

# Orensning af farvestoffer med nanofiltrering

Her beskrives det, hvordan man kan bruge nanofiltrering til at oprense anthocyaniner fra solbærsaft ved at udvaske mindre indholdsstoffer som glukose og fruktose af saften

Af ph.d.-studerende Morten Busch Jensen, lektor Knud Villy Christensen og lektor Birgir Norddahl, Institut for Kemi-, Bio- og Miljøteknologi, Det Tekniske Fakultet, Syddansk Universitet

Anthocyaniner er ansvarlige for de røde og violette farver i mange planter. De findes i bær og frugter, som er en normal del af human ernæring. Derfor bruges anthocyaniner stadig oftere som naturlige farvestoffer i fødevarer. Det betyder, at der er behov for en effektiv oprensning.

## Naturlige farvestoffer fra solbærsaft

Anthocyaninbaserede farvestoffer produceres i dag primært fra drueskaller, et biprodukt fra vinproduktion. Da anthocyaniner er bredt repræsenteret i planteriget, findes der imidlertid mange andre kilder, som er interessante råvarer til anthocyaninproduktion.

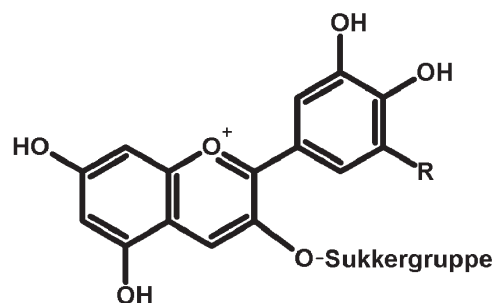
Typen og dermed farve nuancen af anthocyaniner afhænger af den kilde, de produceres fra. Dvs. at en bredere råvaregruppe er med til at skabe en bredere portefølje af anthocyaninbaserede farvestofprodukter. Et af de problemer, der ofte forekommer, er tilstedeværelsen af andre stoffer ud over farvestoffet. Oftest er farvestoffet kun et mindre indholdsstof.

Til de forsøg, der er beskrevet i denne artikel, benyttes solbærsaft som råvare. De fire fremherskende anthocyaniner i solbærsaft er glukosiderne og rutinosiderne af delphinidin og cyanidin. Strukturen og egenskaberne af disse anthocyaniner er tidligere beskrevet i Dansk Kemi [1] (og figur 1). Solbærsaft indeholder 1-2 g anthocyaniner pr. liter, og ca. 30-40 g fruktose og glukose pr. liter. Hvis solbærsaften opkoncentreres og anvendes direkte i fødevarer, er der derfor risiko for, at det påvirker fødevarens sensoriske egenskaber eller stabilitet over for mikroorganismer. Koncentrationen, der kan opnås ved opkoncentrering, er afhængig af den samlede mængde indholdsstoffer, så ved at fjerne glukose og fruktose opnås en mere koncentreret opløsning af farvestofferne. Glukose og fruktose har begge en molekylvægt på 180 Da, hvilket er mindre end anthocyaninerne 449-611 Da. Derfor er det nærliggende at forsøge separation



Forsøg med at udvinde naturlige farvestoffer fra solbærsaft har vist, at nanofiltrering kan bruges som alternativ til eller som del af en sådan metode.

med membranfiltrering, som netop udnytter dette. Da porestørrelsen i membraner normalt strækker sig over et vist område, er tommelfingerreglen, at en god separation med membranfiltrering kræver en faktor ti i forskel på størrelsen af de stoffer,



Figur 1. Grundstruktur for anthocyaniner i solbærsaft. R-gruppen udgøres af -H og -OH for hhv. delphinidin og cyanidin, mens sukkergruppen udgøres af enten glukose eller rutinose.

der ønskes separeret. I det beskrevne eksempel er denne faktor kun 2-3, men laboratorietest af forskellige membraner viser, at separationen kan lykkes vha. nanofiltrering.

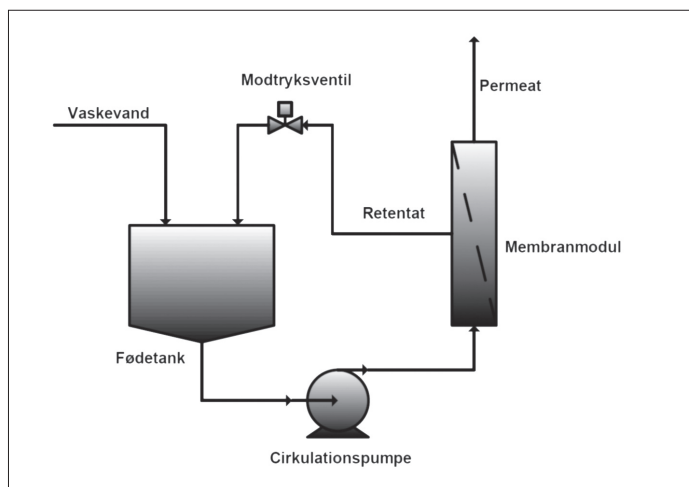
## Oprensning med nanofiltrering

Nanofiltrering (NF) placerer sig i området mellem omvendt osmose (RO) og ultrafiltrering (UF). Der findes ingen klar definition af, hvornår man går fra UF til NF, eller fra NF til RO, men typisk ligger den øvre grænse for NF i omegnen af  $10^2$ - $10^3$  Da og den nedre grænse mellem 100-500 Da. Den mere nøjagtige placering af grænsen for, hvilke molekylstørrelser, nominel cut-off, der holdes tilbage af membranen, afhænger af den specifikke membran. For den membran, der beskrives i denne artikel, er den nominelle cut-off  $10^3$  Da (se tabel 1 for nærmere detaljer). Nanofiltreringsmembraner har i modsætning til ultrafiltreringsmembraner oftest den egenskab, at det ikke kun er den rummelige størrelse af molekylerne, der er vigtig for tilbageholdelsesevnen, også molekylernes elektriske ladning har

Membran	ETNA01PP
Producent	Alfa Laval Nakskov
Nedre grænseværdi (MWCO)	1000 Da
Konfiguration	4" spiral wound
Membranareal	6,1 m <sup>2</sup>

Tabel 1. Oplysninger om membranen der anvendes til adskillelse af anthocyaniner fra sukker.

betydning. Monovalente ioner har således normalt langt større gennemtrængningsevne end divalente og polyvalente ioner.



Figur 2. Schematisk oversigt af NF-anlæg.

## Anlægsbeskrivelse

Forsøgene, der er udført på anlægget, er skitseret på figur 2. Fødetanken fyldes fra start med solbærsaft. Under forsøget holdes fødetanken afkølet vha. en neddykket varmeveksler. Føden pumpes hen over membranmodul (tabel 1). Trykket hen over membranen justeres med en modtryksventil på udløbet (retentatstrømmen). Stof, som har passeret membranen (permeat), forlader systemet, mens det tilbageholdte stof (retentat) recirkuleres til fødetanken. Under filtreringen er koncentrationen af de stoffer, som ønskes udvasket altid mindre i permeatet end på fødesiden. Der vil således, selvom stofferne udvaskes, ske en opkoncentrering af disse på fødesiden. Det vil efterhånden ►

NORDIC  
PATENT  
ANALYZER

BUDDE  
SCHOU  
PATENT ATTORNEYS  
SINCE 1901

# IP-BESKYTTELSE MED OMTANKE

BUDDE SCHOU GROUP hviler på et trygt fundament af viden og erfaring samlet og forfinet gennem mere end 100 år.

Siden 1901 har vi varetager IP-retigheder på vores klienters vegne – det være sig patenter, varemærker eller designs. Vi baserer vores rådgivning på erfaring og kvalificerede rådgivere og på systemer, som til stadighed udvikles til at imødekomme nutidens krav. Også i konfliktsager er Budde Schou blandt de absolut førende i Danmark.

Hos BUDDE SCHOU GROUP værner vi om vores kernekompetencer. Etableringen af den optimale beskyttelse er altafgørende for virksomheders kommercielle råderum. Vi agerer sparringspartner og yder rådgivning i dialog. Både når det gælder beskyttelse af den enkelte teknologi og ved tilrettelæggelsen af en samlet strategi.

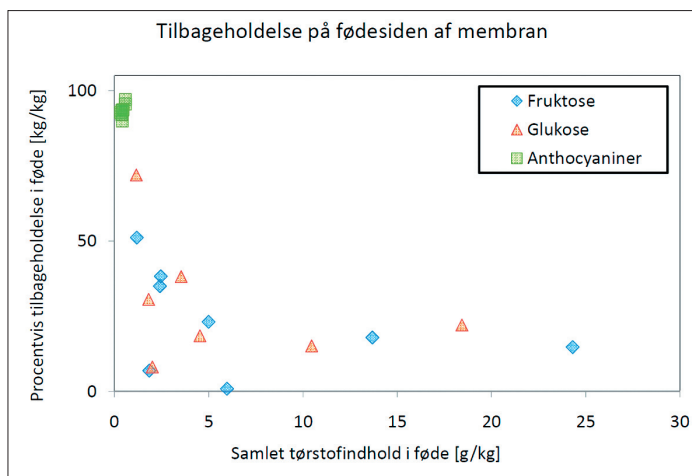
Kontakt os for yderligere information eller besøg [www.buddeschou.dk](http://www.buddeschou.dk).

Budde Schou A/S  
Vester Sogade 10  
1601 København V  
Tel: 7025 0900  
Fax: 7025 0901  
info@buddeschou.dk  
[www.buddeschou.dk](http://www.buddeschou.dk)

BUDDE SCHOU Group består af Budde Schou International A/S i København, Budde Schou A/S med hovedkontor i København og afdelingskontorer i Syddanske Forskerparker i Odense og Sønderborg, samt Budde Schou AB og Nordic Patent Analyzer AB i Alnarp, Sverige.

BUDDE SCHOU A/S er et af Danmarks ældste og mest respekterede full-service patentbureauer. Vi har omfattende ekspertise inden for alle aspekter af IP og yder patentteknisk rådgivning og bistand til en lang række danske og udenlandske klienter.

NORDIC PATENT ANALYZER AB varetager specialiseret patentinformationsøgning indenfor alle tekniske områder. Vi har eksperterfaring med at indsamle og behandle informationer fra en lang række professionelle databaser og anvender i analysearbejdet vores egenudviklede softwaretool Patent Analyzer<sup>®</sup>. Selskabet har domicil i Alnarp ved Lund i Sverige.



Figur 3. Data for tilbageholdelse på fødeside af membran.

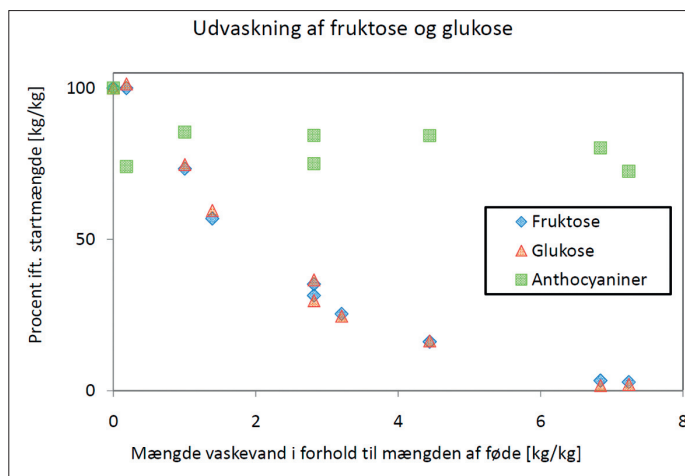
nedsætte den samlede stoftransport over membranen, da der samtidig sker en stigning i det osmotiske tryk på fødesiden. Det modvirker den drivende kraft, trykforskellen over membranen. For at undgå meget lav eller ophørt stoftransport over membranen tilsættes derfor rent vand til fødesiden. Denne udvaskningsproces kaldes diafiltrering. Da koncentrationen af stofferne i permeatet normalt afspejler koncentration på fødesiden af membranen, er en for lav koncentration på fødesiden heller ikke optimal. En optimal løsning beror derfor på, hvordan koncentrationen i føden i et givet tilfælde påvirker den samlede stoftransport over membranen. Læs mere om matematisk optimering af sådanne processer [2].

## Resultater

Som det ses på figur 3, blev omkring 90% af farvestofferne i føden tilbageholdt, mens kun 20-30% af fruktose og glukose blev tilbageholdt af membranen. Der skete således en gradvis udvaskning af disse sukkerarter, hvilket fremgår af figur 4. For yderligere detaljer vedr. resultaterne [3].

## Potentiel industriel anvendelse

Filtrering anvendes allerede industrielt som en indledende proces i oprensningen af anthocyaniner ekstraheret fra den hyppigste kilde, drueskaller. Dette sker i form af ultrafiltrering for at fjerne indholdsstoffer af større molekylstørrelse end



Figur 4. Data for udvasning af fruktose og glukose.

anthocyaniner, f.eks. pektin, og dermed muliggøre yderligere oprensning ved binding af anthocyaninerne på en fast fase. Da det stigende behov for skræddersyede naturlige farvestoffer kræver udnyttelse af andre naturlige kilder til disse, er det dermed også nødvendigt at udarbejde oprensningsmetoder, som sikrer et veldefineret produkt rensset for potentielt problematiske naturligt forekommende indholdsstoffer. Forsøgene beskrevet i denne artikel viser, at nanofiltrering kan anvendes som alternativ til eller som del af en metode til oprensning af naturlige farvestoffer fra planteekstrakter.

Artiklens forfattere takker virksomheden Agrana Juice Denmark A/S (Vallø) for donation af solbærsaft samt Direktoratet for FødevareErhverv for økonomisk støtte til projektet.

## E-mail-adresse

Morten Busch Jensen; mobj@kbm.sdu.dk

## Referencer

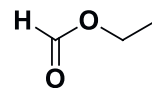
- Nielsen, I.L.; Nielsen, S.E.; Dragsted, L.; Cornett, C.; 2001; Anthocyaniner og bærsaft; Dansk Kemi, 82, 11, p. 20-23.
- Kovacs, Z.; Discacciati, M.; Samhaber, W.; 2009; Modeling of batch and semi-batch membrane filtration processes; J. Membr. Sci.; 327; 164-173
- Jensen, M.B.; Christensen, K.V.; Norddahl, B.; 2009; Purification of Flavonoids from Black Currant Juice by Nanodiafiltration; Euromembrane 2009, Abstracts; Société OSC, s. 164-165

## Nyt om...

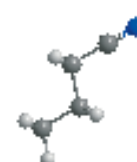
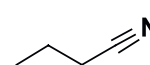
### .... Organisk astrokemi

I det interstellare rum eller i nærheden af stjerner er påvist mere end 150 molekyler. Foruden simple kemikalier som methanol findes forbindelser med mange carbonatomer. Store mængder polycykliske aromatiske carbonhydrider (PAH'er) er f.eks. påvist som små partikler, men strukturerne er ikke kendte i detaljer. To nye forbindelser, ethylformiat og butyronitril (propylcyanid) er nu identificeret ved studier af infrarød stråling, og deres dannelse er simuleret. Ethylformiat dannes sandsynligvis ud fra methylformiatradikaler ved addition af methylradikaler. Antageligt dannes de på overfladen af støvpartikler og ikke direkte i det tomme rum. Forbindelserne findes nær Sagittarius B2, der er en kilde nær det galaktiske center. Nu eftersøges andre stofklasser i det interstellare medium, og den organiske astrokemi går spændende nye tider i møde.

Carsten Christophersen



Ethylformiat



Butyronitril

## Kilde

Increased complexity in interstellar chemistry: Detection and chemical modelling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sgr B2(N). A. Belloche, R. T. Garrod, H. S. P. Müller, K. M. Menten, C. Comito og P. Schilke. *Astronomy & Astrophysics* 2009 DOI: 10.1051/0004-6361/200811550 (<http://www.aada.org/articles/aa/pdf/forth/aa11550-08.pdf>)