

Einfluss der Extraktionsbedingungen bei der CO₂-Hochdruckextraktion auf die Zusammensetzung des Kopfraumgases und den Geruch der Extrakte aus gerebeltem Majoran

W. D. Koller

Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Engesserstr. 20, D-7500 Karlsruhe (West Germany)
(Eingegangen 12. März 1985; Angenommen 17. April 1985)

Gerebelter Majoran wurde unter verschiedenen Bedingungen mit überkritischem CO₂ extrahiert. Während bei 3 Extraktionsversuchen einzelne Fraktionen gesammelt wurden, wurde bei einem vierten Versuch ein Gesamtextrakt gewonnen. Der Geruch sowie die Zusammensetzung des Kopfraumgases der Fraktionen und des Gesamtextraktes wurden mit handelsüblichem Majoranoleosin verglichen. Obwohl die qualitative Zusammensetzung des Kopfraumgases bei allen Extrakten gleich war, wurden 3 Fraktionen von einem Extraktionsversuch im Geruch deutlich negativ beurteilt. Diese Geruchsabweichung war mit gravierenden Verschiebungen der quantitativen Relationen bei den gaschromatographisch erfassten Komponenten verbunden.

Influence of the extraction conditions of CO₂ high-pressure extraction on composition of the head-space gas and odour of the extracts of comminuted marjoram

Comminuted marjoram was extracted by using supercritical CO₂ under various conditions. In three experiments, several fractions were withdrawn, in a 4th experiment a total extract was obtained. Odour and Composition of the headspace gases of these extracts were compared to commercial marjoram oleoresin. Although the headspace gases of all extracts showed the same qualitative composition, three fractions from one experiment received clearly negative ratings. These changes in odour were accompanied by distinct changes in the proportions of the compounds determined in the headspace gas.

Einleitung

Gewürzextrakte bieten vor allem bei der grosstechnischen Herstellung von Lebensmitteln eine Reihe von Vorteilen. So garantieren sie nicht nur eine bessere Verteilung im Produkt und damit auch eine gleichmässige Aromaintensität und Qualität, sondern auch weitgehend Keimfreiheit (1). Bei der Herstellung von Sülzen und ähnlichen Produkten können durch die Verwendung von Gewürzextrakten unerwünschte Trübungs- und Farbeffekte vermieden werden.

Die Gewinnung der Extrakte erfolgt durch Trennverfahren wie Destillation und Extraktion. Durch Wasserdampfdestillation erhält man die ätherischen Öle. Die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln liefert Extrakte, die neben dem ätherischen Öl noch weitere Inhaltsstoffe des Gewürzes enthalten. Als Lösungsmittel werden unpolare und polare Flüssigkeiten mit möglichst niedrigem Siedepunkt verwendet, die man ohne grosse Belastung für die extrahierten Stoffe später wieder entfernen kann.

Als besonders geeignetes Verfahren bietet sich unter diesen Gesichtspunkten die Hochdruckextraktion mit überkritischen Gasen an, wie z. B. mit überkritischem Kohlendioxid, da dieses Lösungsmittel nicht nur lebensmittelrechtlich unbedenklich ist, sondern sich auch leicht vollständig aus dem Extrakt entfernen lässt (2). Die CO₂-Hochdruckextraktion wird schon seit einigen Jahren z. B. zur Entkoffeinierung von Kaffee eingesetzt. Eine weitere Anwendung ist die Gewinnung von Hopfenextrakten (3).

Problemstellung

Die Anwendung überkritischer Gase als Extraktionsmittel ist nicht nur eine sehr schonende Methode, sondern sie bietet auch die Möglichkeit, durch entsprechende Wahl der Betriebsparameter wie z. B. Extraktionsdruck oder -temperatur die Lösungseigenschaften zu verändern und dadurch die Zusammensetzung eines Extraktes, aber auch die Ausbeute zu beeinflussen. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, welche Bedeutung die Extraktionsbedingungen für den Geruch und die Zusammensetzung der Gasphase über Extrakten aus Majoran haben.

Material und Methoden

Gerebelter, thüringischer Majoran wurde unter den in der **Tab. 1** zusammengestellten Bedingungen extrahiert. Bei drei Versuchen wurden, wie aus der Spalte 5 ersichtlich ist, im Verlaufe der Extraktion mehrere Fraktionen gesammelt. Einige Fraktionen bestanden aus einer wässrigen Lösung und einer mehr oder weniger pastösen Masse. In diesen Fällen wurde nur diese nichtwässrige Phase untersucht. Die Zusammensetzung des Kopfraumgases über den Extrakten wurde gaschromatographisch mittels statischer Head-space-Technik ermittelt. Diese Methode ist insbesondere in Verbindung mit sensorischen Untersuchungen vorteilhaft, weil zum einen keinerlei Probenvorbereitung erforderlich ist

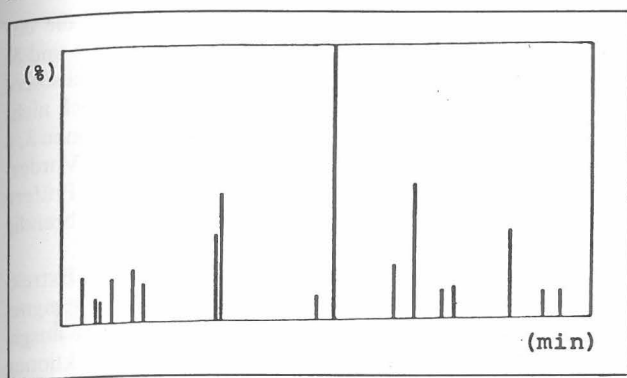


Abb. 1 Zusammensetzung des Kopfraumgases über handelsüblichem Majoranoleoresin

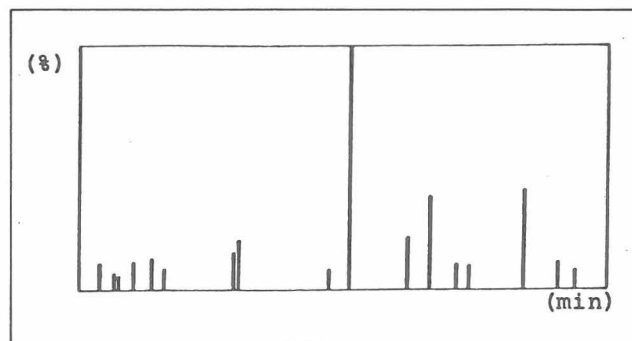


Abb. 2 Zusammensetzung des Kopfraumgases über dem Extrakt aus Versuch 4

und zum anderen das Kopfraumgas in der Zusammensetzung analysiert werden kann, wie man es beim Riechen erfasst.

Die Analysen wurden mit dem halbautomatischen Dampf-rauminjektor HS 6 von Perkin-Elmer durchgeführt. Dazu wurden jeweils einige mg Extrakt in das spezielle Probengläschen gegeben, das Gläschen dann mit einem Aluminiumkaschierten Septum hermetisch verschlossen und 30 min. lang bei 40°C thermostatisiert. Danach wurden automatisch gesteuert 120 µl Kopfraumgas in die Säule dosiert. Als Trennsäule wurde eine 50 m lange Fused-Silica-Kapillarsäule mit Carbowax 20 M als Trennphase verwendet.

Analysebedingungen:

Injektortemperatur: 200°C

Detektortemperatur: 220°C

Anfangstemperatur: 60°C für 5 min

Aufheizrate: 8°C pro min

Endtemperatur: 170°C

Trägergas: Helium

Trägergasdruck: 1,5 bar

Dosierzeit: 5 Sek. (was einer dosierten Menge von 120 µl Head-space-Gas entsprach).

Im Anschluss an die gaschromatographische Untersuchung wurde die Probe geruchlich beurteilt. Diese Geruchsprüfung erfolgte an einer speziellen Apparatur, die es den Prüfern ermöglicht, aus dem ungeöffneten Gläschen portionsweise das Kopfraumgas herausströmen zu lassen (4).

Ergebnisse und Diskussion

Die **Abb. 1** gibt ein schematisiertes Gaschromatogramm des Kopfraumgases über einem handelsüblichen Majoranoleoresin wieder. Der prozentuale Anteil der erfassten Komponenten ist über der Retentionszeit aufgetragen. Da die Einteilung der X-Achse bei allen Abbildungen gleich ist, wurde auf die Skalierung verzichtet. Die Y-Achse wird jeweils vom Peak mit dem höchsten prozentualen Anteil begrenzt. Diese Form der Darstellung ermöglicht einen anschaulichen Vergleich der gaschromatographischen Analysen. Bei den im Kopfraumgas erfassten Verbindungen handelte es sich, mit Ausnahme der ersten Peakgruppe, um Terpenkohlenwasserstoffe wie α -Pinen, β -Pinen, Limonen, Myrcen, α -Phellandren, α -Terpinen, p-Cymol, Terpinolen.

In der qualitativen Zusammensetzung stimmten die Kopfraumgase der untersuchten Hochdruckextrakte mit dem des Vergleichsoleoresins überein. Unterschiede sind, wie die nächsten Abbildungen zeigen, in bezug auf die quantitativen Relationen erkennbar.

Tab. 1 Extraktion von gerebeltem Majoran mit überkritischem CO₂ Eingesetzte Mengen: 300 g je Versuch, gestampft, Schüttdichte 87 g/l

Ver- such Nr.	Extraktions-		Abscheide-		Extrakt- menge je Fraktion in g/kg Majoran
	Druck bar	Temp. °C	Druck bar	Temp. °C	
1	100	37-45	46-51	16-18	10,3
					10,7
					8,7
					6,0
2	200	39-45	46-50	18-20	6,0
					14,0
					12,7
					6,3
3	300	40-48	42-45	15-19	3,0
					31,3
					10,3
					5,0
4	200	42-49	40-46	16-22	6,0
					9,0
					6,0
					71,3

Vergleicht man die **Abb. 1** und **2**, so erscheinen die Abweichungen nicht sehr gravierend. Dieser Befund wurde durch die Geruchsprüfung bestätigt, denn der im Versuch 4 (s. **Tab. 1**) enthaltene Hochdruckextrakt unterschied sich im Geruch praktisch nicht vom Vergleichsoleoresin.

Derselbe Befund gilt insgesamt für die bei den Versuchen 2 und 3 gewonnenen Fraktionen. Auch hier schlugen sich die gaschromatographisch erfassten Abweichungen im Geruch nicht nieder. Die Extrakte wurden alle positiv beurteilt, wobei der Geruch als würzig, menthol-, eukalyptus- und fichtennadelartig beschrieben wurde.

Ein prinzipiell anderes Bild lieferte dagegen, wie aus der **Abb. 3** ersichtlich ist, der Extraktionsversuch 1. Das oberste Bild gibt dabei die Zusammensetzung des Kopfraumgases

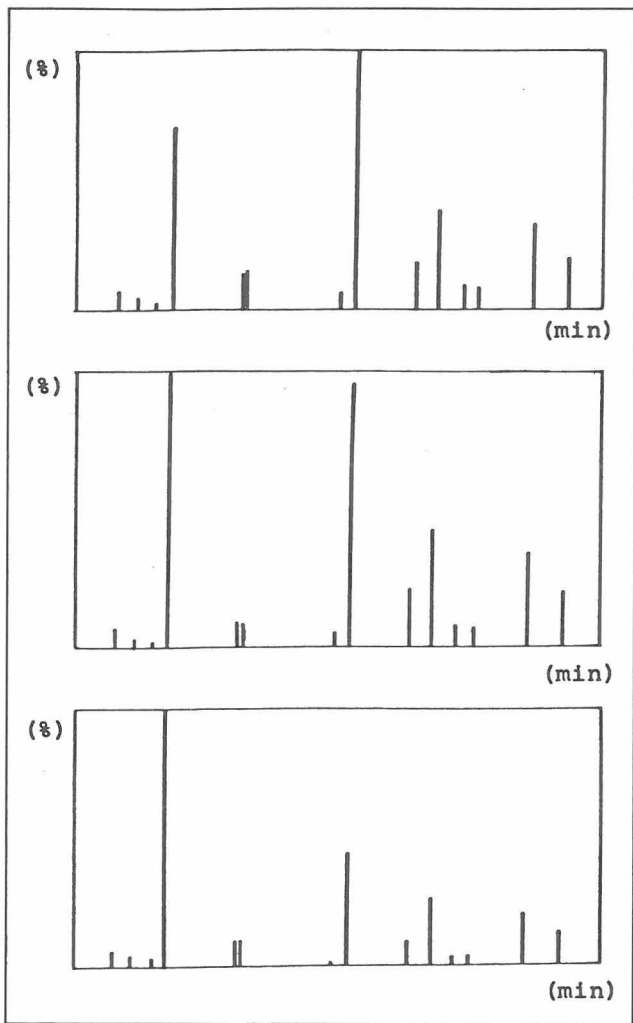


Abb.3 Zusammensetzung der Kopfraumgase über den Extrakten aus Versuch 1

der ersten beiden Fraktionen wieder, das mittlere die der Fraktion 3 und das untere Bild die der Fraktionen 4 und 5. Trotz der recht deutlichen Abweichung vom Vergleichssoleoresin wurden die ersten beiden Fraktionen im Geruch nicht ausgesprochen negativ beurteilt. Erst bei den Fraktionen 3, 4 und 5 traten negative Geruchsmerkmale in den Vordergrund. Der Geruch dieser Extrakte wurde von den Prüfern als kaum noch würzig, sondern deutlich ölig und brandig beschrieben.

Nach den erhaltenen Ergebnissen müssen die beim Extraktionsversuch 1 angewendeten Bedingungen als nicht geeignet beurteilt werden. Zwar wiesen nur 3 Fraktionen eine ausgesprochen negative Geruchsqualität auf, diese 3 Fraktionen stellen jedoch 50% der Gesamtausbeute dar. Als besonders geeignet können die beim Extraktionsversuch 4 gewählten Bedingungen beurteilt werden, weil sie nicht nur einen Extrakt mit guter Geruchsqualität sondern auch die höchste Ausbeute lieferten.

Dank

Für die Bereitstellung des Gewürzes danke ich Herrn *Dr. H. Weber* von der Firma Hagesüd Interspace. Ebenso danke ich Herrn *Dr. H.J. Gähns* von der Firma Messer Griesheim für die Durchführung der Hochdruckextraktionsversuche.

Literatur:

- 1 R. SEAL, What's New in Seasonings, Food Manufacture – January 1983 (40–41)
- 2 H. J. GÄHRS, Hochdruckextraktion, ein thermisches Trennverfahren mit breitem Anwendungsspektrum für die Lebensmittelindustrie, ZFL, 4, 302–306 (1984)
- 3 R. VOLLBRECHT, Extraktion von Hopfen mit CO₂ in überkritischem Zustand – Technik und Analytik, Vortrag: Internat. Brauergruppe in München 1981.
- 4 W. D. KOLLER, Apparatur zur Entnahme von Kopfraumgas aus verschlossenen Head-space-Probengläschen, Veröff. in Vorbereitung.