



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 61/00
B 01 D 31/00
A 23 L 1/277



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

638 554

⑳ Gesuchsnummer:	9504/78	㉚ Inhaber:	Welch Foods Inc., A Cooperative, Westfield/NY (US)
㉒ Anmeldungsdatum:	12.09.1978		
㉓ Priorität(en):	13.09.1977 US 832814	㉛ Erfinder:	Bruce K. Wallin, Westfield/NY (US)
㉔ Patent erteilt:	30.09.1983		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	30.09.1983	㉜ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ **Verfahren zum Abtrennen von Anthocyanen von makromolekularen Naturstoffen.**

⑤⑦ Ein Gemisch aus diskreten monomeren Anthocyanen und makromolekularen Materialien, wie Proteine, Tannine, Pektine und Komplexe davon, wird der Ultrafiltration unterworfen. Dabei verwendet man eine Membran, die für die Anthocyane durchlässig ist und die makromolekularen Materialien zurückhält.

Die so erhaltenen gereinigten Pflanzenanthocyane, insbesondere aus dunkelhäutigen Trauben, sind besonders geeignet für die Verwendung als Nahrungsmittelfarbstoffe. Sie können in flüssiger oder Pulverform gewonnen werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Abtrennung von Anthocyanen aus makromolekularen Materialien, wie Proteinen, Tanninen, Pektinen und Komplexen davon, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus diskreten monomeren Anthocyanen und den makromolekularen Materialien unter Verwendung einer Membran, die für die Anthocyane durchlässig ist und die makromolekularen Materialien zurückhält, der Ultrafiltration unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch als wässrige Lösung mit einer SO_2 -Konzentration von 500 bis 2 000 ppm, vorzugsweise 750 bis 1 800 ppm, insbesondere 1 000 bis 1 200 ppm, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Membran mit einer Porengrösse von 10 bis 50 Å, vorzugsweise 30 bis 40 Å, verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein durch Extraktion von Brombeeren oder Vaccinium erhaltenes Gemisch verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein durch Extraktion von dunkelhäutigen Weintrauben, insbesondere durch Extraktion der Beerenhäute oder durch Extraktion von Trester oder durch Extraktion von Trübstoffen und/oder Schleimstoffen oder durch Extraktion der beim Filtrieren von Trübstoffen und/oder Schleimstoffen mit Hilfe eines Vakuumtrommelfilters auf dem Schaber zurückbleibenden Feststoffe, erhaltenes Gemisch verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man vor der Ultrafiltration den Traubensaft von den Traubenfeststoffen abtrennt, das Pigment aus den Feststoffen mit der SO_2 -Lösung extrahiert, den Extrakt mit einem Filtrierhilfsmittel versetzt und das Filtrierhilfsmittel zusammen mit den Verunreinigungen aus dem Extrakt abtrennt und nach der Ultrafiltration eine weitere Aufkonzentrierung des Pigments im Ultrafiltrat durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem Ultrafiltrat vor dessen Aufkonzentrierung das SO_2 entfernt, vorzugsweise durch Hindurchleiten von Dampf im Gegenstrom durch das Ultrafiltrat.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Filtrierhilfsmittel Diatomeenerde, ein Flockungsmittel oder Agar-Agar verwendet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das konzentrierte Pigment zu einem Pulver trocknet, wobei man dem konzentrierten Pigment vor der Trocknung vorzugsweise einen Trägerstoff, insbesondere Maltodextrin in einer Menge von 60 Gewichtsprozent, bezogen auf das getrocknete Pulver, zusetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das Pigmentkonzentrat mindestens 2 Tage lang, vorzugsweise 2 bis 7 Tage lang, bei $-2,2$ bis $2,3$ °C und einem pH-Wert von 2,0 bis 2,4 lagert und den erhaltenen Niederschlag von dem Konzentrat abtrennt.

11. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Ultrafiltrat nach der Entfernung des SO_2 Citronensäure zusetzt, vorzugsweise in etwa der 10-fachen Gewichtsmenge, bezogen auf die in dem Ultrafiltrat enthaltenen Anthocyane, insbesondere in einer zum Halten des pH-Wertes in dem flüssigen Endkonzentrat unter 2,4 genügenden Menge.

12. Anthocyankonzentrat, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11.

moleküle, z.B. der Behandlung mit Schwefeldioxid zur Entfärbung und Ionisierung der Anthocyanmoleküle.

Bei den Anthocyanen handelt es sich um die wichtigste und weitverbreiteste Gruppe von Pflanzenfarbstoffen. Diese intensiv gefärbten, im allgemeinen wasserlöslichen Pigmente sind verantwortlich für nahezu sämtliche rosa, scharlachrote, rote, bläulichviolette, violette und blaue Farben in den Blütenblättern, Blättern und Früchten der höheren Pflanzen. Die Anthocyane existieren in den Blütenblättern von Blumen, den Blättern zahlreicher Pflanzen und in den Früchten von gefärbten Früchten und Gemüse. Hierbei können die Anthocyane von Früchten entweder nur in der Schale (wie bei Eierfrüchten und Äpfeln), im gesamten Fruchtkörper (wie bei Kirschen oder Brombeeren), oder in unterschiedlichen Mengen in der Schale und im Fleisch (wie bei Trauben und Pflaumen) vorliegen. Ein Grossteil der Farbe bei Weintrauben verbleibt z.B. in der Schale oder anderen Festbestandteilen, wenn die Trauben einer Kaltpressung zur Entfernung der Flüssigkeit für die Verwendung als Saft oder zur Weinherstellung unterworfen werden. Tatsächlich wird der überwiegende Teil dieser gefärbten Feststoffe als Abfall verworfen.

Die Verwendung von Lebensmittelfarbstoffen unterliegt weltweit einer zunehmenden gesetzlichen Beschränkung, insbesondere bezüglich der Verwendung von Azofarbstoffen und anderen synthetischen Farbstoffen. Hier und im folgenden wird der Begriff «Farbstoffe» in üblicher Weise zur Bezeichnung sowohl der echten Farbstoffe als auch der Pigmente verwendet. Der Umfang der den Lebensmittelherstellern zur Verfügung stehenden Farbstoffe ist deshalb heute bereits stark eingeschränkt und wird in Zukunft weiteren Einschränkungen unterliegen. Hiervon ist kein Spektralbereich ausgenommen geblieben, jedoch haben die Rotfarbstoffe die grössten Beeinträchtigungen erfahren. Das kürzliche Verbot von Rot Nr. 2 (Amaranth) durch FDA und von Orange RN in England, sowie die in der EWG gegenüber Ponceau 4R, Grün S und anderen Farbstoffen geäusserten Androhungen haben die den Lebensmittelherstellern zugängliche Farbstoffpalette erheblich eingeschränkt. Die Vorstellung, dass zahlreiche Lebensmittel in Zukunft mit weit weniger ansprechenden Aussehen vermarktet werden müssen, hat eine intensive Suche nach natürlichen Farbstoffen ausgelöst, die aus verschiedenen Pflanzen gewonnen werden und zur Synthese anderer Farbstoffe herangezogen werden können. Hier sind in erster Linie die Anthocyane zu nennen. Der grösste Teil der Anthocyane, die als natürliche Lebensmittelfarbstoffe Verwendung finden, wird gegenwärtig aus wenigen, bestimmten dunkelschaligen Traubensorgen gewonnen. Tatsächlich sind jedoch Hunderte von Farbstoffquellen bekannt, wovon zahlreiche in Harborne, «Comparative Biochemistry of the Flavonoids», 1967 (Academic Press) genannt sind. Bei der Isolierung flüssiger Lösungen der Anthocyane aus diesen festen Quellen kommt es nahezu zwangsläufig gleichzeitig zur Entfernung makromolekularer Bestandteile von Proteinen, Pektinen, Tanninen und Komplexen hiervon, wobei bisher kein technisch durchführbares Verfahren zur vollständigen Trennung dieser Bestandteile von den Anthocyanen bekannt ist.

Es ist bekannt, Traubenmaischn oder -säfte mit kleinen Mengen Schwefeldioxid zu behandeln, um das Wachstum wilder Hefen zu unterbinden, die natürlicherweise in diesen Früchten enthalten sind. Grössere Mengen unterdrücken die Gärung, wie von Bioletti und Cruess 1912 (Bulletin Nr. 230, University of California Publication, «Enological Investigations») und in der US-PS 3 484 254 gezeigt werden konnte, wobei in der zuletzt genannten Patentschrift die Extraktion von Farb- und Aromastoffen aus Weintrauben und Beeren beschrieben ist.

Enocianina (oder Enos) werden in der Praxis im allgemeinen durch gründliches Einweichen von Traubenfeststoffen in einer Schwefeldioxidlösung, gefolgt von Dekantieren, Filtration, gegebenenfalls unter Verwendung von Filtrierhilfsmitteln,

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung gereinigter Anthocyanfarbstoffe aus Pflanzen, insbesondere roten Trauben, unter Einbeziehung bekannter Stufen zur Gewährleistung des Vorliegens diskreter monomerer Anthocyan-

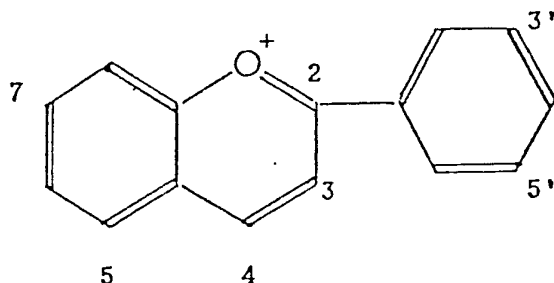
und Einengung der überstehenden Flüssigkeit gewonnen. Diese Handelsprodukte sind ausserordentlich unterschiedlich in der Farbintensität, enthalten relativ grosse Mengen an Schwefeldioxid, Schwermetallen, verschiedenen makromolekularen Stoffen, wie Proteine, Tannine, Pektine und Komplexe hiervon, und an Acylanthocyanen, die bei längerer Lagerung und längerem Gebrauch instabil sind. Darüber hinaus reagieren diese Enos nicht auf pH-Wert-Veränderungen (was für Anthocyanpigmente charakteristisch ist); sie sind nicht stabil und beeinträchtigen die Haltbarkeit von Produkten, denen sie zugesetzt werden, wobei sie das Auftreten von Trübungen in Flüssigprodukten hervorrufen.

Bei der Verarbeitung von Trauben fallen unterschiedliche Maischesubstrate oder Feststoffe an, die unter verschiedenen Bezeichnungen bekannt sind. Unterwirft man die Trauben dem normalen Abpressvorgang (Kelterung), so werden die nach dem Abpressen des Saftes verbleibenden Rückstände als Presskuchen bezeichnet. Manchmal werden die Trauben vor der Kelterung in Abbeermaschinen vorbehandelt, wobei ein bestimmter Prozentsatz der Beerenhäute durch Schüttelsiebe entfernt wird. Nach der Kelterung, insbesondere bei der Heisskelterung von Concordtrauben, wird der Saft normalerweise auf -1°C abgekühlt, um überschüssiges Kaliumhydrogentartrat auszufallen. Hierbei erfolgt gleichzeitig eine Ausfällung von überschüssigen Pigmenten und suspendierten unlöslichen Farbstoffen und Kolloiden, einschliesslich Tannine, Pektine und Proteinbruchstücke. Nach mehrwöchiger Lagerung wird der klare überstehende Most abgezogen. Die zurückbleibenden Feststoffe werden als Trübstoffe bzw. Schleimstoffe (grape lees) bezeichnet. Diese Trübstoffe können dann mit Hilfe eines Filtrierhilfsmittels auf einem Vakuumtrommelfilter filtriert werden, wobei auf dem Schaber Feststoffe mit relativ hohen Pigmentkonzentrationen zurückbleiben, die als «filter trim» bezeichnet werden.

Beliebige oder sämtliche dieser und anderer verschiedener Farbstoffe werden der Farbstoffextraktion unterworfen. Die Feststoffe können grosse Anteile der Farbstoffe der ursprünglichen Trauben, nachdem der Saft durch Kelterung entfernt worden ist, enthalten.

Hierbei spielt der Zeitfaktor eine wichtige Rolle. Der Saft, der von den Feststoffen rasch abgetrennt worden ist, ist zu dieser Zeit sedimentfrei. Während der Lagerung, insbesondere bei kühleren Temperaturen, tritt jedoch Sedimentbildung auf (z.B. Trüb- bzw. Schleimstoffe). Wenn man genügend lange wartet (eventuell einige Monate), kommt es zum Absitzen des grössten Teils der unerwünschten Stoffe, wobei ein reineres Anthocyanmaterial in dem Saft (oder Wein) zurückbleibt. Auch hier gilt jedoch der Grundsatz, dass Zeit Kosten verursacht.

Die Chemie der vorgenannten Stoffe basiert auf dem 2-Phenylbenzopyrylium-Gerüst (Flavylium-Gerüst) der Formel:



Wenn in dieser grundlegenden Formel eine Substitution mit Hydroxyl- oder Methoxygruppen in den 2-, 3-, 4-, 5-, 7-, 3' oder

5'-Stellungen erfolgt, erhält man Verbindungen, die als Anthocyanidine bekannt sind (diese stellen die Aglucone der entsprechenden Anthocyane dar). Diese Anthocyanidine sind wasserunlöslich, instabil gegenüber Licht und werden durch Basen rasch zerstört, so dass sie in Pflanzen nicht allzu häufig anzutreffen sind. Die Glycoside der Anthocyanidine, nämlich die Anthocyane, sind stabiler und finden sich als natürliche Stoffe in den Blättern, Blüten und Früchten von Pflanzen.

Das üblichere Substitutionsschema der Anthocyanidine ist in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Anthocyanidin		Stellung	
		3'	5'
Pelargonidin	Pg	H	H
Cyanidin	Cy	OH	H
Delphinidin	Dp	OH	OH
Petunidin	Pt	OCH ₃	OH
Päonodin	Pn	OCH ₃	H
Malvidin	Mv	OCH ₃	OHC ₃

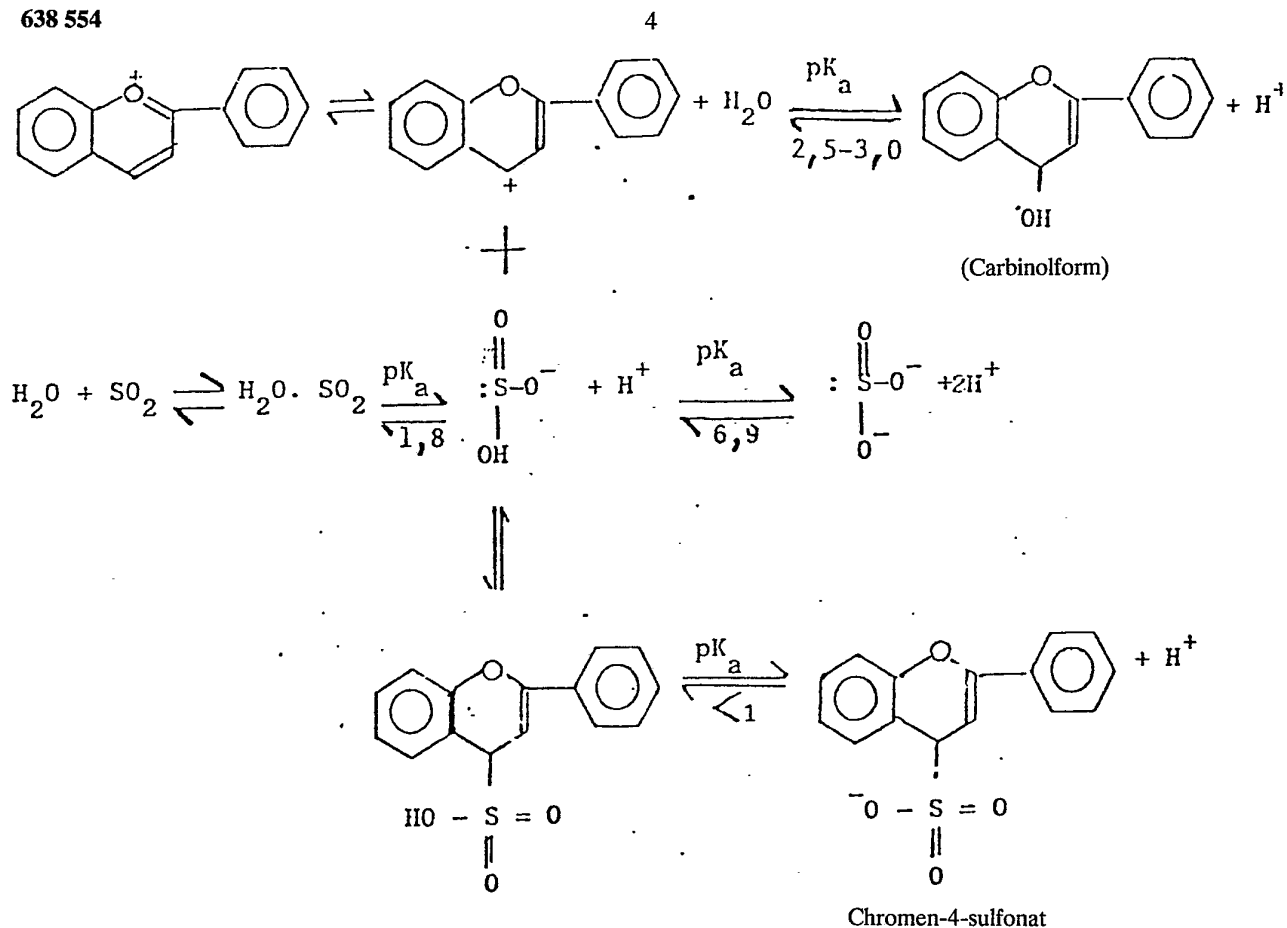
Die Methylierung der 3'-Stellung erfolgt im allgemeinen vor der 5'-Stellung. Bei der Bildung der Glycoside erfolgt zunächst die Substitution in 3-Stellung, dann in 3,5-Stellung und kaum in 3,5,7-Stellung bei einem Trisaccharid.

Die Gesamtzahl der natürlich vorkommenden Anthocyane ist ausserordentlich gross, da zahlreiche Mono-, Di- und Trisaccharide in der 3-, 5- oder 7-Stellung glycosiliert werden können und weiterhin, weil der Zucker in 3-Stellung acyliert sein kann (oftmals mit p-Cumarsäure). So enthalten z.B. Concorde-Trauben, ein Vitis labrusca-Hybrid aus den östlichen Vereinigten Staaten, etwa 20 identifizierte Anthocyane, nämlich die 3,5-Diglucoside, die 3-Monoglucoside, die 3-(6-O-p-Cumarylglucosid)-5-glucoside und das 3-(6-O-p-Cumarylglucosid) von Cy, Dp, Pt, Pn und Mv. Die Farbe der Anthocyane wird durch ihre Molekularstruktur und die physikochemische Natur des Mediums bestimmt, in dem sie vorliegen.

Mit zunehmender Anzahl der Hydroxylgruppen verändert sich die Farbe von Rosa nach Blau. Durch Methoxygruppen wird dieser Trend umgekehrt. Methoxygruppen bewirken auch eine Stabilisierung des Moleküls, ebenso wie ein zunehmender Glycosilierungsgrad, während Acylierung das Anthocyan instabiler macht. So handelt es sich z.B. bei dem Malvidin-3,5-diglucosid um eines der stabilsten Anthocyane.

Diese Pigmente zeigen eine typische rote Farbe in wässrig sauren Lösungen mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von 520 nm. Die Absorption im sichtbaren Bereich kann auf eine π -Elektronendispersion durch sp^2 -Orbitale der Kohlenstoffatome 2,3 und 4 und das Oxoniumion zurückgeführt werden. Das Resonanz-Allylsystem zwischen den Kohlenstoffatomen 2,3 und 4 kann eine Bildung der Carboniumstrukturen (C2- und C4-Carboniumion) hervorrufen. Die Carboniumformen können mit verschiedenen Nucleophilen reagieren, was zu einer Unterbrechung der π -Konjugation und dem Verlust der 520 nm-Absorption führt. Ein höchst bemerkenswertes Beispiel ist die Reaktion zwischen dem C4-Carboniumion und Wasser; es gibt eine ähnliche Reaktion zwischen dem C2-Carboniumion unter Bildung der entsprechenden Base.

Die Freisetzung eines Protons bei der Reaktion mit Wasser erklärt die pH-Abhängigkeit bei Anthocyanen, die einen pK_a -Wert im Bereich von 2,5 bis 3,0 zeigen.



Die weitere Chemie der Anthocyane und ihre Verbreitung in Trauben ist in dem bereits eingangs zitierten Buch von Harbone und in Hrazdina und Franzese «Phytochemistry», (1974) Bd. 13, S. 225–229 (Pergamon Press) sowie P. Markakis «CRC Critical Reviews in Food Technology» (1974) Bd. 4, S. 437–456 beschrieben.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, ein Verfahren zur Abtrennung von Anthocyanen aus Stoffen mit grösserer Molekülgrösse zur Verfügung zu stellen, wobei weitere Aufgaben darin bestehen, ein relativ gereinigtes Anthocyanpigment aus frischem Rohmaterial herzustellen; ein flüssiges oder pulverförmiges Material zur Verfügung zu stellen, das bei 0 °C mindestens ein Jahr stabil ist; ein Material zur Verfügung zu stellen das über die Lagerfähigkeit des Produkts, dem es zugesetzt werden soll, hinaus farbstabil ist; einen Farbstoffextrakt herzustellen, der über die Lagerzeit flüssiger Produkte hinaus klar bleibt, ohne das Auftreten von Trübungen oder Sedimenten; beständige natürliche Farbkonzentrate zur Verfügung zu stellen, deren Farbton von Erdbeerrot bis Traubenpurpurrot reicht; und gegebenenfalls Anthocyan-Schwefeldioxidlösungen für die Ultrafiltration zum Herausfiltern kolloidaler Verunreinigungen zu verwenden.

Es wurde nun gefunden, dass eine Lösung, die sowohl diskrete monomere Anthocyanmoleküle als auch lösliche Makromoleküle, wie Proteine, Pektine, Tannine, Komplexe hiervon usw., enthält, erfindungsgemäss einer selektiven Filtration durch Ultrafiltration mit einer geeigneten Membran unterworfen werden kann, wobei die Anthocyane die Membran passieren und die grösseren Moleküle zurückgehalten werden. Eine Methode, die Anthocyane in monomerer Form zu halten, die für die Ultrafiltration geeignet ist, besteht in ihrer Extraktion aus der Quelle mittels Schwefeldioxidlösungen. Der Extrakt wird von den Feststoffen durch herkömmliche Filtration abgetrennt. Nach der Ultrafiltration wird das SO₂ aus dem Abstrom abgestreift unter Bildung der ursprünglichen Anthocyane. Auf diese

Weise erhält man einen Extrakt (als Flüssigkeit oder Pulver) von durchwegs hoher Farbtintensität, der bei 0 °C für mindestens ein Jahr stabil ist und der beim Zusatz zu Endprodukten, wie Drinks, Puddings, gefrorene Nachspeisen, über die Lagerzeit der Produkte hinaus farbstabil bleibt und seine Klarheit für diesen Zeitraum behält, ohne dass es zu Trübungen oder Sedimentbildungen in Flüssigkeiten kommt. Wegen der beständigen Farbtintensität des Konzentrats oder Pulvers können Endprodukte, wie alkoholfreie Getränke und Gelatine-Nachspeisen, in jedem Farbton von Erdbeerrot bis Traubenpurpurrot hergestellt werden. Es stehen verschiedene Auswahlstufen zur Verfügung, sowohl vor als auch nach der Ultrafiltration, um verschiedene Verunreinigungen zu entfernen und insbesondere nach der Ultrafiltration die eventuell anwesenden, instabilen Acylanthocyane zu entfernen.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Extraktion von gereinigten pflanzlichen Anthocyanfarbstoffen, insbesondere aus dunklen Trauben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man durch Behandeln des unreinen Materials gewährleistet, dass diskrete monomere Anthocyanmoleküle in Lösung vorliegen, und dann die Lösung einer Membran-Ultrafiltration unterwirft, um lösliche und/oder trübe makromolekulare, z.B. kolloidale Verunreinigungen im Aufstrom zu halten, die beim Altern Trübungen und Sedimente bilden, und um die monomeren Anthocyane im Abstrom zu erhalten zur weiteren Konzentration zu einer Flüssigkeit oder einem Pulver, so dass man ein stabiles Farbkonzentrat erhält, das als Farbzusatz bzw. Farbstoff verwendet werden kann.

Man kann z.B. Fruchtfeststoffe mit Schwefeldioxidlösungen behandeln, um eine Ionisierung und Entfärbung und den monomeren Zustand der Pigmentmoleküle (Umwandlung von den Anthocyanen zu den Chromen-2- und -4-sulfonaten) zu gewährleisten. Die Lösung wird dann einer Ultrafiltration unterworfen, um die Anthocyane im Abstrom zu erhalten, während die makromolekularen Komponenten, wie Pektine, Tannine, Proteine,

Komplexe hiervon, usw. im Aufstrom erhalten werden. Nachdem man gegebenenfalls das Schwefeldioxid aus der ultrafiltrierten Lösung abgestreift hat, um die ursprünglichen Anthocyane aus den Chromensulfonaten zurückzubilden, werden die Anthocyane durch Eindampfen zu einer hochkonzentrierten Flüssigkeit eingengt, aus der instabile Pigmente mit Acylgruppen im Molekül gegebenenfalls durch kontrollierte Ausfällung bei herabgesetzten Temperaturen entfernt werden können.

Alternativ hierzu kann man die Flüssigkeit, mit oder ohne die kontrollierte Ausfällung, auch einer weiteren Einengung zu einem Pulver unterwerfen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnung erläutert.

Die einzige Figur zeigt ein Fließdiagramm des Verfahrens der Erfindung mit verschiedenen fakultativen Stufen zur Herstellung eines flüssigen oder pulverförmigen Anthocyanextrakts.

Das Fließdiagramm der Figur zeigt die Extraktion von Traubenfarbstoff. Weitere Extraktionsquellen wurden bereits genannt, und das Verfahren ist offensichtlich auf alle Anthocyane anwendbar, die in Pflanzen vorkommen. Es muss stets eine Grobtrennung von festem Pflanzenmaterial und eine nachfolgende Abtrennung von makromolekularen Stoffen, wie Proteine, Tannine, Pektine, Komplexe hiervon und dergleichen, stattfinden.

Beispiel 1

In einem Ansatzkessel 3 werden etwa 9463 Liter kaltes Wasser vorgelegt. Während man in Abständen einen Rührer 4 betätigt, werden 18,1 kg SO₂-Gas über einen Ventilhahn in den Kessel eingespeist. Nachdem man 2268 kg «filter trim» zugesetzt hat, füllt man mit kaltem Wasser auf 11355 Liter auf. Hierauf versetzt man das Gemisch mit 1,36 kg Scott Labs cold-mix Sparkolloid (der aktive Bestandteil ist Agar agar), rührt 10 Minuten und lässt dann 16 bis 20 Stunden absitzen. Vor dem Absitzen sollte der SO₂-Gehalt der Aufschlämmung zwischen 1000 und 2000 ppm liegen. Nach dem Absitzen des festen Materials werden die oberen 75 Prozent oder 8516 Liter über ein Standrohr oder durch Syphonieren in einen Vorratsbehälter 6 dekantiert.

3785 Liter der dekantierten Flüssigkeit werden dann in einem Erhitzer 7 auf eine Temperatur von 49 bis 60 °C gebracht und hierauf in einen mit einem Rührer 9 versehenen Kessel 8 eingespeist. Zu diesem Zeitpunkt wird der SO₂-Gehalt analysiert. Gegebenenfalls erfolgt hierauf die Zugabe von SO₂, um den Gehalt auf einen Wert von 1 000 bis 1 500 ppm zu bringen (für einen Anstieg von 100 ppm ist die Zugabe von 0,454 kg Gas erforderlich). Nachdem man etwa 227 kg eines Filtrierhilfsmittels (z.B. J.M.503) zugesetzt hat, wird die erhaltene Aufschlämmung durch ein Shriver-Filter 11 passiert, das mit etwa 757 Liter Wasser und 2,04 kg Diatomeenerde (Cellulfo-0; auch bei J.M. 503 handelt es sich um Diatomeenerde) vorbeschichtet ist. Das Gemisch wird im Kreislauf geschickt bis das Filtrat klar ist, worauf Abpumpen in einen Vorratsbehälter 12 erfolgt.

Anstelle des Absitzens und Dekantierens kann man die Aufschlämmung kontinuierlich mischen und in den Erhitzer 7 einpumpen. Die warme Aufschlämmung wird dann mittels eines Vakuumtrommelfilters 5 filtriert, der mit einem Filtrierhilfsmittel (J.M. 503) vorbeschichtet ist, und schliesslich in den Vorratsbehälter 12 eingespeist.

Das Filtrat aus dem Shriver-Filter 11 oder dem Vakuumtrommelfilter 5 wird in einen Ultrafilter-Reservebehälter 13 eingepumpt, passiert dann einen Sicherheitsfilter 15 und tritt in einen Erhitzer 14 ein, wo es auf eine Temperatur von 38 ± 3 °C gebracht wird. Es wird dann zu einer Ultrafiltrationseinheit 16 transportiert (Romicon, Modell HG 20S), die mit einer Vielzahl

Filterkerzen 17 (Typ XM50) ausgerüstet und für einen Einlassdruck von 1,75 kg/cm² und einen Auslassdruck von 0,7 kg/cm² ausgelegt ist.

Die Ultrafiltration erfolgt z.B. bei etwa 38 °C; die Filtration ist jedoch allgemein im Bereich von 7 bis 43 °C möglich. Unterhalb von 35 °C ist die Filtriergeschwindigkeit erheblich herabgesetzt, und oberhalb von etwa 40 °C ist die Lebensdauer der Kerzenfiltermembran erheblich herabgesetzt.

Wenn der Filterdurchgang auf 15 Liter/min abgefallen ist, wird die Filtration zunächst durch Sperren der Zufuhr zum Speisebehälter 13 unterbrochen. Man wartet dann, bis der Behälterinhalt auf etwa 189 bis 303 Liter abgenommen hat, und schaltet dann die Pumpe ab. Hierauf wird das Material im Speisebehälter 13 ausgetragen, die Membrankerzen werden durch übliche Reinigung regeneriert, und dann wird der Betrieb erneut aufgenommen. Während des Betriebs wird die Produktkonzentration des eintretenden und austretenden Materials festgehalten.

Das bei der Ultrafiltration erhaltene Filtrat wird in einen Vorratsbehälter 18 oder direkt in einen Dampfstripper 19 eingespeist, um das SO₂ abzustreifen. In dem Dampfstripper 19 strömt der Dampf durch Kolonnen nach oben dem absteigenden Filtrat entgegen, wodurch das SO₂ aus der Lösung ausgetrieben wird. Die Entfernung des SO₂ erfolgt in erster Linie, um dessen korrodierenden Einfluss in nachfolgenden Stufen zu vermeiden. Selbst wenn jedoch das SO₂ in den einzelnen flüssigen oder pulverförmigen Endprodukten verbliebe, könnte man das Endprodukt als herkömmlichen Farbzusatz verwenden, da bei der Anwendung des Farbzusatzes eine Verdünnung auf Konzentrationen erfolgt, in denen das SO₂ keine Probleme darstellt.

Nachdem man das Filtrat in einem APV-Wärmeaustauscher auf 60 ± 5 °C abgekühlt hat, wird es in einen Konzentrator 22 eingespeist, wo eine Aufkonzentrierung auf die 5- bis 10-fache Konzentration im Vakuum bei 60 bis 66 °C erfolgt. Das warme Konzentrat wird mit Maltodextrinen oder einem anderen geeigneten Träger versetzt, um ein Verhältnis von Fruchtfeststoffen zu Trägerfeststoffen von 0,66:1 oder weniger zu erreichen. Das exakte Verhältnis von Fruchtfeststoffen zu Trägerfeststoffen wird so eingestellt, dass eine gleichmässige Farbdichte der Endprodukte gewährleistet ist. Der Träger ist deshalb erwünscht, da andernfalls das Produkt hygroskopische Eigenschaften aufweist. Das warme Gemisch wird in einen Sprühtrockner 23 mit einer Einlasstemperatur von 199 bis 232 °C eingespeist; die Auslasstemperatur beträgt 104 °C. Danach wird das Material abgepackt oder in Drums zur Verschickung an die Lebensmittelhersteller abgefüllt.

Wenn man ein flüssiges Produkt wünscht, wird dem abgestreiften Filtrat aus dem Wärmeaustauscher 21 Citronensäure in 10-facher Menge, bezogen auf den Gewichtsgehalt des Anthocyans der Lösung, zugesetzt. Somit würden dann 45,4 kg abgestreiftes Filtrat, die 0,1 Prozent Anthocyanpigment enthalten, mit 4,54 kg Citronensäure versetzt, die im Behälter 24 mittels eines Rührers 26 gründlich eingemischt wird. Das Material wird dann dem Konzentrator 22 zugeführt, wo eine Aufkonzentrierung bei 60 bis 66 °C im Vakuum erfolgt, bis eine ausreichende Wassermenge abgezogen ist, um eine Endkonzentration von 1,0 Gewichtsprozent Anthocyanpigment zu erreichen.

Die dunkel gefärbten Trauben, wie Concorde-Trauben, können ein Gemisch aus 20 einzelnen Anthocyanpigmenten enthalten, von denen einige Acylgruppen enthalten, die in der 3-Glucosidstellung des Moleküls verestert sind. Diese Pigmente sind etwas instabiler als diejenigen ohne Acylgruppen und können bei Verwendung in Getränken als Endprodukte gelegentlich zu einer Sedimentbildung führen.

Es wurde gefunden, dass bei einer Lagerung des flüssigen Konzentrats bei -2,2 bis +3,3 °C für eine Dauer von mindestens 2 Tagen bei einem pH-Wert von 2,2 ± 0,2 sich etwa 5 Prozent des Gesamtpigments ausscheiden, wobei es sich offenbar um die

weniger stabilen Acylanthocyane handelt. Die grösste Abscheidung erfolgt im allgemeinen bei 5 bis 7 Tagen, jedoch kann die Lagerung mehrere Wochen dauern. Wenn der pH-Wert zu niedrig ist, scheiden sich diese weniger löslichen Pigmente nicht ab, und wenn der pH-Wert zu hoch ist, kommt es in gewissem Umfang auch zur Ausfällung von löslicheren Pigmenten, was zu einem Farbverlust des Endprodukts führt. Diese gesteuerte Pigmentausscheidung bei der Herstellung von flüssigen Konzentraten stellt somit eine fakultative Stufe des Verfahrens der Erfindung dar. Der Niederschlag wird durch übliche Methoden, wie Dekantieren, Syphonieren oder Filtrieren, abgetrennt. Bei der Herstellung trockener Pulver wurde gefunden, dass die eventuelle Anwesenheit von instabilen Pigmenten beim Zusatz zu Lebensmitteln keinerlei Schwierigkeiten verursacht.

Beispiel 2

Von den Schüttelsieben abgenommene Weinbeerenhäute werden abgepresst, um überschüssigen, freilaufenden Saft zu entfernen. Die Hülsen werden dann 2 bis 6 Stunden mit der 2- bis 5-fachen Volummenge SO_2 -Lösung (1000 bis 1200 ppm) unter langsamem Vermischen extrahiert. Hierauf lässt man die Häute absitzen und dekantiert den Extrakt. Die Häute werden abgepresst, und der hierbei erhaltene zusätzliche Extrakt wird zum Dekantieren hinzugegeben. Die Gesamtmenge an Dekantiertem wird dann gemäss Beispiel 1, beginnend im Erhitzer 7, aufgearbeitet.

Beispiel 3

Trauben-Trester werden nach der normalen Kelterung mit der 3- bis 6-fachen Volummenge SO_2 -Lösung (1000 bis 1200 ppm) extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 2 für Beerenhäute beschrieben.

Beispiel 4

Traubentrubstoffe bzw. -schleim (grape lees) (nach mehrwöchiger Lagerung und Abziehen des überstehenden Saftes) werden mit der 2- bis 4-fachen Volummenge SO_2 -Lösung (1000 bis 1200 ppm) extrahiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 2 für Beerenhäute beschrieben.

Beispiel 5

4,54 kg ganze Vaccinium-Beeren werden in Wasser zerquetscht. Hierauf wird die Maische mit Wasser bis auf ein Gesamtgewicht von 27,2 kg aufgefüllt. Danach erfolgt Zugabe von SO_2 in einer Konzentration von 1200 ppm und von Sparkolloid in einer Konzentration von 100 ppm. Die Maische wird dann 6 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen, worauf die Feststoffe auf einem Schüttelsieb abgetrennt werden. Hierauf erfolgt Filtration mittels eines Büchnertrichters unter Verwendung von Filtrierhilfsmittel (J.M. 503). Das Filtrat wird dann durch ein Ultrafilter mit 35 Å mittlerem Porendurchmesser passiert. Bei einer Wellenlänge von 520 nm zeigt das zurückgehaltene Material bei einem pH-Wert von 1,5 eine Farbzahl von 6,0 und das Permeat eine Farbzahl von 5,7 bei 95-prozentiger Farbausbeute. Das Permeat wird dann auf einer Wall-Einheit im Verhältnis 5:1 aufkonzentriert, wobei man ein Konzentrat mit einer Farbzahl von 28,5 erhält. Dieses Konzentrat wird dann bei verschiedenen Proben auf Farbzahlen von 3 und 10 verdünnt, die bei Kühlung und Lagerung keine Kühlungstrübung zeigen.

Beispiel 6

5,7 kg Brombeeren werden in Wasser zu insgesamt 18,2 kg Püree zerquetscht. Nach Zugabe von 1200 ppm SO_2 und

100 ppm Sparkolloid lässt man 6 Stunden bei Raumtemperatur einweichen. Die Maische wird dann zur Entfernung von Feststoffen zentrifugiert, worauf der Überstand durch einen Büchnertrichter mit Filtrierhilfsmittel (J.M. 503) filtriert wird. Das Filtrat wird der Ultrafiltration unter Verwendung einer Membran mit 35 Å mittlerem Porendurchmesser unterworfen. Das zurückgehaltene Material zeigt eine Farbzahl von 35,5, wovon 34,5 in dem Permeat (97 Prozent Ausbeute) wiedergefunden werden. Hierauf versetzt man das Permeat mit Citronensäure im Gewichtsverhältnis von Säure zu Anthocyan von 10:1 und führt dann eine Aufkonzentrierung auf eine Farbzahl von 238 durch. Verdünnungen dieses Konzentrats auf Farbzahlen von 3 und 10 zeigen, dass bei Kühlung und Lagerung keine Kühlungstrübung auftritt.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich nicht nur auf die Beispiele, sondern auf die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens allgemein.

Es können auch andere Methoden der Pigmentextraktion angewendet werden, z.B. mit Wasser allein, mit organischen Lösungsmitteln, wie Äthanol, in Anwesenheit oder Abwesenheit von Säuren als SO_2 , wie Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, Citronensäure, Schwefelsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, usw. Die Anthocyane neigen jedoch zur Sandwich-Bildung oder zur reversiblen Polymerisation, wenn die Konzentration in gewöhnlichem Wasser etwa 0,02 Prozent übersteigt. Organische Lösungsmittel führen im allgemeinen zu einer Auflösung oder Schädigung der Kunststoff-Ultrafiltrationsmembranen, wobei zu berücksichtigen ist, dass deren Ersatz sehr kostspielig ist. Bei ausreichend niedrigen Werten bezüglich pH-Wert und Konzentration, z.B. bei 0,05 bis 0,1 Prozent Anthocyankonzentration und einem pH-Wert von 1,5 bis 2,5, liegen die Pigmente als diskrete Moleküle vor, bilden jedoch gleichwohl nicht das löslichere Chromen-Sulfonat, das durch Ionisation stets in diskreter Molekülgestalt vorliegt und ohne Schwierigkeiten die entsprechende Membrangrösse zu passieren vermag. Deshalb stellt die SO_2 -Lösung das Lösungsmittel der Wahl für die Ultrafiltration dar, obwohl auch andere Lösungsmittel, wenngleich mit niedrigerem Wirkungsgrad, verwendet werden können.

Wenn die Extraktion des Pigments mit anderen wässrigen Lösungen als SO_2 erfolgt, wird es im allgemeinen bevorzugt, SO_2 vor der Ultrafiltrationsstufe zuzusetzen. Wenn die Extraktion des Pigments mit organischen Lösungsmitteln erfolgt, wird es im allgemeinen bevorzugt, das Lösungsmittel zu entfernen und eine entsprechende Menge SO_2 -Lösung zuzusetzen. Es ist auch möglich, von herkömmlichen flüssigen Lösungen der Anthocyane als Quelle auszugehen, z.B. Säften, Weinen, Likören usw., sofern sie ein Gemisch aus Anthocyanen und makromolekularen Stoffen enthalten.

Die Verfahrensweise unter Anwendung von Filtrierhilfsmitteln, Flockungsmitteln und der Celfiltration macht die Ultrafiltration wesentlich wirksamer, indem die Geschwindigkeit, mit der die Extrakte das Ultrafiltrationssystem zu passieren vermögen, erheblich vergrößert wird. Hierzu sind verschiedene Stoffe geeignet, z.B. Gelatine mit 200 bis 750 ppm anstelle von Agar agar. Die Hauptwirkung der Ultrafiltration besteht in der Entfernung derjenigen Bestandteile, die verantwortlich sind für die Kühlungstrübung, und schweren Sedimente, die gegenwärtig im Extrakt gefunden werden, der nicht der erfindungsgemässen Behandlung unterworfen worden ist. Substanzen von ausreichender kleiner Gestalt, wie diskrete Anthocyane, Chromen-sulfonate, Schwefeldioxid, Glucose, Fructose, Tartrate, K^+ , Fe und Cu, können die Membranen leicht passieren und erscheinen im Permeat mit Konzentrationen, die mit dem Ausgangsprozessstrom übereinstimmen. Somit entfernt die Ultrafiltration des Extrakts den letzten Teil derjenigen kolloidalen Komponenten, die im allgemeinen Kühlungstrübungen und schwere Sedimente hervorrufen, wenn das Farbkonzentrat als Färbemittel für klare

Produkte verwendet wird. Dieser Effekt wird ohne Opferung an Pigmentausbeute erreicht.

Erfindungsgemäss ist als Porengrösse der Membran der Ultrafiltrationsbereich von 10 bis 50 Å geeignet. Es wurde gefunden, dass grosse Porendurchmesser, z.B. oberhalb von 50 Å, unwirksam sind und keine nennenswerte Beseitigung der Trübung in Endprodukten mit Farbzusatz bewirken. Wenn der Porendurchmesser zu klein ist, d.h. unter 10 oder unter 15 Å liegt, sinkt die Filtrationsgeschwindigkeit erheblich, ohne dass gleichzeitig eine Verbesserung der Farbqualität zu beobachten wäre. Bevorzugt ist ein Bereich von 30 bis 40 Å oder etwa 35 Å.

Während der Ultrafiltration muss der Schwefeldioxidgehalt im Filtrat sorgfältig kontrolliert und zwischen 500 und 2000 ppm gehalten werden, um eine quantitative Überführung des Farbpigments durch die Ultrafiltermembran zu erreichen. Die Ultrafiltration bei SO₂-Konzentrationen zwischen 500 und 750 ppm kann infolge der Löslichkeitseigenschaften der freien Anthocyanpigmente im Vergleich zu den Chromensulfonaten zu vermindertem Farbtransport führen. Die herabgesetzte Löslichkeit ersterer führt zu einer Co-Pigmentierung und/oder -Adsorption an Makromolekülen, die in der Prozessflüssigkeit anwesend sind. Hierbei bezeichnet der Ausdruck «Co-Pigmentierung» eine nicht-kovalente Polymerisation der Anthocyane untereinander. Diese Erscheinung führt zu erheblich vergrösserten Pigmentkörpern, die deshalb die Ultrafiltrationsmem-

bran nicht zu passieren vermögen. Im Endeffekt bedeutet dies einen Nettoverlust an Farbausbeute im Endprodukt, während gleichzeitig im Abfall eine erhöhte Farbkonzentration auftritt. Bei Konzentrationen oberhalb von 2000 ppm kann das Pigment zerstört werden. Bessere Ergebnisse erhält man bei Konzentrationen von 750 bis 1800 ppm, vorzugsweise 1000 bis 1200 ppm.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäss durchgeführten Ultrafiltration lässt sich in einfacher Weise durch Turbiditätsmessungen von Lösungen zeigen, die die Farbzusätze in Mengen¹⁰ enthalten, bei denen das typische Aussehen von rot bis purpur gefärbten Früchteerzeugnissen auftritt.

Die isolierten Pigmente können als übliche Farbzusätze in Flüssigkeiten, wie Säfte, Weine, Liköre, Softdrinks, usw., Gelatinespeisen, gefrorenen Nahrungsmitteln, Yoghurt, Fondants,¹⁵ Früchte- und Obstspeisen, Bäckereiwaren, Süsswaren, Pharmaceutica, Kosmetika und sonstigen Waren im Mengen von 0,05 bis 4 Prozent, oder in anderen Mengen zur Erzielung der gewünschten Färbung, verwendet werden.

Die Endprodukte von Beispiel 1 weisen im allgemeinen weniger als 200 und 500 ppm SO₂ im flüssigen bzw. pulverförmigen Konzentrat auf, das selbstverständlich bei seiner Verwendung eine erhebliche Verdünnung erfährt, so dass der SO₂-Gehalt vernachlässigbar wird. Das Pulver kann bis zu 40 Prozent Früchtefeststoffe (60 Prozent Träger) enthalten, von denen 4²⁵ bis 5 Prozent Pigment darstellen.

