

# *Dansk Procesteknologi*

## *Rapport til Kartoffelafgiftsfonden*

*Koordinering og indsamling af viden om  
højværdige stoffer i kartofler  
og deres anvendelsespotentiale*

*December 2003*

---

*Dansk Procesteknologi I/S  
Koldsmindevej 21 9240 Nibe  
Telefon: 98 35 24 42 Telefax: 98 35 24 77*

# INDHOLD

SIDE 3: **1. INDLEDNING**

SIDE 5: **2. BAGGRUND FOR PROJEKTET**

SIDE 6: **3. KARTOFFELSTIVELSESPRODUKTION**

Indvejning, tørrensing, vaskning, rivning mv.  
Kartoffelfrugtsaft og kartoffelpulp/kartoffelfibre  
Produkter

SIDE 10: **4. STATUS FOR RESTPRODUKTER**

SIDE 13: **5. KEMISK SAMMENSÆTNING**

Generelt  
Tørstof- og vandindhold i kartofler  
Kartoffelstivelse  
Sukre  
Ikke-stivelse-polysaccharider  
Nitrogenforbindelser  
Glycoalkaloider  
Lipider – fedtforbindelser  
Organiske syrer  
Phenolforbindelser  
Flygtige forbindelser  
Vitaminer og plantehormoner  
Indhold af mineraler  
Sammenfatning

SIDE 38: **6. OVERORDNET BESKRIVELSE AF TEKNISKE METODER  
FOR UDVINDING AF PRODUKTER**

Forbehandling  
Separation  
Koncentrering  
Tørring

SIDE 42: **7. SPECIFIKKE METODER FOR OPRENSNING AF PROTEIN,  
HERUNDER PROTEINASEINHIBITORER MV, OG OPLØSE-  
LIGE FIBRE**

Protein – patatin  
Proteinaseinhibitorer  
Opløselige fibre

SIDE 46: **8. SAMMENFATNING OG KONKLUSION**

SIDE 49: **BILAG**

## **1. INDLEDNING**

Denne rapport er udarbejdet for Kartoffelafgiftsfonden, Grindstedvej 55, 7184 Vandel.

Formålet med projektet er en kortlægning af viden om højværdige stoffer i kartofler samt om deres funktioner og anvendelsespotentiale.

Med udgangspunkt i rapportens resultater og konklusion har det været forventningen, at der vil kunne indsamles et vidensgrundlag, som f.eks. vil kunne sætte kartoffelmelfabrikkerne og andre fabrikker med rimelig stor forarbejdning af kartofler i stand til et videre arbejde med nye udviklingsprojekter omfattende en større udnyttelse af restprodukter fra forarbejdningen.

Undersøgelsen er primært baseret på undersøgelser af litteratur på området og omfatter en gennemgang af kemiske forbindelser i kartofler, deres indhold og funktioner samt anvendelsesmuligheder, som dermed vil kunne bruges til vurderinger af tekniske muligheder for indvinding. Rapporten tager således udgangspunkt i litteratur omfattende bøger om kartofler, videnskabelige artikler og viden indsamlet ved brug af Internettet af rapporteret af forskningsinstitutioner og virksomheder.

Muligheder beskrevet i rapporten vil således kunne anvendes af industrier med forarbejdning af kartofler, hvor der forekommer store mængder af restprodukter som kartoffelpulp(fiber) og kartoffelfrugtsaft, som er tilgængelig og kan danne basis for en evt. fremtidig udnyttelse af nogle af de i rapporten omtalte højværdige stoffer/kemiske forbindelser.

Som læsevejledning kan det oplyses at rapporten er bygget op med følgende temaer:

Baggrund for arbejdet – forudsætninger.

Overordnet gennemgang af stivelseproduktion – for forståelse af restprodukter mængder mv.

Afklaring af restprodukter – overordnet beskrivelse af indhold mv.

Detaljeret kemisk sammensætning og vurdering af muligheder – koncentrationer, funktioner og anvendelsesmuligheder

Teknisk forslag til metoder for indvinding af højværdige forbindelser.

*Projektperioden for projektet har været fra 1. januar 2003 til 31. december 2003.*

Udarbejdelsen af projektet er støttet økonomisk af Kartoffelafgiftsfonden.

Projektet er udarbejdet af Dansk Procesteknologi I/S, Koldsmindevej 21, 9240 Nibe.

## 2. BAGGRUND FOR PROJEKTET

Formålet med projektet har været at udarbejde en kortlægning over evt. højværdige stoffer i kartofler, som måske på et senere tidspunkt kan udvindes kommercielt mv. Det har været forventningen med projektarbejdet, at kartoffelmelfabriker og andre industrier, der arbejder med forarbejdning af kartoffelprodukter, og som har tilsvarende restprodukter, udfra de opnåede resultater (herunder teknikker) vil kunne sættes i stand til at udarbejde nye planer for en fremtidig udnyttelse af restprodukterne.

Baggrunden for projektet har endvidere været:

- At der i tiden i kartoffelmelbranchen er stor fokus på en yderligere udnyttelse af kartofflen og dens bestanddele, der kan ændre de nuværende restprodukter (kartoffelrugtsaft og kartoffelpulp) fra lavværdige og miljøbelastende produkter til mere økonomisk indbringende og mindre miljøbelastende produkter.
- At der i forbindelse med EU-udvidelsen kan tænkes ændringer i kvoter og tilskud til fremstilling af kartoffelstivelse, hvorfor det er yderst vigtigt, at den danske kartoffelmelbranche får undersøgt mulighederne for en øget udnyttelse af kartofflen, der kan medvirke til, at såvel kartoffelavlere som kartoffelmelfabriker kan opretholde en fornuftig rentabilitet via kartoffelavl og -udnyttelse.
- At der i forbindelse med de senere års udviklingsarbejde via Udviklingssekretariatet for kartoffelmelfabrikerne i Brande, Karup og Toftlund og på KMC, Kartoffelmelcentralen, inden for flere områder af kartofflens anvendelsesmuligheder, f.eks. fremstilling af kartoffelprotein og kartoffelfibre til fødevareindustrien, har vist sig forskellige kemiske forbindelser i kartofflen, som vil kunne opnå høje markedspriser, såfremt de kan indvindes og her primært fra kartoffelrugtsaften. I denne sammenhæng er der stor fokus på de store mængder af fiberholdige produkter, som er indeholdt i pulpfraktionen og anvendelsesmulighederne herfor.

### **3. KARTOFFELSTIVELSESPRODUKTION**

Til forståelse af hvordan restprodukter, herunder primært kartoffelpulp (kartoffelfibre) og kartoffeljuice (kartoffelfrugtsaft), fra produktion af kartoffelstivelse opstår, er i det efterfølgende på meget overordnet form beskrevet processerne for produktion af kartoffelstivelse fra indtag af kartofler til de færdige produkter og restprodukter, som fremkommer ved produktionen.

Slutprodukterne kan ud fra råvaren kartofler være følgende:

- Kartoffelstivelse.
- Kartoffelprotein.
- Kartoffelpulp.
- Kartoffelfrugtsaft.

Desuden vil endvidere være vaskevand, jord, sand og sten.

I det efterfølgende er processen overordnet beskrevet med udgangspunkt i en produktion baseret på anvendelse af separatorer i stivelsesafdelingen.

#### ***INDVEJNING, TØRRENSNING, VASKNING OG RIVNING MV***

##### ***Indvejning mv.***

Ved kartoflernes ankomst til fabrikken indvejes disse, og der tages en stikprøve for bestemmelse af smudsindhold og stivelsesindhold. Desuden foretages en visuel bedømmelse af kartoflernes kvalitet (råd, smuds mv.). Fremgangsmåden følger anvisninger beskrevet i EU-bestemmelser fra EU-direktoratet: "Vejledning om ydelse af fremstillingspræmie og udligningsbeløb til kartoffelstivelse". Fra vejledningen kan bl.a. oplyses følgende: "Kartoflerne skal være af sund og sædvanlig handelsmæssig kvalitet". Det betyder således, at kvaliteten af kartofler vil være af en god kvalitet – hvilket også må forventes at influerer på restprodukternes kvalitet.

##### ***Aflæsning.***

Kartoflerne aflæsses i en faststøbt kartoffelgrube, der kan rumme ca. 100 tons kartofler.

##### ***Tørrensning.***

Fra kartoffelgruben transporteres kartoflerne med båndtransportør til en roterende tørrenser. I tørrenseren sorteres sand, jord og planterester fra kartoflerne.

### ***Kartoffellager.***

Fra tørrenseren transporteres kartoflerne med båndtransportør til kartoffellager før vaskeprocessen.

### ***Vaskekælder.***

Fra kartoffellageret bliver kartoflerne skyllet ud i render over stenfang og ført til roterende vasketromler. I denne proces vaskes kartoflerne rene for jord, fint sand og lerpartikler mv. Den primære del af vandflowet anvendes som genbrugsvand i vaskekælderen.

### ***Rivning.***

Efter vaskeprocessen bliver kartoflerne ført til en riverstationen, der består af roterende rivertromler med påsatte riverklinger ("savklinger"). I riverstationen rives/findeles kartoflerne til en "grød", således at stivelses-kornene bliver frigjort fra stivelsescellerne og herefter i en samlet strøm ført til et separationsanlæg.

### ***Produktion af kartoffelstivelse.***

Produktion af kartoffelstivelse er en såkaldt kold proces. Temperaturen vil normalt ligge på ca. 28 graders celsius og pH værdien i anlægget er neutral. I processen anvendes kun få kemikalier (skumdæmper og natriumbisulfit i mindre mængder).

### ***Frugtsaftekstraktion.***

Rivslen føres fra riverstationen til separering, således at rivslen deles i 2 fraktioner, som er en frugtsaftsfraktion og en stivelse- og fiberfraktion. Frugtsaftsmængden vil under normale forhold være lidt opspædet med procesvand fra stivelseprocessen, og denne strøm kan ledes til opbevaring i store laguner eller føres til procesanlæg for udvinding af kartoffelprotein. Fraktionen indeholdende stivelse inkl. cellerester(fibre) og procesvand mv. føres til pulpekstraktionsanlægget.

### ***Pulpekstraktion.***

I anlægget fortyndes stivelse- og fiberfraktionen fra frugtsaftekstraktionen og separeres efterfølgende i yderligere to fraktioner, som er råmælk (råstivelse) og kartoffelfiber/pulp. Behandlingen sker i en 4-trins ekstraktionssianlæg (centrifugalsi). Fiber-mængden bliver afvandet over endnu en centrifugalsi. Denne mængde føres med et tørstofindhold på ca. 5 % til afvanding over pulpdekantere eller yderligere centrifugalsier, hvor den afvandes til et tørstofindhold på ca. 14 - 17,5 %. Væsken fra dekanteringen kan som genbrugsvand eller udledes som procesvand/overløbsvand. Efter afvandingen føres pulpen via båndtransportør til lagring på pulpplads.

Råmælken føres til en mellemtank/buffertank før videre behandling i raffineringsafsnittet.

### ***Raffinering via separatorer.***

Denne metode er relativ ny på kartoffelmelfabriker og er baseret på en ny separationsteknologi benævnt 3-fase-separationsteknik..

Fra råmælkstanken føres den rå stivelse til afskumning og til modstrøms vaskning i et såkaldt 3-fase-separatoranlæg, der er opdelt i 3 procestrin (se nedenstående). På nogle kartoffelmelfabriker anvendes i stedet hydrocycloner.

Råstivelsen føres som omtalt i modstrøm (stivelse-mod vaskevand) igennem anlæggets 3 trin, der er opbygget af flere i række 3-fase-separatorer, der deler produktet i 3 faser, som er henholdsvis en stivelses-, en procesvands- og en mellemfase(finkorn, finfiber mv.).

Den raffinerede stivelse føres med et tørstofindhold på ca. 50 % til opsamlingskar. Fra opsamlingskaret ledes stivelsen ("renmælk") efter en fortynding med rent boringsvand til vakuumtromletørrere, der er roterende tromletørrere med en filterdug med lille maskevidde, således at stivelsen kan separeres fra vandet. I vakuumtromletørreanlægget gennemføres den sidste udvaskning af stivelsen, idet opblandingen ledes til anlægget og vandet suges igennem filteret ved vakuum. Fra anlægget produceres en stivelse med et vandindhold på ca. 37 %, der efterfølgende ledes til tørring i et stigrør-/flashtørreanlæg, hvor yderligere 17 % vand afdampes i stigrøret. Vandet fra vakuumtromletørreanlægget (næsten rent boringsvand) ledes til separatorafsnittet til modstrøms renvaskning af stivelsen.

### **KARTOFFELFRUGTSAFT OG KARTOFFELPULP/KARTOFFELFIBRE**

Fra ovennævnte processer føres:

- Den vandige fraktion, som består af frugtsaft enten til laguner for opbevaring og senere anvendelse som gødningsprodukt på landbrugsjord eller til en proteinfabrik for udvinding af kartoffelprotein. Hvis der produceres protein, bliver dette i dag produceret som denatureret protein, som kan anvendes som næringssubstrat for industrien eller til foderformål, da dette protein er produceret ved brug af høj varme og syre, hvorved proteinet har mistet en del af sine naturlige egenskaber.
- Pulpfraktionen til pulppladsen, hvorfra det udbringes til kvægfoder.

## **PRODUKTER**

Bortset fra vaskevand, jord, sand og sten fra rensningen af kartoflerne inden stivelsesproduktion, omdannes kartoflerne på kartoffelmelfabrikkerne herefter til:

- Kartoffelstivelse.
- Kartoffelprotein (denatureret).
- Kartoffelpulp (fibre).
- Kartoffelfrugtsaft.

Ved er forarbejdning af f.eks. 200.000 tons kartofler pr. kampagne vil de samlede produkter udgøre følgende:

Primære produkter:

- *Ca. 38.000 tons kartoffelstivelse (ca. 80% tørstof).*
- *Ca. 1.700 tons denatureret kartoffelprotein (ca. 90% tørstof).*

Sekundære produkter (restprodukter):

- *Ca. 25.000 tons pulp (ca. 15% tørstof).*
- *Ca. 200.000 m<sup>3</sup> frugtsaft (ca. 2 % tørstof)*

Der ses således at være basismateriale for videre udvinding af evt. nye produkter.

#### **4. STATUS FOR RESTPRODUKTER**

Af speciel interesse for nærvære projekt og kartoffelmelfabrikkerne er de 2 strømme bestående af kartoffelfrugtsaft og kartoffelpulp på grund af de store mængder.

Frugtsaften ledes i dag til opbevaring i store laguner og udnyttes herefter som gødning på marker eller bruges som udgangspunkt for en proteinproduktion for herefter også at blive ledt til laguner med et reduceret indhold af protein og dermed kvælstof.

Kartoffelpulpen anvendes i Danmark hovedsagelig til kreaturfoder.

Sammenfattende kan det konkluderes, at der ikke i dag foregår nogen større udvinding af kemiske forbindelser (stoffer) på kartoffelmelfabrikkerne fra kartoffelfrugtsaft og kartoffelpulp.

Som status på kartoffelprotein kan det oplyses, at der på 2 fabrikker i Danmark udvindes kartoffelprotein, som i dag bliver udvundet som denatureret protein. Det vil sige, at det er indvundet ved brug af høj varme og syre, og at proteinet derved har mistet sine naturlige egenskaber og herunder specielt de funktionelle (emulgeringsevne mv.). Udfældningen sker over dekantercentrifuger, hvorefter proteinet/produktet med et tørstofindhold ledes til efterfølgende tørring, hvor produktet tørres til ca. 90% i tørstofindhold. Det færdige produkt har således et vandindhold på 10% og et indhold på ca. 85% protein af tørstoffet. De øvrige 15% af tørstoffet består bl.a. af salte og kulhydrater. Umiddelbart et meget fint produkt med et meget højt proteinindhold og en meget fin sammensætning af aminosyrer. Det færdige protein anvendes i dag primært til produktion af enzymer til ved Novozymes. Teknisk set vil det være muligt at udvinde proteiner på en mere skånsom måde, således at de funktionelle egenskaber bibeholdes, og således at produktet vil få en højere kvalitet set i forhold til indhold af uheldige giftstoffer, farvereaktioner og hæmmende forbindelser. Der har de sidste år, mange steder i Europa, været arbejdet på netop at kunne producere et sådant højværdigt kartoffelprotein – der er dog mange barrierer, der skal overvindes.

Som status på kartoffelpulpfraktionen kan det oplyses, at denne fraktion

består af ca. 25 - 40 % kostfibre og ca. 35 - 40 % reststivelse, hvorimod protein og salte kun udgør en mindre del. Teknisk set er det muligt yderligere at oprense kartoffelpulp til et højt fiberindhold ved fjernelse af en større del af stivelsen samt udvaskning af protein salte mv. Et lignende produkt findes i dag kommercielt tilgængeligt på markedet, hvor det bruges som ingrediens ved fremstilling af fedtfattige levnedsmidler.

Produkter med stort set identisk kemisk sammensætning sælges også til foderstofindustrien, hvor det bruges i foderblandinger for at modvirke spise-, fordøjelsesforstyrrelser. I kartoffelfibre er der mange fibre, som er opløselige. Det er kendt, at opløselige fibre kan bruges i flydende produkter som f.eks. i sportsdrikke o.l., og at opløselige fibre er lettere at indarbejde i levnedsmidler end ikke opløselige fibre, ligesom opløselige fibre ernæringsfysiologisk har andre egenskaber. Der har da også i Europa de senere år været arbejdet på en udvinding af disse opløselige fibre.

I forrige afsnit blev det oplyst, at der ved en forarbejdning af ca. 200.000 tons kartofler pr. år vil kunne produceres store mængder kartoffelfrugtsaft og kartoffelpulp, som indeholder mange interessante kemiske forbindelser.

Hvis tallene fra denne forarbejdning omregnes til tørstof, vil alle de kemiske stoffer kunne beregnes til en samlet mængde tørstof på i alt ca. 48.000 tons, hvoraf kartoffelstivelsen udgør ca. 38.000 tons. Dvs., at der er yderligere ca. 10.000 tons tørstof til brug for udvinding af andre produkter. Udvindes denatureret kartoffelprotein vil der være ca. 8.500 tons tilbage til andre produkter.

Ved en forarbejdning af ca. 1 mio. tons kartofler pr. år, hvilket er ca. den mængde kartofler, der forarbejdes i Danmark på kartoffelmelfabrikkerne, vil det samlede potentiale for udvinding af nye højværdige kemiske forbindelser udgøre ca. 40.000 - 50.000 tons tørstof. En del af disse forbindelser vil være lettere tilgængelige end andre, som også afspejles i prisen for de enkelte forbindelser. F.eks. vil prisen ligge fra ca. 30 - 100 kr. pr. kg for oparbejdet kartoffelprotein og kartoffel fiber til mange tusinde kr. pr. kg for specielle forbindelser som giftstoffet solanin, proteinaseinhibitorer, polyphenoler og specielle enzymer.

For at kunne udvinde nye kemiske forbindelser fra kartofler er det

vurderingen, at der er mange barrierer, der skal overvindes. Dette er begrundet i, at kartoflen og i princippet også restprodukterne er levende organismer, hvor alle de kemiske forbindelser influerer på hinanden, og at disse kan være meget følsomme overfor temperaturer, pH, atmosfærisk ilt, mekaniske påvirkninger, modenhed og lagring. For at kunne overvinde disse barrierer vil det være en forudsætning, at der erhverves et meget dybtgående kendskab til anvendte kartoffelsorter, sammensætning, funktioner og reaktioner mv.

## 5. KEMISK SAMMESÆTNING AF KARTOFLER OG VURDERING AF MULIGHEDER

### **Generelt.**

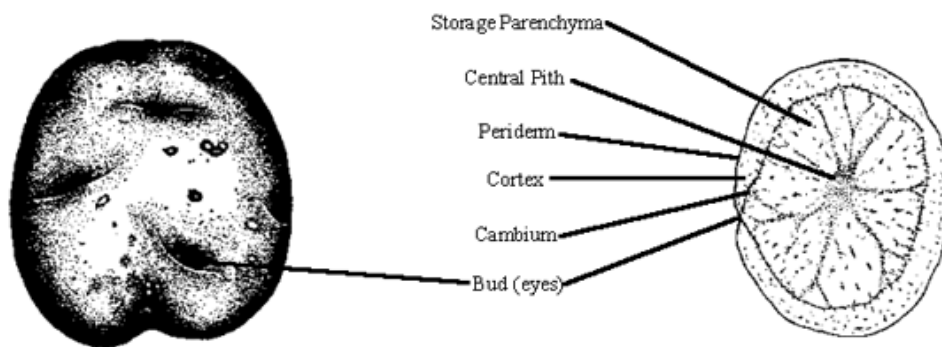
Den kemiske sammensætning af kartofler er meget bred afhængig af sorter og genetisk sammensætning. Desuden kan de samme sorter variere i sammensætning med hensyn til kemisk sammensætning. Desuden kan sammensætningen være meget afhængig af alder og modenhed såvel som de miljømæssige omgivelser og påvirkninger forårsaget af bl.a. klimatiske forhold, jordbundsforhold, vejret generelt og øvrige vækstbetingelser, som fysiske påvirkninger, anvendelse af gødning, pesticider, sygdomme mv. Det er endvidere kendt, at den kemiske sammensætning i kartofler ændres ved lagring.

Der er således mange faktorer, som har indflydelse på den kemiske sammensætning af kartofler og dermed mulige udvindingsmuligheder, og som kan være meget varierende afhængig af tid og sted. Dette er selvfølgelig også gældende for de restprodukter, som f.eks. produceres ved produktion af kartoffelstivelse.

Igennem de sidste 100 år er gennemført mange undersøgelser og analyser af kartofler, som er blevet bekendtgjort i bøger, tidsskrifter mv. I det efterfølgende er beskrevet nogle af de oplysninger, som er indhentet ved litteraturundersøgelser mv., og som omfatter de væsentligste kemiske forbindelser i kartofler samt deres koncentrationer, funktioner mv., som vurderes at kunne danne udgangspunkt for en evt. udvinding på de danske kartoffelmelfabrikker. Mange af de mere specielle stoffer forekommer i små koncentrationer og er derfor kun realistisk og relevant at udvinde på kartoffelmelfabrikkerne, da der på disse fabrikker, som tidligere omtalt, produceres store mængder af frugtsaft og kartoffelpulp som restprodukter.

På efterfølgende figur 1 er vist et billede af kartofflen og dens opbygning.





Figur 1: Opbygning af kartofflen, cortex-bark, bud-knopområde, parenchyma – celler og cellevægge, cambium – vækstlag, pith- indre del.

I det efterfølgende vil blive refereret til disse betegnelser. Hertil kan det endvidere oplyses, at der nogle gange omtales bud-end og stem-end. Området benævnt bud-end er området med mange kartoffeløjne modsat stem-end, som har færre øjne. Desuden anvendes betegnelsen det vasculare system, hertil kan det oplyses, at dette består af de ringe, som udgår fra pith(se figur 1).

På figur 2 ses en oversigt over indholdet af kemiske forbindelser i kartofflen opdelt på hovedbestanddelene.

| Bestanddel                        | Indhold i % i gennemsnit |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Tørstof                           | 23,7                     |
| Stivelse                          | 17,5                     |
| Reducerende sukker                | 0,3                      |
| Total sukker                      | 0,5                      |
| Fiber                             | 1                        |
| Total kvælstof                    | 0,32                     |
| Protein(total nitrogen*6,25):     | 2                        |
| Proteinkvælstof af total kvælstof | 54,7                     |
| Amidkvælstof                      | 0,04                     |
| Aminosyrekvælstof                 | 0,07                     |
| Nitrat                            | 0,02                     |
| Ammoniumkvælstof                  | 45                       |
| Lipider/fedt                      | 0,12                     |
| Organiske syrer                   | 0,6                      |
| Ascorbinsyre m.fl.*               | 17,5                     |
| Glycoalkaloider*:                 | 6,5                      |
| Phenoforbindelser*                | 17,5                     |
| Aske                              | 1,1                      |
| * I mg/100gram                    |                          |

Figur 2: Oversigt over indhold i kartofler som gennemsnitstal.

Detaljeret beskrivelse af indhold, variationer, funktioner, egenskaber og muligheder vil blive beskrevet i det efterfølgende.

### ***Tørstof- og vandindhold i kartofler.***

Tørstofbundholdet i kartofler kan variere fra ca. 12 til 36 % med ca. 24% som gennemsnit. De øvrige ca. 75% af kartoflen består af vand.

Hver kartoffel er en levende organisme, og vandindholdet er vigtigt for kartoffelens vitale biologiske processer. Vand transporterer således substansen (kemiske forbindelser) rundt i kartoflen og kan endvidere virke kølende, således at kartoflen ikke bliver overophedet på grund af temperaturpåvirkninger.

Ca. 20% af vandindholdet er bundet som krystalvand (i kemiske forbindelser) eller i kolloider (proteinkolloider / kolloidvand). Den anden del af vandet er det såkaldte frie vand, som er frit vand med indhold af lavmolekylære hydrofile (opløselig i vand) forbindelser. Vand sammen med de opløste organiske forbindelser og mineralforbindelser mv. kaldes i daglig tale for kartoffelfugtsaft/kartoffelfrugtjuice.

Tørstoffet i kartofler er sammensat af forskellige forbindelser, hvoraf en del er opløselige i vand og andre ikke. En del af de ikke opløselige forbindelser kan opløses i fedt.

Tørstoffet forholder sig til vægtfylden af kartoflen, som normalt ligger på ca. 1,05 til ca. 1,2 kg/liter. Vægtfylden var således tidligere et mål for kvaliteten af kartoflerne og herunder stivelsesindholdet. Der har således af forskellige forskere været forsøgt udviklet korrelationer mellem vægtfylde og stivelseindholdet, som er kommet til udtryk i udviklingen af forskellige tabeller. Indholdet af stivelse er hovedkomponenten i kartofler, da vægtfylden af stivelse ligger på ca. 1,60 kg/liter, og dermed har en væsentlig indflydelse på vægtfylden af kartoflen. Indholdet af tørstof vokser igennem vækstperioden. Maksimum værdier nås på forskellige tidspunkter afhængig af sorter og miljømæssige forhold. Kartoffelsorter med et meget højt tørstofindhold er f.eks. meget velegnet ved produktion af kartoffelindustriprodukter som f.eks. pomfritter, chips mv., da de er bedre at lagre p.g.a. af det høje tørstofindhold. Desuden er det erfaringerne, at

kartofler med høj tørstofindhold er mere modstandsdygtige overfor nogle sygdomme end kartofler med et lavere tørstofindhold.

Det fremgår således af ovenstående, at valg og fremavl af sorter kan være en meget vigtig parameter ved valg af fremtidige udnyttelser af kartofflen.

### ***Kartoffelstivelse.***

Stivelse er hovedkomponenten i kartofler og består af ca. 75 % af tørstoffet. Gennem vækstperioden bliver stivelsen akkumuleret i cellerne og formet som enkelte eller komplekse granula med en størrelse fra ca. 5 my til ca. 110 mym.

I begyndelsen af vækstperioden er stivelseskornene meget små, men vokser igennem vækstperioden. Dette fænomen blev iagttaget allerede for 100 år tilbage.

Gennem væskeperioden øges stivelseindholdet, og forøgelsen er størst i begyndelsen af vækstperioden. Kartofflen når sit maksimum af stivelsesindhold på forskellige tidspunkter afhængig af sorter. Maksimum nås normalt før maksimum af kartofflens størrelse. Stivelseindholdet er normalt afhængig af perioden på vækstperioden. Det ses ofte, at stivelseindholdet er omvendt proportionelt med frugtbarheden eller mængden af kartofler i en top. Dog ses det at være muligt at fremavle nye sorter, som er meget frugtbare og samtidigt har et meget højt stivelsesindhold.

Fordelingen af stivelse i kartofler er meget uens. Den største mængde er fundet i celler tæt på det vasculare område og en mindre mængde findes i cortex og den mindste del i marven.

Det er erfaringerne, at der er sammenhæng mellem resistensen overfor mekaniske påvirkninger og stivelsesindholdet. Desuden ses, at stivelseindholdet viser en positiv korrelation mellem smagen i kogte kartofler og stivelseindholdet. Desuden kan kartofler med et lavt stivelseindhold være vandet efter kogning, og modsat kan et for højt stivelseindhold medføre en ødelæggelse af kartofflens struktur.

Kendskabet til stivelsesindhold og specielt reststivelsesindholdet og sammensætning kan være relevant i forbindelse med vurderinger for udvindinger af nye produkter.

### **Sukre.**

Sukkerindholdet i kartofler kan variere meget afhængig af sort, modenhed og den generelle tilstand af kartoflen. I fri form ses følgende sukre i kartofler:

- Monosacchariderne: D-glucose fra ca. 0,5 til ca. 1,5% og D-fructose fra ca. 0,15 – 1,5% som ofte begge betegnes som reducerende sukre.

Normalt er det kun glucosen, som er karakteriseret som reducerende sukker. Desuden ses sucrose og ikke-reducerende disaccharider (0,5 – 6,5%). Disse kulhydrater befinder sig en dynamisk ligevægt med stivelseindholdet i kartoflen. Dette forhold kan dog ændres afhængig af ændringer i miljømæssige forhold.

Udover egentlige sukre indeholder kartofler forbindelser med fosforester. Procenten af disse ligger på ca. 0,2 til ca. 2%. Sukkerindholdet ændres gennem vækstperioden og modenheden af kartoflerne. Under alle omstændigheder vil indholdet af reducerende sukre reduceres, når kartoflen når sin fulde modenhed. Ændringerne i sukkerindholdet gennem vækstperioden og modenhed forøger forholdet af reducerende sukre til sukrose og fructose til glucose. Dette forhold er forskellige fra sort til sort. Minimum værdien, som kan opnås for forholdet mellem sukrose og reducerende sukre, indikerer den fulde modenhed af kartoflen. Indholdet af partikulært sukker i kartofler er afhængig af størrelsen af knoldene.

Store knolde er lave i reducerende sukre og vica versa. Dette kan måske begrundes i tørstofindholdet. Små knolde har normalt en lille vægtfylde. Dog er der en negativ sammenhæng mellem specifik vægtfylde og indholdet af reducerende sukker og mellem vægtfylde og reducerende sukre. Store kartofler er højt mht. indhold af sukrose i forhold til mindre. Dog antydes i nogle artikler, at sukroseindholdet og reducerende sukker er lavere i mindre knolde.

Der er en enighed blandt forfattere til diverse artikler om, at det totale sukkerindhold er højere i små knolde end i større knolde. Fordeling af sukker i kartofler er meget uens. Det største indhold af reducerende sukre er fundet i cortex. Sucroseindholdet ses at være ens overalt i kartoffelen. Sukkerindholdet ændres via lagring. Specifikke ændringer i sukroseindholdet indikerer alderen af kartoflerne. Kartofler med lavt sucroseindhold modner hurtigere ved lagring.

Et højt sukkerindhold kan diskvalificere kartofler fra at blive anvendt i industriproduktioner som produktion af pomfritter, kartoffelpulver etc. Et højt sukkerindhold har en direkte indflydelse på smagen på kogte kartofler og farvereaktioner forårsaget af den såkaldte Mailard-reaktion, hvor reduceret sukker og forbindelser med frie aminer reagerer og danner såkaldte melaninforbindelser, som mørkfarver kartofler eller produkter heraf. Denne proces er endvidere temperaturafhængig og øges ved varme/kogning og lignende.

Det er bl.a. set, at kartofler med højt indhold af reducerende sukker er mere sårbare overfor bakterielle angreb.

Således kan kendskab til sukkerindholdet være en meget vigtig parameter ved vurderinger af nye udvindinger og evt. problemer, som kan opstå på grund af sukkerindholdet og dermed farvereaktioner, sårbarhed mv.

### ***Ikke-stivelse-polysaccharider.***

Kartofler indeholder ikke-stivelse-polysaccharider (ISP), som forekommer i cellevægge og i intern cellulært materiale i kartoffelen. Disse forbindelser kaldes ofte crude(rå) fiber, selvom dette ord ikke er i rigtig overensstemmelse med virkeligheden, da summen af ISP er større end mængden af ikke opløselige crude fibre fastlagt ved opløsning af polysacchariderne ved analyser.

Det essentielle ISP består af cellulose, hemicellulose, pentosan og pectinholdigt materiale. I alt omfatter dette materiale nogle få procent af kartoffelens vægt.

Cellulose omfatter ca. 10 – 20 % af ISP i kartofler. Cellulose kan variere noget afhængig af sorter fra ca. 0,4% til ca. 0,7% af kartoffelens vægt eller fra

ca. 2,7% til ca. 3,8% i forhold til tørstoffet. Cellulose er strukturmateriale for opbygning af cellevægge. Det er indeholdt i ca. 15 – 28% af cellevæggene.

Hemicellulose findes i cellulærmembranerne og består af ca. 6 % af dette materiale. Pentosaner udgør ca. 6% af cellevægsmaterialet. Endvidere kan det oplyses, at tørre kartoffelskræller (skind) fri for askeindhold består af 8,55 % pentosan. Indholdet af pentosan på tørstofbasis i kartofler udgør ca. 3%.

Pectinforbindelser findes i cellevægge og omfatter ca. 45 – 65% af cellevæggens vægt. Det totale indhold af pectinforbindelser i kartofler ligger på ca. 1% og er højere i overfladen (skindet) end i selve kartoffelkødet. Ca. 75% af det totale pektinindhold består af protopectin. Protopectin er uopløselig i vand, men opløselig i syre. Pectinen er på højpolymeriseret form, og udviser en hvis methyleringsgrad (gelvirkning). Dette hænger meget sammen med cellevæggens struktur.

Når kartofler høstes tidligt er pectinindholdet lavt. Indholdet stiger gennem modningsprocessen og tidlig lagring, hvor der sker en delpolymerisering af pectinen.

Indholdet af vandopløselige fiber er ca. 10 % af pectinindholdet. Opløselig pectin har en meget lille molvægt og udviser også methyleringsgrad. Dette pectin indeholder mindre calcium end andre pectinforbindelser. Indholdet af syrepektinfraktionen omfatter ca. 20%. Deres calcium- og magnesiumsalte er hovedfraktionen af det intercellulære strukturmateriale af knoldene.

Ved fastlæggelse af stivelseindholdet baseret på vægtfylde skal man være meget opmærksom på indholdet af ISP, da dette kan gå ind og forvirre billedet af det reelle indhold af stivelse, da ISP omfatter ca. 50% af tørstoffet af den samlede mængde af ikke-stivelsesholdigt materiale i kartofler.

I de senere år er det fundet, at indholdet af ISP er med til at karakterisere kartofflen generelt i forhold til modstandskraft overfor mekaniske påvirkninger, her tænkes bla. på, at cellevæggene kan være bløde (elastiske) eller hårde. Desuden er det bemærket, at teksturen af kogte kartofler

afhænger af mange parametre dog primært af indholdet af opløselige fibre. Kartoffler med store cellevæge og lavt pectinindhold er mere melet i teksturen. Mængden af pectin i tørstoffet vokser markant ved kogning. Det kan bla. bemærkes, at kartofler med pektinbindinger med calcium beskytter cellerne fra nedbrydning f.eks. under kogning o.l., dette skal forstås på den måde, at kartofler med pectinbindinger i forhold til calcium virker som stødpuder under kogning (tryk), således at kartofflen ikke bryder sammen. Dette kan ses ved forsøg med forskellige sorter.

Det fremgår således af det ovenstående, at kartofler indeholder meget ISP, og at en stor del af dette består af pentosaner og pectinholdigt materiale med en høj methyleringsgrad (som f.eks. gel til marmelade), som kan gøre netop dette produkt interessant i forhold til fremtidige udvindinger mv. Det fremgår endvidere, at pectinindholdet kan være afhængig af mange parametre som sort og ydre påvirkninger mv. Desuden er indholdet af pectiner væsentlig at have kendskab til ved udvinding af andre højværdige forbindelser, da disse måske kan forårsage problemer i udvindingen (gelvirkning mv.)

### ***Nitrogenforbindelser.***

Kvælstofforbindelser i kartofler er den anden største fraktion af kemiske forbindelser i kartofler efter kulhydrater baseret på tørstofanalyser. Indholdet/mængden af total kvælstof kan variere fra ca. 3% til ca. 15%, i gennemsnit ca. 8% baseret på tørstof.

Indholdet af total kvælstof i kartofler vokser igennem modningen. Generelt optager tidligere sorter mere kvælstof end senere sorter igennem modningen.

Ca. 90% af kvælstoffet i kartofler er opløseligt i vand. Uopløselige kvælstofforbindelser findes mest i cortex.

Fordelingen af kvælstof i kartofler er meget uens. Der er mindst i det vasculare system og vokser med øget afstand gennem kartofflen til overfladen. Den højeste mængde af kvælstof findes i cortex og den laveste i og omkring knopperne. Generelt findes et højere indhold af kvælstof i små knolde end i store knolde. Indholdet forholder sig således negativt i forhold

til vægtfylden. Variationen af kvælstofindholdet afhænger af sorter såvel som dyrkningsmæssige og miljømæssige forhold mv.

Kartofler indeholder følgende kvælstoffraktioner:

*Protein kvælstof.*

*Aminosyre kvælstof.*

*Amid kvælstof.*

*Kvælstof i andre organiske forbindelser.*

*Uorganisk kvælstof.*

*Alkaloid kvælstof.*

I det efterfølgende er de nævnte fraktioner beskrevet:

*Protein kvælstof.*

Den vigtigste kvælstoffraktion er proteindelen. Indholdet i forhold til totalkvælstoffet ligger i området fra ca. 25 til ca. 75%

Generelt kan det antages, at proteinfraktionen omfatter ca. halvdelen af kvælstoffet i kartofler. Protein er en vigtig bestanddel af cellemembraner (og er for en stor del ansvarlig for deres specifikke egenskaber), såvel som for varierende cytoplasmastruktur. Også enzymer indeholdt i kartofler er bygget op af proteiner. Disse proteiner, som ikke er let opløselige, er bygget ind i cellevæggene.

Den største del af proteinerne består af meget simple proteiner. Disse kan opdeles ved opløselighed i følgende grupper: Albumin (opløselig i vand), globulin (opløselig i saltopløsninger), prolamine (opløselig i alkohol) og glutelin (opløselig i fortyndet syre og base). En anden proteinfraktion er proteider som f.eks. glycoproteider (patatin og lectin som er indeholdt i cellevægge), samt metalproteider, fosforproteider og nucleoproteider. Det er muligt i dag at identificere forskellige kartoffelsorter på basis af elektroforesebilleder (bånd af proteiner med forskellige molvægte) af fraktioneret proteiner.

I litteraturen er proteiner i kartofler beskrevet på forskellig måde. I det efterfølgende er beskrevet 2 måder / karakteriseringer som ofte anvendes i litteraturen:

Den største kartoffelproteinfraktion kaldes normalt for tuberine, som er ca. 70%, men normalt består dette protein af både albumin og globulin. Proteinfraktioner i kartofler er normalt fordelt på følgende måde: 50% albumin, ca. 25% globulin, ca. 5% prolamine, ca. 10% glutelin og andre proteiner. I anden og nyere litteratur kan indholdet af protein i kartofler henføres til at ca. 40 - 60 % af proteinet, der kan betegnes som glycoprotein, og som består af patatin med en molvægt på ca. 40 Kda og en anden stor gruppe, som betegnes som proteinaseinhibitorer (f.eks. carboxypeptidase inhibitor og enterokinase inhibitor), som vurderes at ligge med et indhold på ca. 40 - 60% samt en proteingruppe, som kan betegnes som proteincompelx, som ligger med en molvægt på ca. 22 - 30 Kda og et indhold på ca. 10 - 20% . Indholdet af de omtalte proteiner er meget afhængig af de ydre miljømæssige påvirkninger. Mht. patatin-proteinforbindelser kan det oplyses, at denne forbindelse godt kan ligge med en molvægt på ca. 88Kda og afhængig af forholdene omdannes til monomere. Desuden kan patatin optræde på såvel syreform som på baseform med hver deres molvægte og med hver deres forskellige egenskaber, som vil være relevant i forhold til vurderinger vedr. evt. anvendelser til såvel fødevarer mv.

Det skal oplyses, at de omtalte hovedgrupper igen kan ligge opdelt i undergrupper af proteiner, som endnu ikke er karakteriseret/afdækket.

Indholdet af proteinkvælstof i kartofler er ikke det samme gennem vækstperioden og modningsprocessen. Proteinindholdet i sene sorter vokser indtil høsttidspunktet. I tidligere sorter når proteinindholdet et maksimum under vækstperioden, men aftager så hen mod selve optagningspunktet. Ofte bemærkes det som hovedregel, at proteinindholdet normalt aftager hen mod optagningspunktet. Perioden fra blomstringen indtil fuld modenhed er karakteriseret ved en progressiv vækst af indholdet af protein.

Kartoffelprotein består af ca. 18 - 20 aminosyre inkluderende asparaginsyre og glutaminsyre.

Inhibitorer af proteolytiske enzymer består også af en vigtig gruppe af det opløselige protein og ligger på ca. 15%. Disse inhibitorer af proteolytiske enzymer beskytter kartofflen mod patogene infektioner mv.

I relation til indholdet af proteolytiske enzymer og inhibitorer heraf (også karakteriseret med antioxidantvirkning) er i litteraturen blevet beskrevet meget om indvirkningen af disse forbindelser på såkaldte frie radikaler, som vurderes at kunne være årsag til mange kroniske sygdomme som f.eks. kræft, hjertelidelser og alzheimer m.fl. Der har derfor været gennemført mange undersøgelser for afdækning af indvirkning på at spise frugt og grønsager (herunder kartofler) for at undgå ovennævnte sygdomme. Adskillige naturlige forbindelse i bl.a. kartofler har vist sig at have en virkning som antioxidant, således at indtagelse af disse forbindelser i kosten er med til at beskytte organismen mod frie radikaler. I undersøgelser baseret på søde kartofler, som må forventes at have samme principielle indhold af proteiner og antioxidant, er det eftervist, at der er et meget stort indhold af antioxidant relateret til trypsin, og at dette indhold vurderes at ligge i størrelsesordenen ca. 40 – 50% af de vandopløselige proteiner i kartofler. Desuden er det eftervist, at molvægten for denne antioxidant ligger på ca. 55 Kda. Antioxidanten er i litteraturen også betegnet som TI (trypsininhibitor). Indholdet kan dog være meget afhængig af ydre forhold (f.eks. megen nedbør) og miljømæssige påvirkningen. Dette kan bl.a. begrundes i, at der under sådanne ses, at indholdet øges for beskyttelse af planten mod udfra kommende angreb fra insekter og mikrobiologisk angreb. Ved insektangreb fungerer inhibitoren på den måde, at insekterne mister deres appetit. Der har således i de senere år været meget tale om at kunne udnytte disse forbindelser i kræftbehandlingen, da det er vurderingen, at virkningen overfor insektangreb måske vil virke på samme måde i den menneskelige organiske, når denne er udsat for kræft ("udefrakommende påvirkning"), eller hvis der f.eks. ønskes en generel reduktion i appetitten f.eks. ved overvægt. Disse forhold er netop ved at blive undersøgt med tilsyneladende god effekt ved anvendelse af inhibitorer fra kartofler.

De såkaldte proteolytiske enzymer (som også er opbygget af proteiner) kan bl.a. omtales Cathepsin-D, som måske kan være interessant i forbindelse med ostemodningsprocessen. Dette er bl.a. begrundet i, at dette enzym (i indledende forsøg) har vist sig at have stort set samme virkning som chymosin (osteløbe) på mælkens kaseiner. Cathepsin i mælk er f.eks. fundet at have samme proteolytisk virkning på mælkens kaseinmiceller som chymosin (osteløbe). Dvs., at såvel Cathepsin som chymosin kan "klippe" kaseinet, således at mælken ved rette pH og [Ca] koagulerer. Man kan dog

ikke sige, at Cathepsin kan nedbryde mælkens kaseinmiceller helt ned til aminosyrer, men Cathepsin har stort set samme specificitet som chymosin. Denne specificitet retter sig først og fremmest mod kappa-kaseinet. Man har dog fundet ud af, at chymosin også spiller en rolle under ostens modning.

Modsat kan Cathepsin-D inhibitorer virke modsat, idet den netop forhindre en spaltning eller nedbrydning af andre proteiner hvilket kan være meget interessant i forbindelse med konservering af meget værdifulde produkter, som f.eks. findes indenfor kosmetikområdet.

Protein kvælstof er næsten ens i alle lag af kartofflen. Det ses, at mange forfattere påstår, at proteinindholdet er positivt korreleret med teksturen i kartoflerne.

Indholdet af kvælstof forbindelser er normalt bestemt på basis af nitrogenindholdet og ganget med 6,25. Dette tal er valgt på basis af middelværdien af kvælstof i protein og har været anvendt de sidste 100 år for bestemmelse af proteinindholdet. Dog har senere studier vist, at nitrogenindholdet i kartofler er bestemt til ca. 13.5%. Udfra sådanne resultater har det været foreslået at anvende et større tal end 6,25 for bestemmelse af det reelle proteinindhold i kartofler f.eks. 7,5 - 8.

Generelt for mange af de omtalte proteiner er, at de er meget varmfølsomme, og en stor af proteinerne er fuldt denatureret ved temperaturer fra ca. 60 - 65°C.

I proteingruppen findes således mange interessante forbindelser, som alle er højværdige kemiske forbindelser. Der er således patatin, som kan bruges til fødevarer på grund af de meget gode funktionelle egenskaber, der er proteinaseinhibitorerne, som vurderes at kunne bruges i behandlingen af visse kræftsygdomme og allerede i dag bruges til behandling i forbindelse med overvægt (reduktion af appetit), samt der er enzymer, som kan bruges i levnedsmiddelindustrien til mange specielle formål mv. Et øget sortsarbejde kunne således ligge i at kunne separere disse proteinforbindelser på en måde, således at de kan bruges til nogle af de beskrevne muligheder

### *Frie aminosyrer.*

Mere end 2/3 af proteinkvælstoffet, som ikke er proteiner, er aminosyrer, som ligger fra ca. 25 – 50% af total kvælstoffet og findes som frie aminosyrer. I litteraturen er de følgende aminosyrer blevet fastlagt ved analyser : 2 - aminobutyric acid (butyric acid – smørsyre), 4-aminobutyric acid, ornithin, beta- alanin og s-metyl methionin. Asparaginsyre og glutaminsyre og valin omfatter mere end 50% af det totale indhold af frie aminosyrer.

Frie aminosyrer findes i kartofler i forskellige mængde afhængig af sort og miljømæssige forhold.

Gennem vækstperioden øges mængden af de fleste aminosyrer med væksten af knoldene, mens indholdet af prolin og asparaginsyre aftager. Fordelingen af aminosyrer i kartofflen er meget forskellig. Tyrosin er en af de frie aminosyrer, som har tiltrukket sig nogen opmærksomhed blandt forskere de seneste år. Tyrosin oxideret af polyphenolforbindelser medfører ændring i farven i kartofflen og forårsager mørkfarvning af kartoffelkødet. Dette kaldes også enzymatisk brunfarvning af kartoffelknolde. Der er således konstateret en tæt relation mellem tyrosinindholdet og mørkfarvningen.

Frie aminosyrer specielt glutaminsyre påvirker smagen af kartofler.

Det fremgår således af det foranstående, at der er mange aminosyrer i kartofler, og der specielt er nogle aminosyrer, som er meget højt repræsenteret. Disse er asparaginsyre, glutaminsyre og valin, som omfatter ca. 50% af de samlede aminosyrer, og derfor kan være interessant at udvinde til specielle formål. Det fremgår også af det foranstående, at nogle af aminosyrerne kan influere med andre forbindelser og forårsage farveproblemer.

### *Amider.*

Amidkvælstof i kartofler omfatter ca. 0,75% baseret på tørstofindholdet. Amidindholdet (asparagin og glutamin) ændres afhængig af vækstbetingelser for kartofflen, men asparaginindholdet ses normalt at være højere end glutamin.

Ændringen til asparaginsyre og glutaminsyre, som kan binde giftig ammoniak, kan transformeres tilbage til asparagin og glutamin.

Amidindholdet i kartofler er meget relateret til de miljømæssige forhold gennem vækstperioden.

Større mængder af amider i kartofler kan forårsage problemer i processer for bearbejdning af kartofler, da dette kan forårsage skumning, som kan fremkomme ved alkoholdestillation og generelt indenfor stivelsesindustrien.

#### *Andre organiske kvælstofforbindelser.*

Udover aminosyrer og amider findes følgende ikke-proteinfraktioner, som kan omfatte peptider, aminer m.fl.

De vigtigste af peptiderne er de såkaldte tripeptider glutathion, som bidrager ved transpirationsprocesser i kartofflen.

Aminer der indgår i enzymatisk decarboxylering omfatter cadaverin, tyramin, cholin og acetyl cholin og såkaldte frie purine bases-guanidine, adenin, xanthin.

Mængden af nucleotider ses også afrapporteret i undersøgelser. Mængden af nucleotider i kartofler ligger normalt på ca. 80 mg/kg og denne forbindelse kan have indflydelse på smagen af kartoffelprodukter.

Det fremgår således, at nucleotider kan have en negativ indflydelse på smagen af kartoffelprodukter.

#### *Uorganiske kvælstofforbindelser.*

Uorganiske kvælstofforbindelser i kartofler ses ofte som ammoniakforbindelser og nitrat og sommetider som nitrit. Nitrit ses dog kun som sporstoffer.

Ammoniakforbindelser består af ca. 40 mg/kg tørvægt og ca. 2 – 5 % af total nitrogenindholdet og ca. 80% af de uorganiske forbindelser baseret på kvælstof.

Ændringer i ammoniak kan være forårsaget af miljømæssige forhold. Dette forhold kan sandsynligvis begrundes ved at ammoniak bindes til amider f.eks. glutamin.

I de seneste år har der været meget opmærksomhed på indholdet af nitrat i kartofler. Som i alle fødevarer er dette forhold blevet holdt sammen med nitrat, som kan omdannes til nitrit, som kan forårsage, at der sker en produktion af carsinogene nitrosaminer. Nitratindholdet i kartofler er fundet at ligge på et niveau på ca. 15 mg NO<sub>3</sub>/100 gram kartofler. Sommetider kan der ses niveauer på op til 50 mg NO<sub>3</sub>/100 gram kartofler. Uheldige forhold kan forøge nitratindholdet op til ca. 37 mg NO<sub>3</sub>/100 gram kartofler eller mere. Så stort indhold i kartofler kan forklares ved optag fra jorden og omdannelse til ammoniak, amider og aminosyrer gennem vækstperioden. Det ses endvidere, at kartofflen er i stand til at fortage en nitrat akkumulering i perioder med vandunderskud. Fordelingen af nitrat i kartofler er ikke ens. Det højeste indhold findes i skindet og kødet lige under skindet. Indholdet i cortex er dog markant højere end i pith.

### ***Glycoalkaloider.***

Alkaloider i kartofler kan henføres til gruppen af kvælstofholdige forbindelser jf. amin-gruppen, der ses i terpenoid aglyconet solanidin. Desuden kan forbindelserne henføres til en separat gruppe, som f.eks. kan benævnes som steroid-glycoalkaloider.

Kartofflen indeholder 2 glycoalkaloider som er: Alfa solanin og alfa chaconin. Generelt vil indholdet af chaconin være op til 3 gange større end indholdet af solanin.

Solanidine er et aglycon af begge forbindelser (på bilag 1 ses en oversigt over sammensætningen af solanin og chaconine og en beskrivelse af solanidin). I molekylet alfa-solanine er bundet trisaccharidet, beta-solatriose (galactose, glucose og rhamnose). I alfa-cahaconine er aglyconet bundet til trisaccharoidet beta-chacotriose (glucose og 2 rhamnose molekyler). Der findes desuden beta og gamma former af solanine og chaconine, som adskiller sig fra alfaformen i antallet af monosaccharider molekyler bundet til aglyconet. Betaformen består af 2 monosaccharider, hvorimod gammaformen kun består af et monosaccharid. Det formodes, at

beta og gamma formerne kun er mellemprodukter for produktion af alfaformerne.

Generelt refererer indholdet af glycoalkaloider til TGA (total glycoalkaloids). Der kan forefindes store mængder af TGA i kartofler (mere end ca. 120 mg/100 gram kartofler). TGA vil dog normalt variere fra sort til sort fra ca. 1 mg/100 gram kartofler til ca. 40 mg/100 gram kartofler.

Tidligere sorter er normalt højere i TGA end senere sorter. Det samme kan ses i små umodne kartoffelknolde. TGA indholdet aftager gennem vækstperioden og frem til modning.

Ca. 3 mg solanin til ca. 7 mg chaconine er set i umodne kartofler til ca. 0,7 mg solanin og 1,2 mg chaconine i modne kartofler pr. 100 gram. Der ses endvidere en stor forskel i TGA-indholdet indenfor samme sort. Fordelingen af TGA er ikke ens. Den højeste koncentration er observeret i det ydre lag og i områder omkring kartoffeløjne. I skindet, som omfatter ca. 2-3% af kartoffelvægten kan være ca. 30 – 60 mg TGA og i kartoffelkødet ca. 3 mg/100 gram .

Glycoalkaloider ses i større mængder (op til ca. 20 gange) i blomsterne, frugterne og bladene .

Kartofler udsat for lys bliver grønne. Dette kan forklares ved, at chlorofyllindholdet øges ved lyspåvirkning - indholdet af TGA er proportionalt med de grønne områder. Det er endvidere observeret, at indholdet af TGA er større i umodne kartofler, der har været udsat for lys end i modne kartofler. Desuden vil lyspåvirkningen blive intensiveret ved øgede temperaturer. Således kan TGA (som bekendt) reduceres ved opbevaring af kartofler i mørke .

Glycoalkaloider er giftige, så derfor må indholdet i kartofler undersøges regelmæssigt. Det giftige niveau er tidligere blevet undersøgt ved forsøg på dyr og mennesker. Det såkaldte lethal level (dødelige niveau) ligger i området 3 – 5 mg/kg legemsvægt. Det maksimale indhold af TGA er i mange lande normalt fastlagt til ca. 20 mg/100 gram kartofler, og dette niveau bør ikke overskrides. Normalt vil indholdet af TGA i mange sorter ikke ligge på et niveau på mere end ca. 5 – 10 mg/100 gram kartofler.

Giftigheden af TGA vurderes at have en positiv indvirkning på modstandsdygtigheden overfor kartoffelsygdomme. Det er undersøgt, at TGA inhiberer vækst af forskellige bakterier, svampe etc.

Patogene infektioner af kartofler ligger tæt på biosyntesen af TGA. I sådanne situationer ses en stressning af områder, der er påvirket, således at disse lettere danner TGA. Under sådanne situationer danner kartofler følgende stoffer: Rishitin, lubimin, solavetivone (ca. 85%), phytuberin, og andre kaldet phytoalexins. Mange af disse stoffer er yderst giftige overfor levende organismer.

Det er kendt at indholdet af TGA har en negativ indvirkning på kartofflens smag efter kogning, som kan forklares ved en bitter stærk smag.

Solanin kan forårsage skumning af kartoffelfrugtsaft, som kan have en negativ indflydelse i forbindelse med produktion af f.eks. kartoffelstivelse.

Solanin og chaconin og andre giftige stoffer fra biosyntesen af TGA kan være meget interessante at udvinde, disse må forventes at kunne bruges til bekæmpelse af insektangreb og svampeangreb på afgrøder – hvilket kan være meget interessant f.s.v. angår landmænd med økologiske produktioner, og som derfor ikke må bruge industriproducerede bekæmpelsesmidler. Der er ikke kendskab til, om glycoalkaloiderne kan anvendes indenfor medicinalindustrien mv. Udover at glycoalkaloiderne kan anvendes til positive formål er det endvidere læst, at der på det seneste har været risiko for at f.eks. solanin vil kunne bruges som kemisk kampstof i forbindelse med terrorangreb mv. på grund af stoffets giftighed.

### ***Lipider – fedtforbindelser.***

Lipider kaldes i daglig tale for crude fedt, og indholdet ligger på ca. 0,15 % af kartofflens vægt. Indholdet af lipider baseret på tørvægt består primært af frie fedtsyrer på ca. 0,15%, fedt på ca. 0,15% og fosfolipider på ca. 0,2%. Kartofflen indeholder megen fedtsyre, som kan opdeles i: Frie fedtsyrer, glycerin, ester-forbindelser eller fosforlipider. Linolsyre er indeholdt i ca. 50 % af fedtsyrerne, oliesyrecaid ca. 3 %, palminsyre ca. 20 % og stearinsyre ca. 5 %. Der findes også mange andre organiske syrer, men disse er indeholdt i meget små mængder. Ca. 75 % af de organiske syrer er umættede fedtsyrer.

Phosforlipider omfatter ca. 50% af lipiderne. Den meste interessante lipid er lecithin, som er en kompleksforbindelse sammen med fedtsyre, glycerin, fosforsyre og cholin.

Desuden findes der frie carotenoider og deres ester af fedtsyre, dog i mindre mængder ca. 0,3 % af det totale indhold af lipider. Blandt caretonoider er den største del violaxanthin på ca. 0,1% og lutein ca. 0,05% pr. 100 gram kartoffel. Desuden findes endvidere beta-carotener m.fl.

Udover det forannævnte omfatter fedtindholdet paraffiner, steroider, og vitaminer opløst i fedt. Tidlige sorter er rigere på indhold af lipider end senere sorter.

Carotenoiderne har stor indflydelse på farven af kartoffelkødet, idet gult indikere et større indhold af carotenoider end hvidt.

Stort indhold af umættede fedtsyrer i kartofler kan let medføre en oxidation, som er et meget vigtigt fænomen i behandlingen og lagring af kartofler og specielt i forbindelse med produktion af kartoffelprodukter som f.eks. chips mv.

Det ses således at være en del fedtsyrer i kartofler, som der skal rettes opmærksomhed på ved udvinding af nye stoffer. Desuden findes der lecithin i kartofler, der i dag af mange mennesker anvendes som kolesterol og fedtnedbrydende stof.

### **Organiske syrer.**

Indholdet af organiske syrer i kartofler ligger på ca. 0,7% af kartofflens vægt. Den største fraktion er citronsyre, som ligger på ca. 280 mg, æblesyre ca. 100 mg, pyrolidone ca. 70 mg, oxalsyre ca. 25 mg, fumarsyre og succinisyre ca. 3 mg. Desuden ses ketoglutarsyre og andre syrer i mindre mængder i kartofler. De organiske syrer forekommer i frie former eller som krystaller af calciumsalte (f.eks. oxalsyre).

Indholdet af de frie aminosyrer sammen med phenoler og organiske syrer er årsag til kartofflens pH-værdi, som normalt ligger på ca. 5,9. pH værdier i kartofler er omvendt proportional med indholdet af reducerende sukre.

Indholdet af organiske syrer ændres gennem vækstperioden og modningsprocessen. Unge kartofler har normalt et lavt indhold af organiske syrer og indholdet stiger over vækstperioden. Tidlige sorter har lavt indhold af organiske syrer.

Citronsyre, som er en af de mest betydende syrer i kartofler, ses at modvirke brunfarvning af kartofler efter kogning. Dette har medført, at nogle forfattere har indikeret, at organiske syrer og specielt dem, der binder calcium udviser en positiv konserverende effekt på kogte kartofler.

### ***Phenolforbindelser.***

Kartofler indeholder et stort antal af phenolforbindelser; men koncentrationen i kartofler er rimelig lav. Nogle af forbindelser findes på fri form og andre på bundet form.

Phenolforbindelser i kartofler omfatter bl.a. polyphenoler, monohydric phenoler, coumariner, anthocyaniner, flavoner, tannins og ligning. Blandt disse er den største fraktion chlorogensyre og forbindelser af coffeinsyre og quinsyre, som hører til polyphenolerne. Indholdet af disse forbindelser ligger på et niveau på ca. 0,7 mymol/gram tørstof, som svarer til ca. 25 mg/100 gram tørstof.

Andre polyphenoler er bl.a. Koffeinsyre, som ligger på ca. 5 mg/100 gram kartofler. Andre phenolsyrer er bl.a. ferulic, vanillin og protocatechuic, som ses i meget små mængder og dette specielt i overfladen.

Monohydricphenoler omfatter f.eks. tyrosine (aminosyre), mængden ligger her på ca. 30 mg/100 gram kartofler.

Nogle kartofler indeholder desuden op til 4 mg/kg af p-couaraminsyre. Flavoner indeholder i gennemsnit ca. 10 mg/100 gram tørstof.

Chlorogensyre og coffeinsyre er aktive i den afsluttende fase af transpirationen i kartofler. Desuden er koffeinsyre en vækstinhibitor, som kan spille en dominerende rolle i dvalerituationer for kartofler.

Den største mængde af phenolforbindelser findes i skindet og i det ydre lag og tæt herpå, som svarer til ca. 10 gange så meget som i selve

kartoffelkødet. Nogle forbindelser findes dog kun i selve skindet. Kun tyrosinindholdet er højest inde i selve kartofflen og lavest i det ydre lag.

Den største fraktion af polyphenolerne er substrat for polyphenoloxidaseenzymet (PPO). Det ses i litteraturen, at PPO fundet i kartofler ligger som 2 forbindelser med en molvægt på henholdsvis 60.000 Kda og 69.0000 Kda. Tyrosine, chlorogensyre, coffeinsyre, og andre polyphenoler bliver oxideret ved tilstedeværelse af atmosfærisk luft (ilt) via en proces over få mellemtrin til uopløselige brunfarvede molekyler/pigmenter med en høj molvægt. I kartofler har aminosyren tyrosin størst betydning for enzymatisk brunfarvning, idet den katalyseres af enzymet tyrosinase (polyphenoloxidase). Disse brunfarvede forbindelser kaldes melaniner. Denne proces har som resultatet en brunfarvning og kaldes i daglig tale for enzymatisk brunfarvning, som ofte ses på friske kartofler. Polyphenolerne reagerer med bivalent jern ved tilstedeværelsen af ilt til en farveløs forbindelse. Oxidationen af denne forbindelse med atmosfærisk ilt danner en trivalent jern som er nødvendig for den egentlige brunfarvning. Derfor vil kartofler med et højt indhold af polyphenoler være mere sårbare overfor enzymatisk brunfarvning. Enzymatisk brunfarvning kan hæmmes med ascorbinsyre eller citronsyre

Mængden af phenoler i kartofler aftager under kogning. Det er afrapporteret, at der ses en positiv sammenhæng med indholdet af phenoler og fremkomst af bittermag efter kogning.

Patogene infektioner medfører en vækst af polyphenoler og ses at vokse i områder med infektioner og områder med råd. Dette er formentlig begrundet i, at kartofflen forsøger at beskytte sig mod angreb.

Indholdet af flavoner og anhocyaniner karakteriserer den specielle farve af kartoffelkødet. Flavoner forårsager en let gul farve og antocyaniner producere en svag rød farve til violet (syrereaktion).

Lignin findes primært i cellevæggene og primært i det vasculare område. Indholdet svarer til ca. 1,5 % af kartofflens vægt.

Videnskabelige undersøgelser har vist, at frugt og grønsager sammen i kosten vil reducere risikoen for kroniske lidelser (som tidligere omtalt under

afsnittet om proteiner). Dette forhold er også begrundet i indholdet af polyphenoler karakteriseret som såkaldte antioxidanter. Øget indtag af frugt og grønsager og herunder kartofler med et indhold af phytochemikalier/plantekemi vurderes ud fra iagttagelser at kunne forbygge kroniske lidelser, som kan relateres sig til oxidativ stress i kroppen. Der er bl.a. andet ved forskningsarbejder undersøgt 10 almindelige grønsager og herunder kartofler. I dette arbejde er taget udgangspunkt i en kortlægning af frie og bundne phenolforbindelser i grønsager. Ud fra dette arbejde kan det bl.a. konkluderes, at brocolli indeholder det højeste indhold af phenolforbindelser efterfulgt af bl.a. spinat, gulerødder og kartofler. I det omtalte arbejde er det endvidere konstateret, at spinat og rød pepper har det højeste indhold af antioxiderende virkning efterfulgt af gulerødder og kartofler. Det fremgår således, at kartofler indeholder nogle af de forudsætninger, som gør det til en attraktiv grønsag generelt og specielt i forbindelse med en evt. udvinding af disse polyphenoler, som måske kan anvendes som forbyggende medicin.

Ud fra det omtalte arbejde og andre tilsvarende undersøgelser ses det, at kartofler er en grønsag med et væsentlig indhold af phenolforbindelser og dermed antioxidanter, som kan anvendes som udgangspunkt for en fremtidig vurdering af mulighederne for udvinding . Dette specielt indenfor kartoffelstivelsesområdet, hvor der håndteres store mængder af kartofler, der vil kunne danne basis for en rimelig produktion af de omtalte stoffer, selvom disse stoffer/forbindelser ikke forekommer i høje koncentrationer i kartofler. Forbindelserne kan udvindes og bruges på højraffineret form eller på mere rå form sammen med protein/proteinaseinhibitorer, som råvare ved en udvinding.

### ***Flygtige forbindelser.***

Kartofler indeholder mange flygtige forbindelser som aldehyder, alkoholer, ester, organisk svovl, propionaldehyder, butyraldehyder, methanol, ethanol, 1- propanol, butanol, octanol, acetone, butanone, heptanone, nonanoe, ester af fedtsyrer etc. Det er bemærket i nogle artikler, at 50% af de flygtige forbindelser primært består af butanol, som svarer til ca. 0,6 mg/100 gram kartofler. Desuden ses store mængder af ethanol og methanol. Hvis kartofler inficeres med patogene bakterier ses en vækst af disse forbindelser. F.eks. ses frigivet ethylne og ethane under infektion. Dette

fænomen kan inddrages i vurderinger når der vurderes forhold vedr. muligheder for lagring af kartofler.

Det kan oplyses at flygtige aldehyder og ketoner er ansvarlig for den specielle kartoffellugt/aroma.

Desuden ses specielle forbindelser under kogning bagning. Disse er f.eks. mercaptaner, aldehyder og alkohol mv. Det er konstateret, at et højt indhold af metanol forårsager en forringelse af den specielle lugt under bagning og kogning af kartofler.

### ***Vitaminer og plantehormoner.***

Vitaminer og phytohormoner/plantehormoner kan henføres til forskellige grupper af kemiske forbindelser. De er normalt henført som separate grupper ud fra deres virkning og specielt fysiologiske påvirkning af kartofler og deres bidrag generelt til diæt/sundhed.

Traditionelt er vitaminer opdelt i dem, der er opløselige i vand, og dem der er opløselige i fedt.

Den største gruppe af vitaminer i kartofler er C-vitamin, som er identificeret som l-ascorbinsyre. Det skal endvidere bemærkes, at den oxiderede form af ascorbinsyre f.eks. dehydroascorbinsyre har de samme egenskaber som vitamin C, hvis dette bliver reduceret til ascorbinsyre. Det totale indhold af de 2 syrer i kartofler findes normalt på et niveau på ca. 25 mg/100 gram kartofler. Bidraget af dehydroascorbinsyre til vitamin C er ca. 15 %.

De højeste koncentrationer af vitamin C i kartofler er fundet i nærheden af det vasculare system. Det laveste indhold er fundet i pith og i skindet.

Indholdet af vitamin C vokser med væksten af kartofler. Store knolde indeholder mere vitamin C end små knolde taget op på den samme dag. Det maksimale indhold af vitamin C er set under blomstringsperioden. Senere under modningen vil indholdet af vitamin C falde. Ascorbinsyre med bivalent jern kan danne lilla farvecomplexer svarende til de complexer som dannes med chlorogensyre, dog er farveforbindelser med ascorbinsyre mindre stabile.

Kartofler indeholder desuden vitamin B1 eller thiamin i størrelsesordenen 0,1 mg/100 gram kartofler. Thiaminer er fundet i fri form eller som phosphorester bundet til enzymatisk protein. En større del af thiaminet er fundet i nærheden af det vasculare system og i centeret af kartoffelen og med det laveste indhold i det ydre lag. Større koncentrationer af thiamin er desuden fundet i og omkring kartoffeløjne.

Andre vandopløselige vitaminer er fundet i kartofler dog i lavere koncentrationer. Opløselige vitaminer i fedt findes også i kartofler dog kun som sporstoffer.

Plantehormoner er forbindelser, som fremkommer i meget små koncentrationer, men som selvsagt har en meget stor indflydelse på vitale processer. De mest betydende blandt disse er auxin, heteroauxin, gibberellins, cytokinins og abscisinsyre. Udover disse forbindelser findes andre, som er bundet til specielle proteiner i kartoffelen.

I forbindelse med dvale og længden af dvaletilstand er følgende stoffer vigtige: Vækstinhibitor (beta-complex inhibitor) og stimulerende stoffer som gibberellins. Beta-complex inhibitor består af abscisinsyre (ABA), phenolsyre (caffeinsyre, cinnamisyre og coumarin og andre ikke identificerede forbindelser. Den største aktivitet af inhibitorerne er observeret ved dvale. Gibberellins udviser omvendt aktivitet til beta-complex inhibitorer og stimulerer kartoffelen til vækst. Variationerne af inhibitorer og deres aktivitet vedr. vækstinhibitorer og stimulering er vigtig i forbindelse med lagring af kartofler.

### ***Indhold af mineraler.***

Indholdet af mineraler i kartofler også kaldet aske ligger på ca. 1%. Ca. 75% af disse mineraler består af forbindelser, som er opløselige i vand. De største koncentrationer af mineraler er fundet i områder omkring kartoffeløjnene. Et stort indhold af aske kan forårsage forringelse af kartoffelsmagen.

Kalium er fundet i største koncentration og bidraget fra kalium til askeindholdet ligger på ca. 50 – 75% som svarer til ca. 1400 – 2500 mg/100 gram tørstof. Den højeste koncentration af kalium er fundet på selve

skindet og direkte under skindet. Indholdet af kalium vokser gennem vækstperioden.

Udover de almindelige mineraler findes der også tungmetaller i kartofler som zink, nickel, cadmium og bly. Disse dog kun som sporstoffer. Kartoffler indeholder større eller mindre mængder af zink og kobber - op til ca. 2 mg/100 g tørstof. Bly er indeholdt med ca. 0,1 mg/kg tørstof. Zink, cadmium og nikkel er jævnt fordelt over hele knolden. Bly findes normalt i selve skindet og stammer primært fra atmosfærisk forurening.

### ***Sammenfatning.***

Det fremgår af nærværende afsnit, at der er mange yderst interessante kemiske forbindelser i kartofler, og at disse forbindelser er indeholdt i kartofflen i større eller mindre koncentrationer.

Det fremgår endvidere, at kartofflen og dermed også restprodukter fra forarbejdningen af kartofflen er en meget complex organisme, som kan udvise mange forskellige reaktioner og funktioner baseret på indholdet af de kemiske forbindelser. Disse kan være afhængig af interaktioner mellem forbindelserne og i høj grad de miljømæssige forhold, som kan være klimatiske forhold, jordbundsforhold, angreb af pathogene bakterier, insektangreb, svampeangreb mv. Desuden vil indholdet være meget afhængig af sorter, dyrkningsmæssige metoder, lagring mv.

Det fremgår af det foranstående, at nogle af de kortlagte forbindelser ses i større mængde end andre, og dermed umiddelbart ser mest interessante ud i forhold til det fremtidige udvindingsarbejde mv. Desuden ses dog også forbindelser i mindre koncentrationer, som kan være meget interessante på grund af deres egenskaber.

Det er dog vurderingen, at der kan være mange barrierer for udvinding af interessante stoffer, her tænkes bl.a. på enzymatiske brunfarvninger, smag, lugt, temperatur, pH, kemiske interaktioner og bindingsforhold mv.

Ud fra det gennemførte arbejde kan følgende kemiske forbindelser dog fremhæves som specielt interessante:

Proteiner: Patatin

Proteinaseinhibitorer

Proteolytiske enzymer  
Aminosyrer  
Protopectin  
Glycoalakloider: Solanin og chaconine  
Cartenoider  
Polyphenoler

Det kan således bekræftes, at der kan være fremtidige interesser i udvinding af omtalte forbindelser eller enkelte af disse, men at det ikke er noget, der umiddelbart kan gennemføres. Det vil i høj grad indebære en anvendelse af højt specialiserede teknikker og processer og viden om kartofler for at kunne lykkes. Som eksempel kan nævnes patatin, som der igennem de sidste år er gjort store anstrengelser for at udvinde i ren form som et højværdigt farveløst og smagsneutralt protein. For at kunne udvinde patatin som et salgbart produkt, vil dette kræve at følgende forudsætninger er opfyldt:

Nativ/oprindelig form – det vil f.eks. sige bibeholdelse af alle funktionelle egenskaber.

Meget lille indhold af proteinaseinhibitorer og glycoalkaloider.

Hvidt – det vil sige ingen mulighed for polyphenoloxidasereaktioner og mailardreaktioner i færdigprodukter – brunfarvning.

Neutral smag – det vil sige reduceret indhold af smag forårsaget af bl.a. glycoalkaloider, tyrosine, neucleotider, visse fedtsyre mv.

Meget lille indhold af kim – det vil sige reduceret indhold af pathogene bakterier, sporer mv.

Ensartet produkt – det vil sige, at dette stiller krav til kendskab til anvendte sorter, optagningstidspunkter og evt. lagring mv.

For at kunne producere nye produkter vil dette således stille store krav til teknologi og viden om kartofler og deres kemiske forbindelser. I det efterfølgende afsnit er beskrevet forslag til anvendelse af mulige teknikker og overvejelser ved brug af disse teknikker.

## 6. OVERORDNET BESKRIVELSE AF TEKNISKE METODER FOR UDVINDING AF PRODUKTER

Det fremgår således ud fra det forgående afsnit, at der er kemiske forbindelser i kartofler, som kan være interessante at udvinde, men at en udvinding vil sætte store krav til anvendte teknikker. I det efterfølgende er beskrevet oplysninger og vurderinger af mulige teknikker og processer, som kan anvendes ved en produktion af forskellige højværdige restprodukter eller højværdige forbindelser i kartofler eller restprodukter fra produktion af kartoffelstivelse (frugtsaft og pulp).

Arbejdet har taget udgangspunkt i litteraturstudier i internationale tidsskrifter, patentsøgninger og indsamling af erfaringer og viden fra kartoffelmelfabrikker.

Beskrivelsen er søgt opstillet i en kronologisk rækkefølge og vil principielt afspejle procesrækkefølgen af de anvendte teknikker ved oparbejdningen og udvinding, idet der dog ved udvælgelsen er taget udgangspunkt i følgende overordnede procestrin:

- \* Forbehandling
- \* Separation
- \* Koncentrering
- \* Tørring

I et efterfølgende afsnit vil endvidere blive fokuseret på mere konkrete og detaljerede metoder for en eventuel udvinding.

### ***Forbehandling.***

Stabilisering: Som første trin i en raffinering kan det afhængig af restproduktet blive aktuelt at stabilisere produktet før en gennemførelse af efterfølgende processer. Her tænkes på minimering af bakterier, sporer, brunfarvning mv. Gennemførelse af en stabiliseringsproces vil bl.a. kunne gennemføres ved tilsætning af diverse kemikalier, som f.eks. syre eller base for minimering af kimdannelse, enzymatiske reaktioner f.eks. ved tilsætning af reduktionsmiddel som f.eks. natriumbisulfit for hindring af brunfarvninger forårsaget af polyphenoloxidase mv.

Findeling af råmateriale/ formaling – ved pulp: Ved gennemførelse af en findeling af råmaterialet på våd form kan anvendes rivning eller formaling. Typisk for grønsager vil blive foretrukket en teknik baseret på hulleskivemølle eller korundmølle. Ved anvendelse af dette udstyr vil der kunne opnås en findeling/formaling af partiklerne ned til ca. 1 mym. Normalt vil en findeling ned til 20 – 50 mym være tilstrækkeligt for åbning af cellevægge og dermed en frigivelse af små stivelsekorn o.l. til væsken.

For fjernelse af proteiner, som ønskes fjernet, kan gennemføres en opvarmning af produktet ved brug af jetcooking (110 – 125°C og damp) og eller tilsætning af syre. Herved opnås en omdannelse af proteiner fra opløselige til udfældelige proteiner, der udfældes ved efterfølgende separation. Vedr. stivelse vil der ske en gelatinering, som kan være en fordel længere fremme i processen. Vedr. cellevæggene vil kunne opnås en nedbrydning af disses struktur, således at det vil være lettere at fjerne uønskede stoffer og der opnå, at produktet bliver mere modtageligt (aktivt) overfor tilsætning af f.eks. enzymer. Ved en anvendelse af meget høje temperaturer opnås endvidere en inaktivering af giftvirkningen forårsaget af glykolalkaloider og en inaktivering af inhiberende stoffer som f.eks. proteinaseinhibitorer.

Justering af pH: Ved anvendelse af meget lave eller meget høje pH-værdier ved anvendelse af syre og base kan opnås en lignende effekt som under opvarmning. Dette f.s.v. angår en nedbrydning af cellevæggenes struktur og udfældning af proteiner.

Extrudering: Anvendelse af ekstrudering foreslås anvendt, hvis der ønskes gennemført en nedbrydning af cellevægge mv. Erfaringer har vist, at anvendelse af ekstrudering er i stand til at gennemføre en hydrolyse af cellulose og dermed cellevæggenes struktur, således at de funktionelle genskaber forbedres og således, at produktet vil være mere tilgængelig ved en efterfølgende enzymatisk fermentering. Ved gennemførelse af ekstrudering anvendes normalt et produkt på pastalignende form. Desuden kan anvendes et pulverprodukt som udgangspunkt for ekstruderingen. Der kan være problemer ved anvendelse af produkter med lavt indhold af tørstof.

Hygiejnisering: For gennemførelse af en hygiejnisering af produktet kan afhængig af produktets følsomhed f.eks. overfor varme anvendes en almindelig pasteurisering ved ca. 72°C eller, der kan anvendes en såkaldt lavtemperaturpasteurisering ved ca. 40 – 50°C, der omfatter en længere opholdstids svarende til ca. 3 – 5 minutter. Lavtemperaturpasteurisering

ses f.eks. anvendt ved pasteurisering af f.eks. æg og vil være meget interessant ved pasteurisering af proteiner.

Udover varme kan anvendes mikrofiltrering, som er membranfiltrering . Her anvendes f.eks. keramiske membraner med en porestørrelse på ca. 0,5 til ca. 2 mym. Herved tilbageholdes bakterier og sporer over membranerne. Arbejdstrykket ved anvendelse af mikrofiltrering vil typisk ligge på ca. 5 bar. Anvendelse af membranfiltrering vil kræve en rimelig forbehandling af produktet omfattende en væsentlig reduktion af indholdet af suspenderet stof. Desuden vil der være krav til anvendte kemikalier tidligere i processen.

### ***Separation.***

Ved hydrocycloner: Ved anvendelse af hydrocycloner opnås en skånsom separation ved en relativ G-påvirkning af indholdsstoffer, som ligger meget tæt på hinanden i forhold til vægtylde. Hydrocycloner vil kunne anvendes til adskillelse af følgende fraktioner: Stivelse, fibre og sukker. Normalt anvendte G-kræfter vil typisk ligge på ca. 2000 – 2500.

3-fase-separation: ved anvendelse af 3 fase separation anvendes en centrifuge med relative store G-kræfter ca. 7000, hvor væsken adskilles i 3 fraktioner, som kan bestå af en fiberfraktion, en stivelsefraktion og en vandfraktion. Til processen kan anvendes dysecentrifuger.

2-fase-separation: Anvendelse af 2 fase separation kan anvendes ved en raffineret vask af produktet f.eks. efter en forvask med anvendelse af hydrocycloner. Ved raffineret vask vil kunne opnås en adskillelse af fiberproduktet og tilbageværende salte og andre urenheder. Af udstyr til 2-fase separation kan anvendes decantercentrifuger, selvtømmende centrifuger, skruepresser eller båndfilter med vakuum. Anvendte G-kræfter ligger typisk på ca. 3500 f.s.v. angår centrifugerne.

### ***Koncentrering.***

Ionbytning/chromatografi: For adskillelse og opkoncentrering af de opløselige forbindelser kan anvendes ionbytning. Ved ionbytningen fastholdes forbindelserne i ionbytningsmaterialet afhængig af ladning på materialet og ladning på de kemiske forbindelser. Dette materiale kan efterfølgende skylles ud (elueres) og efterfølgende opkoncentreres i UF-anlæg (ultrafiltrering og diafiltrering) eller i inddamper.

Membranfiltrering: Ved opkoncentrering kan anvendes membranfiltrering. Ved anvendelse af UF- eller diafiltrering foreslås anvendt rørmembraner eller plademembraner. Dette for at undgå fouling af membranerne. Ved

membranvalg kan anvendes alm. mejerimembraner som anvendes til opkoncentrering af f.eks. valleprotein. Et krav vedr. anvendelse af UF kan være, at der forinden anvendelsen er gennemført en gennemgribende forrensning af produktet, således at der ikke er partikler tilbage i produktet med et partikkelstørrelse større end ca. 10  $\mu\text{m}$ .

Inddampning: Ved opkoncentrering kan anvendes inddampning. Ved anvendelse af inddampning foreslås anvendt anlæg med mekanisk rekompresion (falling film), hvor der kan vælges arbejdstemperaturer med til ca. 40 – 50° C. Ved anvendelse af inddampning vil kunne opnås en koncentration i koncentratet på ca. 40 – 60% afhængig af produktets viskositet. Kondensatet kan efterfølgende anvendes som procesvand tilbage i hovedprocessen.

Bemærkninger: Normalt vil der i en teknisk proces først blive anvendt f.eks. ionbytning med efterfølgende membranfiltrering, for til sidst at opkoncentrere ved brug af inddampning før gennemførelse af tørring.

### ***Tørring.***

Flashtørring: Anvendelse af flashtørring sker ved tørring af produkter på fast form (pasta eller lignende) eller af produkter efter en dekanter. Ved anvendelse af flashtørring sker en direkte opvarmning af produktet, der herefter over en cyklon udskilles på pulverform. Normal tørretemperatur vil være ca. 220 – 250°C, med en pulvertemperatur på ca. 50 – 60 grader.

Spraytørring: Anvendelse af spraytørring anvendes på væsker, idet væsken via et dysesystem ledes ind i tørreren og opvarmes af en modgående varm luftstrøm, der herefter over en cyklon udskiller partiklerne på pulverform. Normal temperatur vil være ca. 180 – 220°C med en pulvertemperatur på ca. 50 – 60 grader. Fødematerialet vil typisk være koncentrat fra inddampning eller retentat fra membranfiltrering (UF- eller diafiltrering).

Valsetørring: Ved anvendelse af valsetørring tørres produkter, der ledes på en roterende tromle opvarmet ved damp. Der sker en tørring af produktet der herefter brækker af i flager, der efterfølgende kan formales.

Frysetørring: Frysetørring kan anvendes, hvor der er specielle krav til produktets egenskaber f.eks. aroma mv. Denne teknologi er dog meget kostbar og anvendes kun ved meget høje priser for slutprodukter.

## **7. SPECIFIKKE METODER FOR FOR OPRENSNING AF PROTEIN HERUNDER PROTEASEINHIBITORER MV. OG OPLØSELIGE FIBRE**

I nærværende afsnit er beskrevet metoder for udvinding af protein og opløselige fibre.

*Protein og proteinaseinhibitorer.*

I det efterfølgende er oversigtsmæssigt beskrevet forslag til metoder for oprensning af kartoffelprotein, idet hovedvægten er lagt på oprensning til et værdifuldt proteinprodukt, som kan bruges i levnedsmiddelindustrien mv.

### ***Protein – patatin.***

En af de metoder, der har været fremme i litteraturen i en periode, er Expanded bed adsorption(EBA), som kan være et alternativ til den traditionelle proteinudvinding på kartoffelmelfabrikkerne, da der er forventning om, at man med denne metode kan oprense patatinfraktionen i en meget ren form, således at de funktionelle egenskaber bibeholdes.

Overordnet går metoden ud på, at proteiner separeres i et første step for suspenderet materiale, denatureret protein, pektin og hemicellulose polyphenolforbindelser og mineraler. Polyphenoler kan volde problemer dels på grund af brunfarvning af proteinet, og dels fordi de reagerer med proteinet i dobbeltbindinger og elektrostatiske forbindelser mv.

Metoden gennemføres ved en form for ionbytning/kromatografi, idet der i en kolonne anvendes en adsorbent, som proteinerne kan binde sig til i området pH 4,5. I første trin, ved denne pH-værdi, binder proteinet sig til adsorbenten for herefter i et alkalisk step at blive frigjort fra adsorbenten (resorption). For at kunne gennemføre en komplet regenerering af kolonnen kan anvendes NaOH, som ikke påvirker proteinernes funktionelle egenskaber, men i stedet fjerner polyphenoler. Der kan herefter gennemføres en vaskning af kolonnen med almindelig boringsvand. Ved denne metode er man i stand til at opsamle et hvidt protein i en koncentration på ca. 2% og et proteinindhold på op til 90% samt en udvinding af op til 90% af det reelle protein og totalt separeret fra polyphenoler, som kan forårsage en brunfarvning af proteinerne.

Udfordringen ved denne metode er at kunne optimere valg af adsorbent og

måske at kunne blive i stand til i processen at gennemføre en yderligere separering af proteiner, som er adsorberet ved den omtalte pH-værdi og ved en efterfølgende ultra – og diafiltrering og spraytørring at kunne produceres som et hvidt og nativt proteinprodukt, som vil være fri for PPO-reaktioner og reduceret i indhold af glycoakaloider, idet det er vurderingen, at disse samtidig vil kunne fjernes ved en passende diafiltrering.

### ***Proteinaseinhibitorer.***

Det er vurderingen, at indholdet af proteinaseinhibitorer udgør ca. 40 – 60% af det totale proteinindhold. Som tidligere omtalt har disse forbindelser en molvægt, som er lavere end patatin og desuden andre fysiologiske egenskaber herunder isoelektrisk punkt mv. Hvis formålet er at udvinde PIH kan anvendes membranfiltrering efter fjernelse af patatin-fraktionen. Dette er begrundet i, at patatin ligger med en molvægt på ca. 45Kda og at PIH ligger med en molvægt på ca. 25Kda, og at de to forbindelser endvidere har forskellige isoelektriske data. For opkoncentrering er det vurderingen, at der kan anvendes ultra- og diafiltrering med et UF – anlæg med en cut-off værdi på ca. 20 Kda. Efter opkoncentreringen kan produktets føres til spraytørring for tørring. Dette produkt vil måske kunne anvendes som udgangspunkt for en efterfølgende separering af PIH, som vurderes at kunne gennemføres ved anvendelse af ionbytning/kromatografi med efterfølgende opkoncentrering og tørring.

Udfordringen i denne proces vil være at kunne optimere processen for så vidt angår valg af adsorbent, således at den kan bruges for udvinding af specielle grupper af proteinaseinhibitorer og lignende produkter, som vil kunne binde sig specifikt til adsorbenten.

### ***Opløselige fibre.***

Det er kendt, at Novozymes de senere år har arbejdet på udvikling af nye metoder for en enzymatisk behandling af pulpen.

Formålet med behandlingen er at kunne producere et produkt, som kan anvendes som udgangspunkt for fermenteringsindustrien som næringssubstrat og som højværdigt foder til den animalske industri.

Ideen er at anvende et enzym for nedbrydning af stivelsen i pulpen og efterfølgende at anvende enzymerne cellulase og amylase og dermed at kunne producere et flydende produkt, der kan omsættes direkte i en

fermentor eller af dyr. Dette produkt er som omtalt flydende og kan derfor efterfølgende inddampes og tørres f.eks. ved brug af spraytørring .

Ulempen ved anvendelse af denne proces er, at alle de gode kostfibregerenskaber går tabt under processen.

En anden proces der har været undersøgt de senere år tager i princippet udgangspunkt i samme koncept dog med det formål at styre processen mere detaljeret, således at vil være muligt at kunne fremstille opløselige fibre ved brug af enzymatiske processer. Denne metode tager udgangspunkt i følgende procestrin:

1. For nedbrydning af stivelsen i pulpen og for fjernelse af inhiberende enzymer, som kan forvolde skade i de efterfølgende processer, opvarmes pulpen til ca. 100°C, og der tilsættes et stivelsesnedbrydende enzym, der reagerer i mediet i en tilpas periode f.eks. ca. 0,5 timer og ved en pH værdi på ca. 6 svarende til den pH-værdi, som er i pulpen.
2. Efterfølgende tilsættes en protease for spaltning af protein. Dette gøres ved en pH-værdi på ca. 7,5 og en temperatur på ca. 60°C.
3. Efter nedbrydningen af stivelsen tilsættes en amylase for nedbrydning af disaccharider til glucose og pH justeres til ca. 4,5 og temperaturen reduceres til ca. 60°C. Reaktionsiden vil typisk være ca. 30 minutter
4. I dette procestrin foretages en separation af opløsningen over centrifuger og opløsningen separeres i 2 fraktioner – en fast fraktion og en flydende fraktion.
5. Den flydende fraktion ledes til afløb og den faste fraktion føres til reaktionstank og opblandes med vand ved en pH-værdi på ca.3,5 og en temperatur på 60°C, og der tilsættes et cellevægsnedbrydende enzym for ”blotlægning” af de opløselige fibre. Dette betyder, at der via processen er fremkommet en opløsning bestående af opløselige fibre og en restprodukt bestående af cellevægsmateriale.
6. I dette procestrin foretages en separation af opløsningen over centrifuger og opløsningen separeres i 2 fraktioner – en fast fraktion og en flydende fraktion. Den faste fraktion ledes til pulplads og den flydende koncentration til opkoncentrering.
7. Opkoncentreringen kan gennemføres ved brug af membranfiltrering baseret på UF og dia-filtrering. Det må forventes, at der kan gennemføres en opkoncentrering af de opløselige fibre til et tørstofindhold på ca. 5 – 6% tørstof måske lidt højere.

8. Efter membranfiltreringen føres de opløselige fibre til tørring i et spraytørringsanlæg, hvor slutproduktet er et pulver af opløselige fibre.

Det er oplyst, at indledende forsøg ved anvendelse af denne metode kan give et udbytte af opløselige fibre som svare til ca. 20 - 25% af tørstofindholdet i pulp eller ca. 75% af indholdet af opløselige fibre i pulptørstoffet.

Dette produkt har meget fine vandbindende, gel og stabiliserende egenskaber og forventes at kunne bruges i levnedsmiddelindustrien som et meget højraffineret fiberprodukt, der kan bruges ved produktion af brød, pålæg og æblejuice mv.

Udfordringen i denne proces vil være at kunne optimere enzymdoseringer og procesteknologien generelt.

## 8. SAMMENFATNING OG KONKLUSION

I nærværende rapport er gennemført en første og indledende kortlægning af mulige værdifulde kemiske forbindelser i kartofler, som måske på længere sigt og efter udviklingsarbejder mv. kan danne basis for en fremtidig udvinding på de danske kartoffelmelfabrikker og lignende fabrikker med stor forarbejdning af kartofler.

Ved produktion af kartoffelstivelse er der 2 restprodukter, som produceres i meget store mængder, og som kan være basis for en fremtidig udvinding. Disse 2 restprodukter er kartoffelpulp, der bl.a. indeholder fibermaterialer og herunder specielt opløselige fiber samt det andet restprodukt, som er kartoffelfrugtsaft som består af proteiner herunder patatin og proteinaseinhibitor, proteolytiske enzymer, aminosyrer, polyphenoler og glycoalkaloider mv.

I rapporten er således gennemført en indledende kortlægning af kemiske forbindelser i kartofler og deres koncentrationer og funktioner mv. og en undersøgelse af, om nogle af disse forbindelser er specielt interessante. Desuden er opstillet principielle forslag til teknikker og processer, som forventes at kunne bringes i anvendelse ved en udvinding.

Ved gennemgangen af de kemiske forbindelser i kartoffelen ses der dog at være mange kemiske og fysiske og barrierer for en udvinding. Vedr. barrierer tænkes bl.a. på enzymatiske brunfarvninger, kemiske interaktioner, smag forårsaget af aminosyrer og bitterstoffer mv., bakterielle påvirkninger fra pathogene bakterier og generelle kemiske og fysiologiske forhold som f.eks. pH, temperatur mv.

Med udgangspunkt i det gennemførte arbejde ses følgende forbindelser at være interessante for indvinding:

Proteiner: Patatin

Proteinaseinhibitorer

Proteolytiske enzymer

Protopectin

Aminosyrer

Glycoalkaloider: Solanin og chaconine

Cartenoider

Polyphenoler

Det er således bekræftet, at der kan være visse interesser i udvinding af omtalte forbindelser, som er omfattet af undersøgelsen formål, men at det i høj grad vil forudsætte anvendelse af højt specialiserede teknikker og processer og en stor viden om kartofler for at kunne lykkes. Som eksempel på nævnte problemstilling kan det nævnes, at der igennem flere år har været forsøgt at udvinde proteinet patatin, som et nativt, neutralt og hvidt produkt (forsøges flere steder i Europa). For at dette skal lykkes som et salgbart produkt, vil det kræve, at følgende forudsætninger er opfyldt: Nativ(bibeholdelse af funktionelle egenskaber), lille indhold af proteinaseinhibitorer (virker inhiberende i fødevarer), lille indhold af glycoalkaloider (giftstof), og at det er hvidt og vedbliver at være hvidt i fødevarer (ingen enzymatiske farvereaktioner), neutral smag (ingen glycoalkaloider, tyrosine, nucleotider mv.) og lille meget indhold af kim (bakterier). Opfyldelse af disse forudsætninger vil stille store krav til viden om kartofler og de kemiske forbindelsers funktioner og krav til anvendt procesteknologi.

I mange af de læste videnskabelige artikler om kemiske forbindelser i kartofler fremgår det dog, at der i øjeblikket foregår et stort udredningsarbejde på kortlægning og undersøgelse proteiner, enzymer og polyphenoler i kartofler og deres anvendelsesmuligheder. Dette er begrundet i, at nogle af disse stoffer måske kan anvendes i medicinalindustrien til nye medikamenter til forebyggelse af kroniske sygdomme som f.eks. hjerteproblemer, alzheimer og kræft og til direkte anvendelse for hæmning af kræft. De forbindelser, der undersøges i den sammenhæng er specielt proteinaseinhibitorerne og polyphenolerne, da disse har vist god effekt overfor de såkaldte frie radikaler, som kan være årsag til kræft og som inhibitorer overfor igangværende udbrud.

Desuden ses det, at der udvises en interesse i anvendelse af enzymer og deres inhibitorer indenfor mejerindustrien for fremme af f.eks. osteproduktioner, da nogle af disse enzymer udviser samme egenskaber som osteløbe. Inhibitorerne til enzymerne kan modsat anvendes som konserverende stoffer indenfor kosmetikbranchen til cremer mv.

Desuden ses en interesse i giftstoffet solanin og chaconin, som måske kan anvendes som et naturligt pesticid ved afgrøder angrebet af insekter og

svampe. Det vides at solanin er yderst giftigt. Dette er f.eks. senest kommet til udtryk ved en Warning fra FBI om risiko for terrorangreb med udgangspunkt i netop solanin og lignende plantegifte.

Ved kortlægningen af de kemiske forbindelser i kartofler ses det ofte, at mange af de interessante forbindelser varierer meget afhængig af sort, vækstforhold og ydre forhold som f.eks. angreb af pathogene bakterier mv. Dette betyder f.eks. at indholdet af forbindelser som polyphenoler, glycoalkaloider og proteinaseinhibitorer kan øges ved den rette manipulation/påvirkning af kartoflerne.

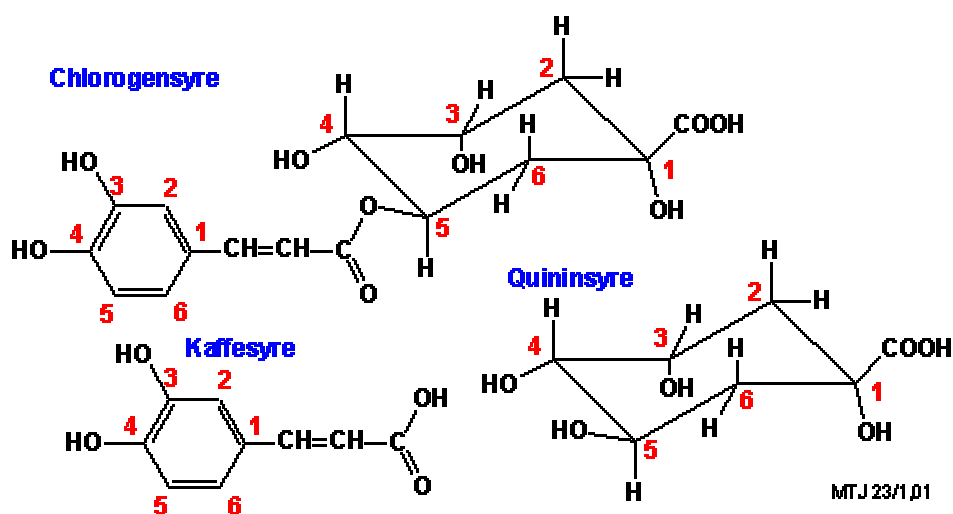
Udfra det gennemførte arbejde er det vurderingen, at der forekommer mange interessante og højværdige kemiske forbindelser i kartofler, som være relevant at undersøge nærmere på de danske kartoffelmelfabrikker. Dette kan tænkes gennemført i et samarbejde mellem fabrikkerne, forskningsinstitutioner, universiteter og virksomheder med speciale i procesteknologi.

## BILAG 1.

### CHLOROGENSYRE:

Chlorogensyre består af [kaffesyre](#) og quininsyre (kininsyre) som er bundet via en [esterbinding](#). Chlorogensyre forekommer i mange frugter og grøntsager og er særligt højt i grønne kaffebønner (en kop kaffe kan indeh. op til 675 mg) indholdet er ligeledes højt i kartofler og er også fundet i [cikorie](#). Kaffesyre forekommer normalt som den konjugerede form i planter (fx konjugeret med quininsyre til chlorogensyre).

Chlorogensyre MV=354,31. Kaffesyre MV=180,16. Quininsyre MV= 192,17



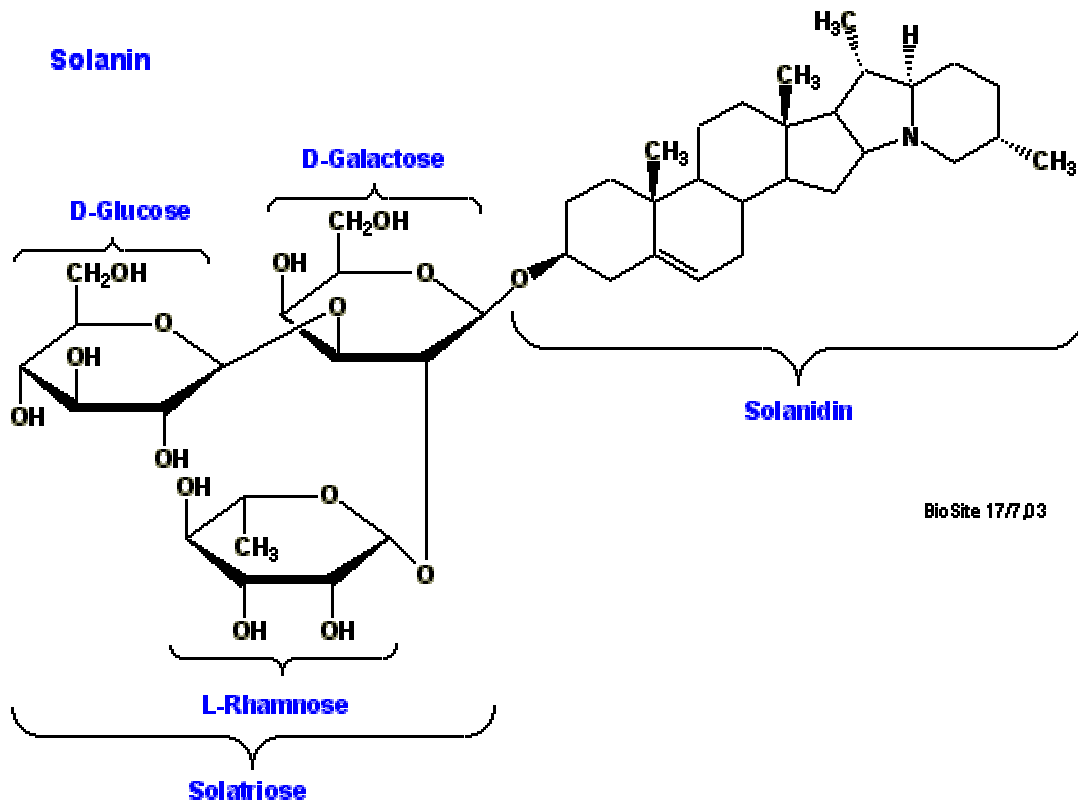
Rawel, H.M. et al. 2000. Reactions of chlorogenic acid with lysozyme: Physicochemical characterization and proteolytic digestion of the derivatives. J. Food Sci. 65:1091-1098

## SOLANIN:

Solanin er et glycoalkaloid der forekommer i kartofler (*Solanum tuberosum* L), [alkaloidet](#) består af [aglyconen](#) solanidin og [triosen](#) solatriose. Solatriose består af [glucose](#), [galactose](#) og [rhamnose](#).

MV= 868,06; bruttoformel:  $C_{45}H_{73}NO_{15}$ ; [CAS-nummer](#):

Se også [chaconin](#).

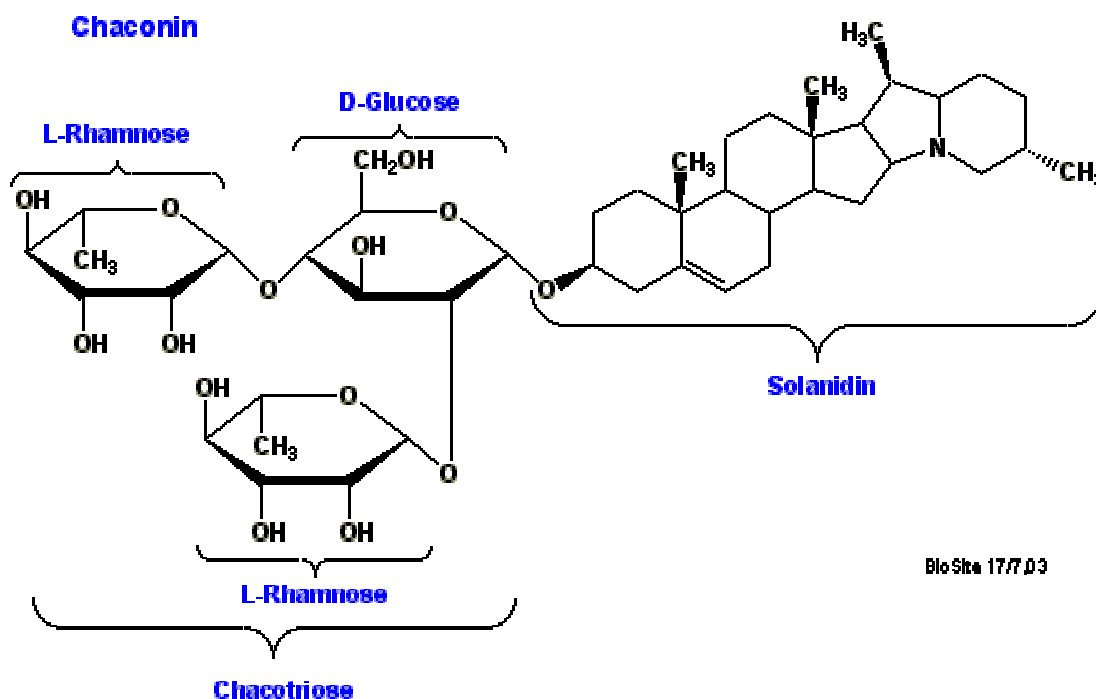


## CHACONINE:

Chaconin er et glycoalkaloid der forekommer i kartofler (*Solanum tuberosum* L), alkaloidet består af aglyconen solanidin og triosen chacotriose. Solatriose består af glucose, og rhamnose.

MV= 852,06; bruttoformel: C<sub>45</sub>H<sub>73</sub>NO<sub>14</sub>; CAS-nummer:

Se også solanin.



Se i øvrigt følgende link:

<http://www.biosite.dk/staabi/>