld energie behoefte door de landbouw/bosbouw gedekt zal worden.

De rol die de agrarische sector in bovengenoemde voorbeelden speelt is in hoofdzaak beperkt tot leverancier van relatief laagwaardige commodities met uitzondering van de grondstoffen voor de farmaceutische industrie.

De bewustwording dat de voorraden aan fossiele grondstoffen eindig zijn zorgt voor een hernieuwde aandacht (pull) van met name de chemische industrie voor de mogelijkheden en meerwaarde van plantaardige grondstoffen. Duurzame productie en vermindering van de verstoring van het milieu maakt het sluiten van kringlopen belangrijk.

De nu ingestelde leerstoel 'non food use of agricultural products' wil aan dit bewustwordingsproces een bijdrage leveren door het geven van onderwijs op dit gebied middels het opsporen, in kaart brengen, bevorderen en uitwerken van industriële toepassingen voor landbouwgrondstoffen en halffabrikaten. Belangrijk hierbij is de integratie van verschillende disciplines zoals plantenveredeling, agronomie, chemie, procestechnologie, materialenkennis en economie.

Het is dan ook verheugend dat deze leerstoel door de stichting 'non food use of agricultural products' een initiatief van zeven grote Europese landbouwcoöperaties, is ingesteld en gevestigd is in het Wageningse Universiteit en Researchcentrum. De leerstoel maakt deel uit van het departement Biomoleculaire Wetenschappen en is gevestigd in het laboratorium voor Organische Chemie. Een goede plaats omdat het bij producten uit planten gaat om organisch chemische verbindingen. Uitgaande van een goede fundamentele kennis van de stoffen uit de plant en adequate isolatie processen kan er een impuls gegeven worden aan de ontwikkeling van nieuwe producten en toepassingen.

Op een aantal van deze producten wil ik ingaan.

Producten en grondstoffen

Landbouwproducten en wel plantaardige producten vormen de primaire grondstof. Echter als zodanig zijn zij vaak niet bruikbaar voor de industrie en ze zullen dus voorbewerkt moeten worden. Zoals ruwe aardolie eerst na een raffinageproces een bruikbaar produkt vormt zo zal ook de plantaardige grondstof uiteen gerafeld en bewerkt moeten worden. Hiervoor is het in de eerste plaats belangrijk om inzicht te hebben in de samenstellende componenten.

Planten bevatten de primaire metaboliëten koolhydraten, eiwitten en vetten en oliën en de secundaire metaboliëten waarvan terpenoïden, steroïden, alkaloiden, polyketiden, shikimaten en fenylpropanen de belangrijkste zijn.

Deze laatste groep van produkten spelen in de plant een rol bij de interactie van de plant met zijn omgeving. Zij zijn verantwoordelijk voor de kleur, geur, smaak en afweer tegen ziekten en plagen. Het zijn ook deze produkten die als medicijn of als kleurstof, geurstof en genotmiddel al een lange historie hebben.

De breedte van dit gebied dwingt tot een beperking. De aandacht van de leerstoel zal in het bijzonder gericht worden op plantaardige oliën en secundaire metabolieten.

Deze onderwerpen sluiten goed aan bij de ervaring die aanwezig is bij de leerstoel Bio-organische chemie. Binnen deze universiteit, op het departement Levensmiddelentechnologie en Voedingswetenschappen wordt veel en goed onderzoek gedaan aan koolhydraten. Daarnaast krijgen eiwitten ook de nodige aandacht. Bovendien zijn er een aantal belangrijke industrieën die uit tarwe, mais en aardappelen een veelheid aan industriële toepassingen voor zetmeel en zetmeelderivaten hebben ontwikkeld.

Een extra argument bij de keuze voor oliën en secundaire metabolieten vormt de wens om vooral aandacht te geven aan producten met een relatief hoge toegevoegde waarde, waarmee het marktsegment waarop gericht wordt feitelijk vaststaat nl. de specialty chemical industry. Die industrie waar gecompliceerde chemische syntheses de kern van de activiteiten vormen. Hier komt ook het vermogen van de plant om te functioneren als een niet vervuilende fabriek van complexe chemische verbindingen, het beste tot zijn recht. De mogelijkheid in te grijpen in de genetische eigenschappen van de plant maakt dat de potentie onbegrensd is.

De keuze voor specialty chemicals zal resulteren in een veelheid van gewassen met voor elk gewas een relatief klein areaal (10.000 ha.). Deze gewassen zijn doorgaans beperkt gedomeesticiseerd en vereisen een grote kundigheid van de teler, een gegeven dat inspeelt op de goede opleiding van de Westeuropese akkerbouwer. De kleinschaligheid zal tot een grotere variatie van gewassen voeren, dus leiden tot bevordering van de biodiversiteit, en is bovendien esthetisch aantrekkelijk vanwege het hoge gehalte aan geur en kleur.

Een opmerking over de Europese regelgeving met betrekking tot de teelt van niet voedingsgewassen is hier op zijn plaats. Om het niet voedingsgebruik van landbouwproducten te stimuleren is veel geld door de EU in onderzoek naar potentiële nieuwe gewassen, toepassingen en verwerkingsmethoden geïnvesteerd.

EU life sciences programma's met als onderdelen programma's als ECLAIR en FAIR zijn hiervan voorbeelden.

Daarnaast wordt, indien niet voor voeding bestemde gewassen op uit productie genomen gronden geteeld worden, de zgn. braakpremie - de vergoeding voor de gedeerde inkomsten indien een voedingsgewas zou zijn geteeld - nog steeds uitbetaald.

Bij de teelt van oliehoudende zaden wordt, indien het betreffende product/gewas op een door de EU vastgestelde lijst voorkomt, een extra ondersteuning gegeven. Deze ondersteuning is onafhankelijk van het gebruik voor voedings- of niet voedingsdoeleinden en hoger dan de braakpremie. Dit betekent bij de ontwikkeling van nieuwe gewassen ,die dus niet op deze lijst voorkomen en doorgaans voor niet voedingsdoeleinden zijn bestemd, dat zij feitelijk alleen op braakgelegde gronden geteeld kunnen worden en daarmee is dit gegeven een impliciet verbod op gewasdiversificatie.

Zo werd in de EU gedurende de laatste vijf jaar gemiddeld 600.000 ha. raapzaad voor bio-diesel geteeld.

Bovendien is er van jaar tot jaar een variatie in het percentage van braaklegging, waardoor er voor de boer een extra risico ontstaat om meerjarige contracten voor levering aan de proces- en chemische industrie af te sluiten. Als gevolg hiervan loopt de geloofwaardigheid en betrouwbaarheid van de Europese landbouw als een betrouwbare partner voor non food grondstoffen gevaar.

Een consistente regelgeving in dit geval zou een welkome stimulans zijn.

Aan de hand van een tweetal praktijkvoorbeelden wil ik illustreren aan welke onderwerpen en vraagstukken binnen de leeropdracht aandacht gegeven kan gaan worden.

De voorbeelden betreffen een plantaardige olie en een secundaire metaboliet.

1) Een belangrijke grondstof voor specialty chemicals vormen vetzuren met 20 of meer C atomen, eventueel (meervoudig) onverzadigd. Een voorbeeld is Erucazuur (C 22:1) dat voorkomt in het zaad van hoog erucahoudend raap of crambe. Het kan ook uit ruwe olie gesynthetiseerd worden via het Alfol proces.

2) Het reeds eerder genoemde alizarine, Mordant red 11, een kleurstof voor textiel uit meekrap, een secundaire metaboliet, zal opnieuw als voorbeeld dienen en worden vergeleken met de synthese uit steenkoolteer.

Oliën

Een oliehoudend zaad bestaat in hoofdzaak uit olie en eiwit.

Door persen, al of niet gevolgd door een extractie met een oplosmiddel, wordt de olie uit het zaad gewonnen. De resterende eiwitfractie wordt doorgaans als veevoeder gebruikt.

Zuivering van de oliefractie maakt deze geschikt voor verdere verwerking. Van de bij deze zuivering vrijkomende componenten zijn de sterolen en fosphatiden van belang als mogelijke grondstof voor de specialty chemical industrie.

In de eiwit fractie bevinden zich glucosinolaten, deze vervullen een functie bij de natuurlijke afweer van de plant tegen ziekten en plagen. Onder invloed van een in de plant aanwezig enzym, myrosinase, worden deze glucosinolaten gehydrolyseerd waarbij toxische isothiocyanaten gevormd worden.

Oliën en vetten zijn esters van glycerol en vetzuren, doorgaans zijn ze als triglyceride aanwezig. Door splitsing, hydrolyse, komen de samenstellende componenten vrij. Indien de hydrolyse onder alkalische omstandigheden wordt uitgevoerd spreken we van verzeeping, een term die verwijst naar de productie van zeep uit oliën en vetten.

De vetzuren die met behulp van eenzelfde bewerking vrijkomen zijn een mengsel van zuren met verschillende ketenlengte en deze kunnen met verschillende technieken in de zuivere componenten gescheiden worden.

Fatty acid composition of rapeseedoil⁴ and crambeoil⁵

	16:0	18:0	20:0	22:0	18:1	18:2	18:3	20:122:1	
high erucic-acid rape	3	1	1	tr	16	14	10	6	49
low erucic-acid rape	4	2	tr	tr	56	26	10	2	tr
crambe abyssinica	2	1	1	3	17	8	7	3	60

Erucazuur

Erucazuur (13 c C22:1) komt in verschillende gewassen voor. Deze gewassen behoren tot de familie van de cruciferen met mosterd en koolzaad als de meest voorkomende. Daar de hoofdtoepassing van plantaardige olie doorgaans die als spijsolie is, zijn in de loop van de jaren via plantenveredeling de voor een voedingsolie ongewenste componenten verwijderd. Inmiddels bestaat wereldwijd de hoofdmoot van de teelt van koolzaad uit de variant zonder erucazuur en zonder glucosinolaat, het zogenaamde 0-0 koolzaad.

De ketenlengte van erucazuur maakt dat een olie die dit zuur bevat bijzondere eigenschappen als smeermiddel heeft. Een derivaat van dit vetzuur, erucamide, wordt met succes gebruikt om het aan elkaar kleven van polyolefine folies, een bekend euvel bij vuilniszakken en plastic boodschappenzakjes, tegen te gaan.

De interesse in deze verbinding dateert uit de zestiger jaren toen het betere eigenschappen als smeermiddel bleek te hebben dan, dit ondanks een hogere prijs, mengsels van oleamide en stearamide. Dit zijn vetzuurderivaten met een aanmerkelijk kortere keten.

Door het groeiende gebruik aan polyolefines is sinds de tachtiger jaren het gebruik van erucamide als additief gestaag toegenomen . Daardoor ontstond extra vraag naar de klassieke grondstof, een vraag die nog versterkt werd doordat de landbouw meer en meer overging op de teelt van erucazuur vrij 0-0 koolzaad.

Erucazuur kan ook synthetisch uit aardolie als grondstof geproduceerd worden via het Alfol - proces⁶. In dit proces, dat verloopt via het Ziegler procedé, worden aan triethylaluminium meerdere moleculen etheen geadderd. Na oxidatie met lucht en hydrolyse wordt een mengsel gevormd van alcoholen met een ketenlengte van C2 tot C22. Via destillatie wordt dit mengsel in zuivere de componenten gescheiden. De fractie van C22 en hoger is een mengsel. Verdere oxidatie van de alcohol levert dan het overeenkomstige carbonzuur.

Door dit zuur met ammoniak te laten reageren onder afsplitsing van water wordt erucamide gevormd.

De productie kostprijs van deze alcoholen en zuren is sterk afhankelijk van de prijs van ruwe olie. In de tijd van hoge olie-prijzen die min of meer samenviel met een stijging van de vraag naar dit product heeft de vraag van verwerkende oleo-chemische industrie naar een goedkopere alternatieve bron, de ontwikkeling van een plantaardige bron gestimuleerd.

Dit resulteerde in de ontwikkeling van het vanouds bekende erucahoudende raapzaad tot hoog eruca raapzaad. In de VS, die voor raapzaad volledig op import is aangewezen, werd uit een screening van mogelijke alternatieve bronnen het gewas *Crambe abyssinica* gevonden. Iets later leverde een soortgelijk onderzoek in Europa een zelfde resultaat.

Crambe is voor Europa niet nieuw, in de dertiger jaren werd het in Rusland reeds op grote schaal verbouwd en in het voormalige Oost Duitsland vond dit eveneens plaats tot de zestiger jaren.

De olie uit het zaad van *Crambe abyssinica* bestaat voor het grootste gedeelte uit erucazuur, twee van de drie beschikbare plaatsen van de glycerol in het triglyceride worden ingenomen door erucazuur.

Crambe is een eenjarig gewas. Het wordt in het vroege voorjaar gezaaid en het kan na een groeiperiode van ongeveer 100 dagen geoogst worden. De opbrengst per hectare kan variëren tussen de twee en de drie ton zaad per hectare. Het zaad is bolvormig met een diameter van 2 - 3 mm. De hul rond het zaad bestaat voor 40% uit cellulosevezels. Het gemiddelde oliegehalte bedraagt 35%, het oliegehalte van het onthulde zaad is 50%.

Het glucosinolaatgehalte, voornamelijk epi-progoitrine, is 120 mmol/kg.

Crambe en koolzaad kunnen naast elkaar geteeld worden zonder dat er tussen deze gewassen kruisbestuiving optreedt. Dit is een voordeel voor crambe boven hoog erucazuur houdend raapzaad. Door kruisbestuiving tussen hoog erucazuur houdend raapzaad en 0-0 raapzaad neemt het gehalte aan erucazuur en glucosinolaat in 0-0 raapzaad toe en leidt zo tot een sterke kwaliteitsvermindering van het 0-0 raapzaad.

Hoewel het onderzoek op laboratoriumschaal een eerste onmisbare stap is om de geschiktheid voor gebruik van een product voor een bepaalde toepassing te onderzoeken, is de beproeving op industriële schaal de echte lakmoestest. Dit onderzoek geeft op zijn beurt dan vaak weer aanleiding tot nieuwe vragen.

Daarom werd in 1992 in Nederland, in een samenwerking tussen Cebeco-Handelsraad en Unichema, ondersteund door de Nederlandse overheid, een driejarig demonstratieproject gestart om de mogelijkheden van teelt, verwerking en toepassing van het gewas crambe en de hieruit geproduceerde stoffen te onderzoeken. Na afloop van dit project startte, in een samenwerking tussen instituten en bedrijven uit Nederland, Frankrijk, België, G.B. en Italië een zogenaamde concerted action om op Europees niveau de mogelijkheden voor dit gewas vast te stellen. Binnenkort zal als vervolg hierop een EU project met dezelfde doelstelling starten.

In alle projecten kwamen de volgende vraagstukken aan de orde:

- Agronomisch**
 - zaaitijdstip
 - hoeveelheid zaaizaad per ha.
 - gevoeligheid voor ziekten en plagen
 - oogsttijdstip
 - oogstmethodiek
- Post harvest treatment**
 - schonen
 - drogen
 - opslag
 - onthullen
- Verwerking zaad**
 - persen of extraheren
 - raffinage
 - verwerken schroot
 - veevoedkundig onderzoek
- Verwerking olie**
 - splitsen van olie in glycerine en vetzuren
 - destillatie van het vetzuurmengsel
 - verwerking van erucazuur tot erucamide
- Toepassing**
 - dosering in de kunststof
 - meten van het anti-slip effect
- Economie**
 - kosten berekening van de verschillende processtappen
 - opbrengsten van de verschillende producten

Het oplossen van vragen rond de logistiek en regie van alle bij deze keten betrokken partijen stelde hoge eisen aan de organisatorische vaardigheden van het betrokken projectteam.

Het voert te ver in dit verband om alle resultaten van het onderzoek te bespreken, een aantal wil ik noemen en het hieruit resulterend vervolgonderzoek met u doornemen:

- Crambe kan goed in Europa geteeld worden en vereist geen bijzondere maatregelen. Het is een low input crop met een minimale behoefte aan kunstmest en gewasbescherming.

- De opbrengst per hectare kan sterk verbeterd worden door veredeling, deze is inmiddels reeds 25 % hoger dan in het begin van de activiteiten.
- Zowel het persen van het zaad met onthullen als de extractie van het zaad zonder onthullen geeft goede resultaten (extractie is het goedkoopst).
- Door veredeling kan de vetzuur samenstelling met betrekking tot het gehalte aan vetzuren met een ketenlengte hoger dan C22 verbeterd worden.
- Glucosinolaten moeten uit het schroot verwijderd worden.

Dit laatste punt wil ik nog nader toelichten.

Daar de gewonnen olie slechts een beperkt gedeelte van het geproduceerde volume betreft, in het gunstigste geval 40 %, is het, ook om economische redenen, noodzakelijk dat een goede bestemming voor het 'bijproduct' schroot gevonden wordt.

1000 kg zaad	400 kg olie	Hfl 1,20 per kg	Hfl 480
	600 kg schroot	Hfl 0,35 per kg	Hfl 210

Door het hoge gehalte aan glucosinolaten is toepassing van het schroot als veevoedergrondstof alleen mogelijk als bijmenging in rundveevoerders. Zoals eerder reeds is genoemd ontlede glucosinolaten in giftige isothiocyanaaten.

Om een breed gebruik als veevoedergrondstof mogelijk te maken werd daarom gezocht naar een methode om deze verbindingen te verwijderen of onwerkzaam te maken.

Daar glucosinolaten biologisch actief zijn en mogelijk een toepassing als gewasbeschermingsmiddel zouden kunnen hebben, werden diverse extractiemethoden onderzocht. Hoewel het gewonnen product bij testen als natuurlijk gewasbeschermingsmiddel zeer veelbelovend lijkt, werd deze toepassing niet verder uitgewerkt. De kosten van de extractie maken een economisch zinvol gebruik onmogelijk. Gezocht werd daarom naar een goedkope verwijderingsmethode. Hierbij werd gebruik gemaakt van de werking van het van nature in het zaad aanwezige enzym myrosinase.

Door de werking van dit enzym met een anorganische katalysator te versterken en bij verhoogde temperatuur te werken is het gelukt het glucosinolaatgehalte met 95% te verlagen⁷. Na deze bewerking zijn analytisch geen isothiocyانات als afbraakproducten aantoonbaar. Na veevoedkundig onderzoek werd de gebruikswaarde van het schroot vastgesteld en tenminste bepaald op hetzelfde niveau als 0-0 raapzaadschroot.

Ik heb u nog een voorbeeld beloofd. Dit betreft een secundaire metaboliet, alizarine, waar de chemische synthese vergeleken zal worden met de landbouwkundige productie route.

Alizarine

De synthese⁸ van alizarine start met de oxidatie van anthraceen met chroomtrioxide in ijsazijn tot anthrachinon. Dit wordt vervolgens met rokend zwavelzuur behandeld bij 160° C en zo omgezet in het beta-sulfonzuur. Door neutralisatie met natriumhydroxyde en onder afkoelen kristalliseert het zgn. zilverzout uit (Na anthrachinon beta sulfonaat). Na verhitten onder druk met een natronloogoplossing en een oxidatiemiddel wordt een hydroxyverbinding gevormd, die door verdere oxidatie op de alpha positie overgaat in alizarine. Na afkoelen wordt de smelt met warm water uitgeloozd en met overmaat zoutzuur aangezuurd. Het gevormde neerslag wordt met verdund zoutzuur en vervolgens met water gewassen en aansluitend gedroogd.

Na deze beschrijving zal het u niet verbazen dat bij deze bereiding nogal wat nevenproducten ontstaan die via verschillende zuiveringsstappen verwijderd worden. Door de steeds strenger wordende milieu-eisen zijn deze zuiveringskosten inmiddels een aanmerkelijk deel van de kostprijs gaan vormen

Meekrap, *Rubia tinctorum*, werd van af de vroege middeleeuwen in Nederland en vanaf het midden van de 18e eeuw in Frankrijk geteeld om de rode kleurstof die in de wortel zit.

Drie jaar na het planten werden de wortels opgegraven, gedroogd en na verwijderen van de bast door stampen tot een poeder gemalen.

Door de lange en arbeidsintensieve teelt, de wortels moesten tot een diepte van 60 cm uitgegraven worden was het product duur. Na de ontdekking van de chemische synthese in 1868 werd de concurrentie met de chemische synthese onmogelijk en werd de teelt gestopt.

De coöperatie Rubia houdt zich sinds 1988 opnieuw bezig met de ontwikkeling van meekrap als een hernieuwbare milieuvriendelijke bron voor alizarine.

Door de teelt van driejarig naar tweejarig terug te brengen, door een hoge mate van mechanisatie bij inplanten en oogst en door het selecteren van goed uitgangsmateriaal zijn de landbouwkundige randvoorwaarden sterk verbeterd.

Het volgende rekenvoorbeeld illustreert dit resultaat:

Opbrengst : 4000 kg droge wortels per ha. per 2 jaar
gehalte actieve stof : 3,6 % alizarine

Indien we de waarde van de in de wortels aanwezige alizarine gelijk stellen aan de waarde van de langs de synthetische route geproduceerde alizarine, gesteld op ca. Hfl. 60,- per kg., dan is de bruto opbrengst voor de teler Hfl. 8640,- per ha. per twee jaar. De kosten van verwerking moeten hierop nog in mindering worden gebracht. Bij een grootschalige verwerking worden deze geschat op Hfl. 1,- per kg. geoogst product.

Hiermee wordt de opbrengst voor de teler vergelijkbaar met de teelt van graan die inclusief een ondersteuning van een Hfl. 600,- per ha. een goede Hfl. 3000,- bedraagt. Kortom het lijkt rendabel.

De kleurende bestanddelen van de wortels bestaan uit glucosiden, hydroxyanthrachinonen gebonden aan oligo-sacchariden. De belangrijkste component is ruberythrinezuur, beta-2-alizarine primeveroside.

Deze verbindingen zijn door de koppeling met suikermoleculen redelijk oplosbaar in water. Een extractie van de wortels met water of een water/alcohol mengsel ligt dan voor de hand. Aansluitend aan deze extractie volgt dan een hydrolyse, afsplitsing van het oligo-saccharide waardoor de alizarine neerslaat. Tot zover de theorie.

Om een dergelijke werkwijze te kunnen beoordelen is het noodzakelijk dat er een goede en betrouwbare analysemethode beschikbaar is, niet alleen voor de hoofdcomponent maar ook voor alle andere hydroxy-anthrachinon derivaten.

Een bijkomend voordeel van een dergelijke analyse methode is dat eenduidig het gehalte aan kleurende componenten in de wortel vastgesteld kan worden, waardoor er bovendien een eind kan komen aan de verwarring over in de literatuur genoemde gehalten.

Een industriële verwerking van de wortels volgens bovengenoemde werkwijze resulteerde in een rendement van slechts 30%. Op deze universiteit is in 1997 in opdracht van de coöperatie Rubia een promotie-onderzoek gestart naar de winning van alizarine uit meekrapwortels.

Optimalisatie van de extractie en opwerking van het extract tot een bruikbaar produkt voor toepassing als kleurstof in de textiel industrie zijn de hoofdaandachtspunten van dit promotie-onderzoek.

Het gewenste eindprodukt kan dan gedefinieerd worden aan de hand van de chemische specificatie of de performance.

In het eerste geval is de analyse van het produkt maatgevend in het tweede is het noodzakelijk om kennis over de verschillende textielverfprocede's te verzamelen. Alizarine is een kuipkleurstof. Dit betekent dat de kleur eerst na reactie met een actieve groep op het textieloppervlak tot stand komt en gefixeerd wordt. Actieve groepen zijn meestal meerwaardige kationen afkomstig van zouten waarmee het textiele oppervlak geïmpregneerd wordt.

Het beoordelen van textielverfproeven is een subjectieve zaak, daarom wordt bij het onderzoek aan de chemische karakterisering een grote waarde gehecht.

Een eerste publikatie over een analysemethodiek verscheen dit jaar¹⁰

Ook de glucosidische component kan als textielkleurstof gebruikt worden. Tijdens het verfproces hydrolyseert het glucoside en komt de alizarine vrij. Daar de kleurstof direct gefixeerd wordt op het textiele weefsel, verloopt de hydrolyse als een aflopende reactie.

De eerste onderzoeksresultaten naar de extractie gaven een extractie rendement van ca. 50% te zien.

In een experiment op industriële schaal werd dit bevestigd. De kleurkracht in verfproeven is voldoende.

Echter het is nog niet duidelijk welke component nu verantwoordelijk is voor het verfresultaat.

Het onderzoek naar de opwerking van het extract tot alizarine zal in de loop van dit jaar starten.

De grote hoeveelheid bijproduct die ontstaat bij het gebruik van plantaardige grondstoffen is een aspect dat vaak gebruikt wordt als argument tegen het gebruik. Bij de bespreking van plantaardige oliën werd dit al vermeld. In het geval van secundaire metabolieten zoals meekrap met een gehalte van ca. 4% aan alizarine in de wortels ontstaat er voor iedere geproduceerde kg. alizarine ten minste 25 kg. bijproduct is dit een nadrukkelijk feit. De kracht van plantaardige grondstoffen is echter het gegeven dat dit bijproduct waardevolle biomassa is, die in het ongunstigste geval als energiebron gebruikt kan worden. Via cascadeprocessen worden meestal eerst andere waardevolle stoffen uit de restanten geïsoleerd. Dit 'total utilisation of the plant' is een essentieel onderdeel van het onderzoek.

De mogelijkheden die planten ons bieden als bron van uiteenlopende chemische verbindingen is letterlijk en figuurlijk ongekend. Het is een uitdaging om in afstemming met collega's in omringende vakgebieden uit deze bron te gaan putten.

De stichting 'Non Food us of Agricultural Products' en het College van Bestuur van Wageningen UR dank ik voor het in mij gestelde vertrouwen.

De directie van Cebeco - Handelsraad dank ik voor de mogelijkheid die zij mij geven om een dag in de week aan deze functie te besteden.

Tot slot citeer ik graag een voorganger de Rotterdamse prof. H.W. Rouppe, die in zijn oratie in 1796 benadrukte dat de landbouw haar 'grootste hoop van haar toekomenden voorspoed' moet krijgen van de scheikunde.

Literatuurlijst

1. Snelders, H.A.M.
De geschiedenis van de scheikunde in Nederland
Delftse Universitaire Pers 1993
2. Informatie Unichema
3. Informatie Giract Sarl / Avebe
4. Gunstone, F.D. Harwood, J.L. Padley, F.B.
The Lipid Handbook. Chapman & Hall, 1994
5. Informatie Unichema
6. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 7,
blz. 208-211. Verlag Chemie, Weinheim / Bergstrasse
1974.
7. Capelle, A. Heynen, G. Processing of Crambe meal.
Meeting of the concerted action AIR 3 CT 94 - 2480 San
Miniato Italy, 1997.
8. Vogel, A.J. Practical Organic Chemistry, Longmans 1964.
9. Kiel, E.G. Metaalcomplexen van alizarinerood, Dissertatie
Delft, 1961.
10. Derksen, G.C.H. van Beek, T.A. de Groot, Ae, Capelle, A.
A high-performance liquid chromatographic method for the
analysis of Anthraquinone Glycosides and aglycones in
Madderroot (*Rubia tinctorum*) J. Chromatogr. 816A.227-
281, 1998.