



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **326876**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

A23L 1/212 (2006.01)

A23L 1/275 (2006.01)

C07C 7/14 (2006.01)

C07C 11/21 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20044021	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2003.03.17 PCT/EP03/02749
(22)	Inng.dag	2004.09.24	(85)	Videreføringsdag	2004.09.24
(24)	Løpedag	2003.03.17	(30)	Prioritet	2002.03.27, IT, MI2002A000632
(41)	Alm.tilgj	2004.11.08			
(45)	Meddelt	2009.03.09			

(73)	Innehaver	Indena SpA, Viale Ortles, 12, 20132 MILANO, IT
(72)	Oppfinner	Andrea Giori, c/o Indena SpA, Viale Ortles, 12, 20139 MILANO, IT
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO

(54)	Benevnelse	Tomat fullekstrakt og fremgangsmåte ved fremstilling av dette med høyt innhold av lykopen
(56)	Anførte publikasjoner	EP 1103579 A1, WO 9613178 A1, WO 9748287 A1
(57)	Sammendrag	

Fremgangsmåte ved ekstraksjon av lykopen fra hele tomater, i hvilken fremgangsmåte tomater blir varmekonsentrert og ekstrahert med vannmettet etylacetat.

OMRÅDE FOR OPPFINNELSEN

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av tomatekstrakter med høyt innhold av lykopen.

OPPSUMMERING AV OPPFINNELSEN

5 Sammenfatningsvis er oppfinnelsen slik som gjort rede for i vedlagte krav.

TEKNISK BAKGRUNN

Lykopen er et naturlig pigment som er spesielt rikelig i tomater og vannmeloner og som har en intens rød farge.
10 Grunnet dette særtrekk så vel som dets sikkerhet og gunstige effekter, blir lykopen mye brukt i matvareindustrien som et fargestoff, vanligvis i form av oleoresin, det vil si en suspensjon i naturlige lipider. I denne form blir lykopenoksydering (idet krystallinsk lykopen er svært
15 ustabil) og bakteriell nedbrytning forhindret, mest sannsynlig på grunn av lipidene samt naturlige antioksydanter som er til stede. Videre blir lykopen brukt som matvare-supplement, takket være dets antioksydative og kjemoprotektive egenskaper.

20 Selv om lykopen kan fremstilles syntetisk [Karrer et al., Helv. Chin. Acta 33, 1349 (1950); Isler et al., ibid. 39, 463 (1956)], blir det vanligvis oppnådd ved ekstraksjon fra tomater (*Lycopersicum esculentum*). Idet lykopen har en intens rød farge kun når det er i sin krystallinske form,
25 bør ekstraksjonsprosessen tillate at produktet fremstilles i denne form.

Til i dag omfatter de foreslåtte fremgangsmåter (WO 95/16363 og WO 97/48287) separasjon av serum fra mos og ekstraksjon av sistnevnte med oppløsningsmidler. I WO
30 97/48287 blir tomater, før mos-serum-separasjon, som må utføres under kontrollerte betingelser, underkastet varme-

behandling idet ekstraksjonen også utføres under varme forhold.

Selv om disse prosesser kan bli brukt med enhver type tomater, bør utgangsinholdet av lykopen fortrinnsvis være
5 over 50 ppm.

DETALJERT BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av tomat fullekstrakter med lykopeninnhold fra 5% til 20% og med et innhold av reduserende sukkere, uttrykt
10 som glukose, under 1%, hvilken fremgangsmåte omfatter de følgende trinn:

- a) å forbehandle ferske tomater, som omfatter vasking, og derpå oppskjæring og mosing;
- 15 b) varm konsentrasjon av de skårne og mosede tomater fra trinn a);
- c) ekstraksjon av konsentratet fra trinn b) med vannmettet etylacetat;
- d) tilbakevasking av ekstraktet fra trinn c) med vann;
- 20 e) konsentrering av ekstraktet til tørrhet under redusert trykk.

Forbehandling utføres i henhold til konvensjonelle teknikker og enhver metode som gir et homogent skåret/moset tomatmateriale vil være egnet.

25 Konsentrasjon (trinn b) utføres ved destillasjon under redusert trykk ved temperaturer som strekker seg fra 40 til 70°C, fortrinnsvis ved 50°C, slik at vekten av de skårne/mosede tomater vil være 20-30% av startverdien.

Ekstraksjon av konsentratet (trinn c) gjentas flere ganger med vannmettet etylacetat i et volum som ligger i området fra 1,0 til 2,5, fortrinnsvis 2, ganger vekten av konsentratet, for å oppnå et lykopenfritt residuum. I
5 henhold til en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen blir ekstraksjonen gjentatt fire ganger. Ekstraksjonen utføres i minst en time ved romtemperatur under skjerming mot lys og ved å holde konsentrat-oppløsningsmiddelblandingens under omrøring.

10 Hvert ekstrakt vaskes med vann (trinn d), fortrinnsvis i halvdelen av volumet av oppløsningsmiddelet som benyttes for hver enkelt ekstraksjon, hvorpå ekstraktene slås sammen, filtreres og inndampes til tørrhet under redusert trykk (trinn e). Vasking med vann er nødvendig for at
15 prosessen skal lykkes; det har faktisk blitt observert at når dette trinnet utelates, som illustrert i detalj i det etterfølgende eksempel 3, blir en høyere mengde av full-ekstraktet oppnådd som imidlertid har et prosentvis lykopeninnhold som er lavere med omtrent en tredjedel (omtrent
20 4% i stedet for 6% for tomater som inneholder 50 ppm lykopen).

Videre tillater fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen å oppnå krystallinsk lykopen med en renhet som er høyere enn 50% hvorfra oleoresinet kan fremstilles. For dette formål
25 utføres trinn a)-d) som beskrevet ovenfor, mens ved trinn e) blir ekstraktet konsentrert til et sluttvolum i området fra 0,10 til 0,28% med hensyn til startvolumet. Det konsentrerte ekstrakt blir så tillatt å stå i noen timer og det krystallinske lykopenpresipitat blir filtrert fra og
30 tørket (trinn f). Det resulterende krystallinske lykopenet kan eventuelt suspenderes i etanol, derpå filtreres og vaskes med etylacetat inntil den ønskede renhet oppnås. Oleoresinet oppnås ved å tilsette frøolje til
35 lykopenkrystallene, fortrinnsvis tomatfrøolje eller soyabønneolje (trinn g).

På en fordelaktig måte gir fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gode utbytter, selv om det brukes tomater med lavt startinnhold av lykopen, og den gjør det mulig å oppnå et fullekstrakt med et høyt lykopeninnhold som strekker seg
5 fra 5% til 20%, noe som er omkring to ganger høyere enn det som oppnås med fremgangsmåten beskrevet i WO 97/48287, som illustrert i sammenligningseksempelet nedenfor. Denne fremgangsmåten er også fordelaktig ved at innholdet av
10 reduserende sukkerer i ekstraktet alltid er lavere enn 1%, vanligvis lavere enn 0,5%.

Oppfinnelsen er illustrert i mer detalj ved hjelp av de følgende eksempler.

Eksempel 1

Fremstilling av ekstraktet ifølge oppfinnelsen

15 52 kg av ferske tomater med et lykopeninnhold på 50 ppm skjæres opp og homogeniseres i en blander.

Deler av vannet (34 l) destilleres fra under redusert trykk (20 mBar) ved 60°C og kastes for å oppnå 17,8 kg tomat-konsentrat.

20 36 l vannmettet etylacetat helles opp i konsentratet og blandingen omrøres i 2 timer ved romtemperatur, skjermet fra lys.

Etter 2 timer samles ekstraktet opp og residuet blir igjen ekstrahert med 36 l vannmettet etylacetat. Blanding
25 omrøres i 2 timer ved romtemperatur, skjermet fra lys. Ekstraktet filtreres og skylles i en separasjonstrakt med 18 l vann som så blir fjernet, og ekstraktet blir samlet opp.

30 To ekstraksjoner og to skyllinger som beskrevet ovenfor gjentas (ved å bruke 144 l oppløsningsmiddel totalt).

Etter filtrering blir ekstraktene slått sammen og konsentrert til tørrhet under redusert trykk, hvor det resulterende tomat fullekstraktet (38,9 g) har et HPLC lykopeninnhold på 6,05%, et innhold av reduserende sukkere (uttrykt som glukose) på 0,28%, innhold av fosfolipider på 12,97% og innhold av mono- og diglycerider på 24,02%.

Eksempel 2

50 kg av ferske tomater med et lykopeninnhold på 150 ppm skjæres opp og homogeniseres i en blander.

10 Deler av vann (31 l) destilleres fra under redusert trykk (20 mBar) ved 60°C og kastes for å oppnå 18,8 kg av tomatkonsentrat.

40 l av vannmettet etylacetat helles opp i konsentratet og blandingen omrøres i 2 timer ved romtemperatur skjermet fra lys.

Etter 2 timer samles ekstraktet opp og residuet ekstraheres igjen med 40 l vannmettet etylacetat. Blandingene omrøres i 2 timer ved romtemperatur skjermet fra lys. Ekstraktet filtreres og skylles i en separasjonstrakt med 20 l vann som så blir fjernet, og ekstraktet samles opp.

To ekstraksjoner og to skyllinger som beskrevet ovenfor gjentas (ved å bruke 160 l oppløsningsmiddel totalt). Etter filtrering blir ekstraktene slått sammen og konsentrert til tørrhet under redusert trykk, hvor det resulterende tomat fullekstrakt (37,2 g) har et HPLC lykopeninnhold på 17,8% og et innhold av reduserende sukkere (uttrykt som glukose) på 0,31%.

Eksempel 3

Fremstilling av ekstraktet uten tilbakevasking med vann

Tomater som tilhører samme materiale som i Eksempel 1, med et lykopeninnhold på 50 ppm, brukes.

5 4,5 kg tomater skjæres opp og homogeniseres i en blander, derpå blir 3,3 l vann destillert fra under redusert trykk (20 mBar) ved 60°C.

Det resulterende konsentrat (1,17 kg) ekstraheres 4 ganger med 2,3 l hver gang (9,2 l oppløsningsmiddel totalt) under
10 omrøring hver gang i 2 timer ved romtemperatur og skjerming fra lys.

Ekstraktene blir slått sammen, filtrert og konsentrert til tørrhet under redusert trykk. Det resulterende fullekstrakt (5,09 g) har et HPLC lykopeninnhold på 4%, et inn-
15 hold av reduserende sukker (uttrykt som glukose) på 4,46%, et fosfolipidinnhold på 16,51% og et innhold av mono- og diglycerider på 14,47%.

Eksempel 4

Fremstilling av oleoresin i tomatolje

20 Fremgangsåten fra Eksempel 1 blir fulgt, men ved konsentrasjon av de kombinerte ekstrakter til 200 ml sluttvolum. Det konsentrerte ekstraktet oppbevares over natten skjermet fra lys for å oppnå mørk røde krystaller som blir filtrert under vakuum under skjerming fra luft, skylt med etylacetat
25 og tørket under vakuum ved 50°C, for å oppnå 4,23 g av krystallinsk lykopen med 51% renhet.

Det krystallinske lykopen tilsettes 6,75 g tomatfrøolje (oppnådd ved heksanekstraksjon) og blandingen omrøres

kraftig for å oppnå 10,7 g av et flytende, homogent, mørk rødt produkt som har et innhold av lykopen på 19,8%.

Eksempel 5

Fremstilling av oleoresinet i soyabønneolje

5 Fremgangsåten fra Eksempel 1 blir fulgt, men ved å konsentrere de kombinerte ekstrakter til et sluttvolum på 200 ml. Det konsentrerte ekstrakt oppbevares over natten skjernet fra lys for å oppnå mørkt røde krystaller som blir
10 filtrert under vakuum skjernet fra lys, skylt med etylacetat og tørket under vakuum ved 50°C for å oppnå 4,23 g av krystallinsk lyklopen med 51% renhet.

Det krystallinske lykopen tilsettes 6,75 g soyabønneolje (oppnådd med heksanekstraksjon) og blandingen omrøres kraftig for å oppnå 10,7 g av et flytende, homogent, mørk rødt
15 produkt som har et lykopeninnhold på 19,8%.

Eksempel 6

Fremstilling av 95% rent lykopen

Fremgangsmåten fra Eksempel 1 følges, men ved å konsentrere de kombinerte ekstrakter til et sluttvolum på 200 ml. Det
20 konsentrerte ekstrakt tillates å stå over natten skjernet fra lys, for å oppnå mørk røde krystaller som blir filtrert under vakuum ved skjerming fra luft. Det faste materialet suspenderes i 80 ml etylacetat og oppvarmes til 45°C med omrøring i 20 min. Blandingens blir så etterlatt til å
25 avkjøle seg til romtemperatur og filtreres under vakuum med skjerming fra luft. Det faste materialet suspenderes i 200 ml etanol og oppvarmes til 45°C med omrøring i 10 min, og varmfiltreres under vakuum og skjerming fra luft. Denne prosedyre gjentas på nytt. Etter dette blir det faste
30 materialet vasket på filteret med 40 ml kald etylacetat

under vakuum ved 50°C for å oppnå 2,05 g av krystallinsk lykopen med 95% renhet.

Sammenligningseksempel

Ekstraksjon ifølge metoden beskrevet i WO 95/16363

5 Tomater som tilhørte samme materiale som Eksempel 1, med et lykopeninnhold på 50 ppm, blir brukt.

5,14 kg tomater skjæres opp og homogeniseres i en blander, derpå sentrifugert ved 3000 r i 15' for å skille serum fra den uoppløselige fraksjonen (1,315), som ekstraheres 4
10 ganger med 2,65 l hver gang med etylacetat (10,6 l av oppløsningsmiddel totalt), hver ekstraksjon i løpet av 2 timer under omrøring ved en temperatur på 60°C og skjerming fra lys.

Ekstraktene blir slått sammen og konsentreres til tørrhet
15 under redusert trykk. Det resulterende tomat fullekstrakt (6,07 g) har HPLC lykopeninnhold på 3,5%, innhold av reducerende sukkerer (uttrykt som glukose) på 8,74%, fosfolipidinnhold på 35,57% og mono- og diglyseridinnhold på 12,44%.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av tomat fullekstrakter med lykopeninnhold fra 5% til 20% og med innhold av reduserende sukkere uttrykt som glukose på mindre enn 1%,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d de følgende trinn:
- a) å forbehandle ferske tomater, som omfatter vasking, og derpå oppskjæring og mosing;
 - b) varm konsentrasjon av de skårne og mosede tomater fra trinn a);
 - 10 c) ekstraksjon av konsentratet fra trinn b) med vannmettet etylacetat;
 - d) tilbakevasking av ekstraktet fra trinn c) med vann;
 - e) konsentrering av ekstraktet til tørrhet under redusert trykk.
- 15 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor konsentrasjonen av ekstraktet ifølge trinn e) utføres til et sluttvolum i området fra 0,10 til 0,28% med hensyn til startvolumet, og som ytterligere omfatter de følgende trinn:
- 20 f) å filtrere og tørke lykopenet utfelt fra konsentratet; og eventuelt suspendere lykopen i etanol eller etylacetat, og derpå filtrere og vaske med etylacetat inntil den ønskede renhet blir oppnådd;
 - g) å tilsette frøolje til lykopenet fra trinn f).
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, hvor frøoljen er tomatfrøolje.
25
4. Fremgangsmåte ifølge krav 2, hvor frøoljen er soya-bønneolje.

5. Tomat fullekstrakt med lykopeninnhold fra 5% til 20% og med et innhold av reduserende sukkere, uttrykt som glukose, lavere enn 1%, som er k a r a k t e r i s e r t v e d at det kan fremstilles med en fremgangsmåte ifølge krav 1.