

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **148832 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **2587/75**

(51) Int.Cl.⁴: **A 23 F 3/16**

(22) Indleveringsdag: **09 jun 1975**

(41) Alm. tilgængelig: **11 dec 1975**

(44) Fremlagt: **21 okt 1985**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: **10 jun 1974 US 477601**

(71) Ansøger: ***NESTEC S.A.; Vevey, CH.**

(72) Opfinder: **Rupert Josef *Gasser; US, James G. *Franklin; US, John D. *Fraley; US.**

(74) Fuldmægtig: **Internationalt Patent-Bureau**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af affarvede koldt-
vandsopløselige tetanniner**

LK 148832 D

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af affarvede koldtvandsopløselige tetanniner.

Ved fremstilling af teprodukter ekstraheres stoffer med forskellig opløselighed i koldt vand fra tebladene. En fraktion af de ekstraherede stoffer er let opløselig i koldt vand. En anden fraktion, der her betegnes te-"tanniner", er praktisk taget uopløselige i koldt vand og kan adskilles fra dette. Bestanddelene i denne anden fraktion er ikke nødvendigvis alle tanniner i kemisk henseende, men de opfører sig som tanniner og betegnes sædvanligvis samlet som "tanniner". En kendt fremgangsmåde til fremstilling af i koldt vand opløselige teprodukter omfatter fjernelse af denne anden tanninfraktion

fra den i koldt vand opløselige fraktion, koncentration af den i koldt vand opløselige fraktion, og tørring af denne til pulverform. Ved denne fremgangsmåde bliver den uopløselige fraktion imidlertid bortkastet, hvilket fører til et væsentligt tab af sædvanlige smagsgivende tekomponenter.

En måde at afhjælpe dette tab af tanninfraktionen i teproduktet er angivet i USA-patentskrift nr. 3.163.539. Ifølge dette patentskrift udfældes den sædvanligvis i koldt vand uopløselige tanninfraktion fra en organisk teekstrakt ved kraftig afkøling af ekstrakten. Bundfaldet oxideres derpå under kraftigt basiske betingelser, således at tanninerne bliver opløselige i koldt vand. Derefter gøres tanninfraktionen sur til dens normale pH-værdi og anvendes til rekonstituering af den originale ekstrakt.

En sådan behandling til opnåelse af opløselighed i koldt vand af tanninfraktionerne medfører imidlertid, at der sker en kraftig farveændring. Således vil der, selv under omhyggeligt regulerede betingelser, hvad angår pH-værdi, temperatur, opvarmningstid og oxygenkoncentration, ske en dannelse af mørktfarvede forbindelser i tanninfraktionen, hvilket bibringer et unaturligt og uønsket udseende til de færdige teprodukter, som indeholder disse ved oxidation opløseliggjorte tanniner.

USA-patentskrift nr. 3.151.985 beskriver foranstaltninger, ved hvilke det er muligt at genopnå den oprindelige tefarve hos drikke, som indeholder oxidativt opløseliggjorte tanninbestanddele. Ifølge dette patentskrift underkastes de opløseliggjorte tanniner en blegning, f.eks. med hydrogenperoxid, før de anvendes til rekonstituering af den oprindelige teekstrakt. Selv om dette yderligere trin medfører det ønskede udseende eller den ønskede farve af drikkene, der fås ud fra det resulterende i koldt vand opløselige teprodukt, har fremgangsmåden den ulempe, at den stiller betydelige krav i teknisk henseende.

Det er ved opfindelsen tilsigtes at afhjælpe manglerne ved den kendte teknik, og opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af affarvede koldtvandsopløselige tetanniner ved oxidation af koldtvandsuopløselige tetanniner, fortrinsvis ved en pH-værdi fra 7 til 9, og affarvning af de oxiderede tanniner, med henblik på anvendelse til rekonstituering af teprodukter, og fremgangsmåden er ejendommelig ved, at de oxiderede tanniner affarves ved kontakt med en ækvivalent mængde ubehandlede tanniner fra te.

Efter at man har opnået den ønskede grad af affarvning fjernes ikke-oxiderede tanniner. Dette trin kan udføres på samme måde som anvendtes til udfældning af den oprindelige tanninfraktion fra den første teekstrakt, f.eks. ved at afkøle opløsningen, således at man får udfældet koldtvandsuopløselige, ikke-oxiderede tanniner.

Efter at man har udskilt de udfældede tanniner anvendes den resulterende opløsning, som består af den oxiderede tanninfraktion af den første ekstrakt, til at fremstille et fuldstændigt koldtvandsopløseligt produkt.

Varmtvandsekstrakter af teblade indeholdende tanninbestanddele, som er uopløselige i koldt vand, såvel som andre bestanddele som er opløselige i både varmt og koldt vand, kan fremstilles på sædvanlig måde. Som eksempel på en sådan fremgangsmåde kan nævnes flertrins-modstrøms- og suspensionsekstraktioner, hvilke fremgangsmåder begge sædvanligvis omfatter udludning af tebladene med vand ved temperaturer fra 60 til 120°C.

Foruden varmt vand kan der som ekstraktionsvæske anvendes forskellige vandige opløsninger indeholdende tebestanddele. F.eks. kan der fremstilles egnede ekstrakter med vandige opløsninger af opløseliggjort tannin, som det beskrives nedenfor.

Afhængigt af den specielle ekstraktionsteknik, der anvendes, vil den resulterende ekstrakt sædvanligvis have fra ca. 1 til ca. 10 vægt% fast stof. Den varme teekstrakt indstilles fortrinsvis til en standardkoncentration for at forenkle dens yderligere behandling. Sædvanligvis foretrækkes en standardkoncentration på fra ca. 5-15%, mest foretrukket ca. 8%, beregnet ud fra vægten af den totale mængde faste stoffer.

I nærværende beskrivelse angiver udtrykket "varmt" eller "varmt vand" en temperatur mellem ca. 60 og 120°C, medens "koldt" eller "koldt vand" refererer til en temperatur mellem ca. 0 og 15°C.

Endvidere er det ønskeligt, at flygtige stoffer i teekstrakten fjernes og bevares. Disse vigtige smagskomponenter i teekstrakten er sædvanligvis udsatte for omdannelse eller tab ved behandlingen af teekstrakten, og det er derfor fordelagtigt såvidt muligt at hindre, at de udsættes for skadelige betingelser. Således er det f.eks. ønskeligt at isolere disse bestanddele endda før standardiseringen af teekstraktens koncentration, f.eks. ved at strippe dem fra ekstrakten med damp ved en temperatur fra ca. 80-120°C, opsamle dampen sammen med de flyg-

tige bestanddele og kondensere og afkøle den resulterende opløsning til opnåelse af et stabilt isolat af disse vigtige smagskomponenter.

Derefter kan man foretage fjernelsen af den i koldt vand uopløselige fraktion af teekstrakten. Denne tanninfraktion, der udgør fra ca. 15 til 35% af den totale mængde fast stof fra teen, udfældes sædvanligvis fra opløsning ved afkøling til en temperatur mellem ca. 15 og 0°C, fortrinsvis ca. 10°C. Isoleringen af tanninerne fra den vandige væske indeholdende opløselige tebestanddele kan derpå ske på forskellige i sig selv kendte måder. Mest foretrukket sker isoleringen ved centrifugering af den afkølede opslemning og fjernelse af uopløselige stoffer. Disse uopløselige stoffer vaskes derpå hensigtsmæssigt med vand, fortrinsvis ved en temperatur mindre end ca. 15°C, passende ved ca. 10°C. Vaskevasken fjerner eventuelle medførte opløselige stoffer fra bundfaldet, og kan forenes med væskefasen fra udfældningstrinnet.

Den vaskede kage af uopløselige tanninmaterialer dispergeres eller opløses derpå i varmt vand. Atter her er det hensigtsmæssigt, at koncentrationen af tanninerne, der skal behandles, standardiseres.

Som følge heraf foretrækkes det, at der anvendes tilstrækkeligt vand til opnåelse af et medium med fra ca. 5 til 15% fast stof, mest foretrukket med ca. 8 vægt% fast stof.

Dette vandige medium må gøres basisk som forbehandling til oxidation af tanninerne. Som følge heraf må der tilsættes tilstrækkeligt alkali, såsom natriumhydroxid, kaliumhydroxid og/eller ammoniumhydroxid, til at pH-værdien hæves, fortrinsvis til fra ca. 7,0 til ca. 9,0, mest foretrukket til ca. 8.

Oxidationen af tanninerne kan reguleres ved styring af tilførselshastigheden for oxidationsmidlet til det alkaliske medium. Egne de oxidationsmidler er kendte og omfatter hydrogenperoxid, ozon og/eller oxygen. Mest foretrukket anvendes oxygen som det tilstedeværende oxidationsmiddel. Luft kan også anvendes. Mængden, der sættes til tanninopløsningen, er passende mindst 100 liter (ved normalbetingelserne), fortrinsvis 200-400 liter oxygen pr. kg tanninmaterialer. Hvor der anvendes andre oxidationsmidler, skal der tilsættes ækvivalente mængder heraf til mediet.

Oxidationsgraden af tanninerne kan let iagttages, da der samtidig med oxidationen sker en sækning af mediets pH-værdi, tanninerne farve bliver mørkere, og der opnås den ønskede opløselighed. Derfor kan de mængder af oxidationsmiddel og den hastighed og den varig-

hed af reaktionen, som er nødvendig til opnåelse af optimale resultater, bestemmes ved at iagttage disse kendetegn. Sædvanligvis lader man reaktionen fortsætte i fra 10 minutter til ca. 3 timer, afhængigt af reaktionstrykket, omrøringsgraden og koncentrationen af reaktanterne. Yderligere skal reaktionsmediet holdes ved en temperatur på mindst 50°C, fortrinsvis mellem ca. 60 og 120°C. Under oxidationsreaktionens forløb skal der fjernes varme fra reaktionsmediet for at holde temperaturen inden for de ønskede grænser. Endelig skal reaktionen standses, f.eks. ved at fjerne tanninerne fra det oxiderende miljø, når tanninerne har nået den ønskede grad af opløselighed.

Det er også muligt under oxidationsreaktionen at regulere reaktionshastigheden og reaktionsgraden ved intermitterende tilsætning af alkali. Som ovenfor bemærket, bliver mediet progressivt mere surt under oxidationen eller mellem portionsvise tilsætninger af alkali. Uafhængigt af, om alkali tilsættes i én eller flere portioner, har det imidlertid vist sig, at den ønskede oxidationsgrad kan nås ved at lade mediets pH-værdi efter sidste tilsætning af alkali falde til en værdi mellem ca. 5,0 og 8,0, fortrinsvis ca. 5,0 og 6,0, før reaktionen standses. Sædvanligvis skal den totale mængde tilsat alkali være lige så stor som den mængde, som, hvis hele mængden blev tilsat i starten til dispersionen eller opløsningen, ville hæve dennes pH-værdi til en værdi inden for det ovenfor anførte område mellem ca. 7,0 og ca. 9,0.

Disse pH-værdier ligger tilstrækkelig tæt til pH-værdierne i naturlige teekstrakter til, at de oxiderede tanniner kan forenes med andre opløselige tematerialer til opnåelse af et teprodukt, der ikke kræver yderligere pH-indstilling. Som følge heraf fås den ønskede naturlige grad af surhed, der er forbundet med frisklavet te, uden tilsætning af syre.

Efter at tanninopløsningen er oxideret tilstrækkeligt til at gøre dens tanninbestanddele opløselige i koldt vand, vil den, specielt i tørret form, have et betydeligt mørkere udseende. Det er derfor nødvendigt at behandle opløsningen yderligere, hvis tanninerne skal opnå en lysere farve. Dette sker ifølge opfindelsen ved at kombinere opløsningen af oxiderede tanniner med native, dvs. ikke-oxiderede tanniner.

Tanninaffarvning kan foretages på et antal forskellige måder, f.eks. ved at blande den oxiderede tanninopløsning med en passende mængde af native tanniner, der forud er separeret fra en anden te-

ekstrakt. Sådan mængde kan fås efter afkøling af vandig ekstrakt af teblade på den ovenfor beskrevne måde til dannelse af en anden fraktion native tanniner, svarende i sammensætning og mængde til den, der opløseliggøres ved oxidation, egnet til anvendelse som affarvningsmiddel ved den omhandlede fremgangsmåde.

Fortrinsvis blandes den oxiderede tanninopløsning imidlertid med en total teekstrakt, dvs. en frisk ekstrakt indeholdende praktisk taget alle sine naturlige i koldt vand opløselige og i koldt vand uopløselige fraktioner, og mest foretrukket med en total teekstrakt, hvorfra de flygtige bestanddele er fjernet. Uafhængigt af handlingsmåden skal den oxiderede og den uoxiderede tannin imidlertid fortrinsvis være til stede i tilnærmelsesvis ækvivalente mængder. Sådanne ækvivalente mængder opnås mest bekvemt ved at anvende en oprindelig og en anden teekstrakt, eller tanninfraktioner separeret herfra, af praktisk taget samme koncentrationer med hensyn til tørstofindhold.

Ved dette trin, som muliggør intim kontakt af oxiderede og mørke tanniner med native tanniner, sker der en gradvis affarvning af de opløseliggjorte oxiderede tanniner. Denne affarvning skal forløbe i et tidsrum, der er tilstrækkeligt til at muliggøre tilbagevending til den ønskede farve som nativt tannin, sædvanligvis i det mindste 5 minutter, mere foretrukket fra ca. 10 minutter til 1 time. Affarvningen kan foretages inden for et bredt temperaturområde, imidlertid skal de native tanniner sædvanligvis holdes i opløsning. Derfor foretrækkes en temperatur mellem ca. 50 og 90°C.

Efter at affarvningen er foretaget, skal de i koldt vand opløselige tanniner i opløsningen adskilles fra de tilbageværende mindre opløselige tanniner. Dette vil sige, at oxiderede tanniner skal isoleres fra native tanniner. Også i dette tilfælde sker adskillelsen hensigtsmæssigt ved afkøling af den sammensatte teekstrakt eller tanninopløsning, mest foretrukket til en temperatur på under ca. 15°C, fortrinsvis 10°C. Tanninfraktionen, der skiller ud som følge af afkølingen, kan derpå gøres koldtvandsopløselig ved hjælp af de allerede beskrevne oxidations- og affarvningstrin, medens de opløseliggjorte tanniner, dvs. de, der forbliver i væskefasen, nu er i en tilstand egnet til anvendelse ved frembringelse af et koldtvandsopløseligt teprodukt med god smag og naturlig farve.

Når affarvningen foretages efter en foretrukket udførelsesform for den omhandlede fremgangsmåde, dvs. ved kombination af den

oxiderede tanninopløsning med en komplet varmtvandsekstrakt af te (med eller uden flygtige stoffer), svarer affarvningstrinnet og trinnet til den påfølgende fjernelse af i koldt vand uopløselige tanniner, til en ombytning af den native, mindre opløselige tanninfraktion i den total-teekstrakt, der anvendes til affarvningen, med de opløseliggjorte tanniner fra en tidligere ekstrakt. Som følge heraf vil denne kombination af trin resultere i fremstilling af en rekonstitueret teekstrakt indeholdende i det væsentlige alle de faste stoffer, der er nødvendige til frembringelse af et materiale, der ved opløsning i koldt vand kan frembringe en fyldig, naturligtfarvet drik. Ved denne udførelsesform fremkommer en yderligere fordel. Således vil det uklare udseende, som teekstrakter og drikke, der er fremstillet f.eks. ved opslemningsekstraktion, har, overraskende kunne undgås. Denne uklarhed, der tilsyneladende skyldes tilstedeværelse af stabile kolloider, kan sædvanligvis ikke fjernes ved mekanisk behandling eller afkøling. Derfor er den sædvanligvis ikke betragtet som værende forårsaget af tanninbestanddele. Dog medfører den beskrevne affarvning, ved hvilken der anvendes totale, uklare ekstrakter, også en brydning af kolloidet, således at der kan opnås drikke, som er fuldstændigt klare og derfor særdeles ønskede.

Alternativt kan et isolat af naturlige tanniner anvendes til at affarve de oxiderede tanniner. I dette tilfælde er det imidlertid nødvendigt efter fjernelse af naturlige tanniner at forene den resulterende væske indeholdende oxiderede tanniner med en passende opløsning indeholdende den sædvanlige i koldt vand opløselige fraktion af ekstraherbare tematerialer. Denne forening foretages sædvanligvis i et sådant forhold, at den rekonstituerede ekstrakt har tilnærmelsesvis samme forhold mellem opløselige stoffer og tanniner som forholdet i normale teekstrakter.

Om ønsket kan rekonstitutionen imidlertid også foretages således, at der fås ekstrakter, hvori det sædvanlige forhold mellem tanniner og andre opløselige stoffer er ændret. På denne måde kan der foretages variationer i aroma og smag af det sluttelige teprodukt for at opfylde specielle forbrugerønsker.

Når først der er opnået en rekonstitueret ekstrakt af såvel den naturligt forekommende i koldt vand opløselige fraktion af en teekstrakt og oxiderede, affarvede, i koldt vand opløselige tanniner, kan den påfølgende behandling til opnåelse af et teprodukt ske efter kendt teknik. Sædvanligvis frembringes til sidst et tepulver. Derfor kan

den rekonstituerede ekstrakt tørres, f.eks. ved forstøvningstørring. Alternativt kan den rekonstituerede ekstrakt fryses og derpå fryse-tørres.

Det er sædvanligvis fordelagtigt forud for tørringen at koncentrere den rekonstituerede ekstrakt for at lette tørringstrinnet. Koncentrationen kan også ske på i sig selv kendt måde, f.eks. ved frysekoncentrering eller vakuuminddampning af den rekonstituerede ekstrakt. Det foretrakkes at foretage en sådan koncentration, at der opnås en opløsning med et indhold af faste stoffer i området fra ca. 20 til 60%, idet den specielle optimale koncentration afhænger af den tørringsteknik, der benyttes.

I de tilfælde, hvor de flygtige stoffer er fjernet fra den varme vandige teekstrakt for at sikre deres bevarelse under de påfølgende trin ifølge opfindelsen, tilsættes disse flygtige stoffer fortrinsvis til den koncentrerede ekstrakt før den endelige tørring. Mest foretrukket tilsættes de flygtige stoffer først umiddelbart før den endelige tørring. På denne måde fås der produkter med smagsegenskaber, der praktisk taget ikke kan skelnes fra de tilsvarende egenskaber af frisklavet te, og som har den særlige fordel, at de har en praktisk taget fuldstændig opløselighed i koldt vand og let bringes i opløsning heri.

Opfindelsen illustreres af følgende eksempler. I eksemplerne og i den øvrige del af beskrivelsen er procentangivelserne vægt%, medmindre andet er specificeret.

Eksempel 1

2500 kg teekstrakt fremstilles ved hjælp af en kontinuerlig modstrømskolonne. Ekstrakten har en koncentration på 4% totalt tørstof og en temperatur på 80°C. Denne ekstrakt strippes med 4 vægt% damp ved en temperatur på 100°C til fjernelse af flygtige bestanddele. De flygtige bestanddele kondenseres og afkøles som et separat isolat, medens den strippede ekstrakt koncentrerer til 10% totaltørstof ved vakuumfordampning udført ved 700 mm Hg og 80°C.

Den koncentrerede teekstrakt afkøles derpå til en temperatur på 10°C og centrifugeres. 35 kg rå tanninmateriale separeres herved fra ekstrakten. Dette faste stof dispergeres i 315 kg vand, og pH-værdien af den resulterende opsamling indstilles til 8,5 med natriumhydroxid.

De alkaliserede tanniner oxideres derpå ved en temperatur på 80°C i 30 minutter. I løbet af dette tidsrum ledes der 7000 liter oxygen gennem ekstrakten. Efter reaktionens afslutning er pH-værdien af tanninopløsningen 6,0. De ved oxidation opløseliggjorte tanniner sættes derpå til en anden portion på 1000 kg af uklaret, strippet teekstrakt med et tørstofindhold på 10%. Den resulterende blanding omrøres ved en temperatur på 70°C i 20 minutter. Blandingen afkøles derpå til 10°C og centrifugeres, hvorved der atter fjernes 35 kg ikke-oxiderede tannin-stoffer.

Væskefasen, der fås ved centrifugeringen, inddampes i vakuum, denne gang til et tørstofindhold på 45%. Til denne højkoncentrerede ekstrakt sættes det oprindelige isolat af flygtige stoffer, og den resulterende opløsning (tørstofindhold 43%) forstøvningstørres til opnåelse af et tørt tepulver.

Dette tepulver har lignende farve og udseende som de kommercielt tilgængelige tepulvere. Ved tilsætning til koldt vand til frembringelse af en drik opløses pulveret let og giver en klar væske med lys farve svarende til, hvad der fås med kommercielt tilgængelige produkter.

Eksempel 2

Der går frem som i eksempel 1 med den afvigelse, at den resulterende opløsning af oxiderede tanniner ikke blandes med den anden teekstrakt som beskrevet i eksempel 1. I stedet afkøles den anden teekstrakt for sig til 10°C og centrifugeres til fjernelse af 35 kg tannin-bundfald. Dette bundfald sættes derpå til opløsningen af oxiderede tanniner, og blandingen omrøres i 30 minutter ved 50°C.

Derpå afkøles blandingen til 10°C og centrifugeres til fjernelse af de 35 kg nativt tanninmateriale stammende fra den anden ekstrakt. Den tilbageværende opløsning, der indeholder oxiderede tanniner, forenes med den nativt koldtvandsopløselige del af den anden ekstrakt. Derpå koncentrerer den rekonstituerede ekstrakt yderligere, forenes med de isolerede flygtige stoffer og tørres som i eksempel 1 til frembringelse af et pulver med et lyst udseende og fuldstændig og let opløselighed i koldt vand.

Eksempel 3

Der gås frem som i eksempel 1 med den afvigelse, at den anden portion på 1000 kg uklaret teekstrakt fremstilles ved en opslemnings-ekstraktionsteknik. En sådan ekstrakt er karakteriseret af et uklart udseende (hvilket er mest iøjnefaldende efter fjernelse af tanniner med ringe opløselighed) i modsætning til den anden teekstrakt ifølge eksempel 1, som er klar. Efter affarvning og centrifugering til fjernelse af native tannin-stoffer har ekstrakten imidlertid et fuldstændigt klart udseende.

Yderligere dehydratisering af ekstrakten til et pulver giver et produkt, som ved rekonstitution med koldt vand har samme udseende og egenskaber som produktet, der fremstilles ifølge eksempel 1.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af affarvede, koldtvandsopløselige tetanniner ved oxidation af koldtvandsuopløselige tetanniner, fortrinsvis ved pH fra 7 til 9, og affarvning af de oxiderede tanniner med henblik på anvendelse til rekonstituering af teprodukter, k e n d e t e g n e t ved, at de oxiderede tanniner affarves ved kontakt med en omtrent ækvivalent mængde af ubehandlede tanniner fra te.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at affarvningen gennemføres med en varmtvandsekstrakt.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at affarvningen udføres i et tidsrum fra 10 minutter til 1 time.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at affarvningen sker ved en temperatur fra 50 til 90°C.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 3151985, 3163539.