

# Fluidextraktion von Hopfen, Gewürzen und Tabak mit überkritischen Gasen<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Hubert und Otto G. Vitzthum<sup>[\*]</sup>

In diesem Aufsatz wird eine Einführung in die grundsätzlichen Verfahrensweisen der Extraktion mit überkritischen Gasen am Beispiel der Bearbeitung einiger Naturprodukte mit Kohlendioxid gegeben. Die Kombination von Druck und Temperatur als Prozeßparameter bietet die Möglichkeit, das Lösungsvermögen des Mediums in gewissen Bereichen in gewünschter Weise zu variieren, ohne gleichzeitig die Zusammensetzung des Lösungsmittels zu verändern, was bei der konventionellen Extraktion erforderlich wäre. Die problemlose Handhabung insbesondere des Kohlendioxids und der erhaltenen Produkte eröffnen Möglichkeiten, deren Entwicklung erst am Anfang steht.

## 1. Einleitung

Zur selektiven Abtrennung bestimmter Inhaltsstoffe aus Nahrungs- und Genußmitteln hat sich die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln vielfach bewährt. Niedrig siedende Extraktionsmittel wie Essigester, Methanol, Dichlormethan etc. eignen sich zur Isolierung wertvoller Inhaltsstoffe z. B. bei Hopfen, Gewürzen, Ölsaaten einerseits oder zur Entfernung oder Verminderung weniger erwünschter Begleitstoffe (Nicotin, Coffein) andererseits. So haben die Extrakte, wie man sie bei Hopfen und Gewürzen erhält, gegenüber dem Ausgangsmaterial eine Reihe von Vorteilen:

- bessere Ausnutzung der Inhaltsstoffe
- längere Haltbarkeit
- größere Einheitlichkeit durch Möglichkeiten zur Standardisierung
- Keimfreiheit.

Die hierbei verwendeten Lösungsmittel müssen den teilweise unterschiedlichen lebensmittelrechtlichen Anforderungen der einzelnen Länder genügen; dies sind insbesondere:

- hoher Reinheitsgrad
- chemische Stabilität
- große Inertheit, d. h. keine chemische Reaktion des Extraktionsmittels oder seiner Spurenverunreinigungen mit Lebensmittelinhaltstoffen
- niedriger Siedepunkt zwecks leichter Entfernung der Lösungsmittelrückstände aus dem behandelten Produkt
- toxikologische Unbedenklichkeit.

Gerade in den letzten Jahren wurde in steigendem Maße auf die Einhaltung derartiger Kriterien von nationalen (Fremdstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft) und internationalen einflußnehmenden Gremien (Food and Drug Administration (FDA), USA, EG-Codex-Kommission, FAO/WHO, Genf) Wert gelegt.

## 2. Extraktion mit überkritischen Systemen

### 2.1. Anwendungen und Eigenschaften komprimierter Gase

Den ersten experimentellen Nachweis, daß komprimierte Gase ein Lösungsvermögen für Feststoffe haben, führten 1879

[\*] Dr. O. G. Vitzthum, P. Hubert  
HAG AG  
Hagstraße, D-2800 Bremen

[\*\*] Nach einem Vortrag beim Symposium „Extraktion mit überkritischen Gasen“, am 5. Juni 1978 in Essen.

Hannay und Hogarth<sup>[1]</sup>. Sie lösten Kaliumiodid in überkritischem Ethanol und fällten das Salz durch Drucksenkung wieder aus.

Im Laufe der Zeit wurde die Beteiligung von Lösungseffekten überkritischer Gase an natürlichen Vorgängen diskutiert, so der Einfluß des Methans bei der Erdölförderung<sup>[2]</sup> oder der des Wassers auf die Gesteinsbildung bei geologischen Prozessen<sup>[3]</sup>, doch erst in neuerer Zeit sind Vorschläge bekannt geworden, dieses Phänomen technisch zu nutzen: so zur Deasphaltierung von Petroleum<sup>[4]</sup>, zur Extraktion von Kohle<sup>[5, 6]</sup>, zur Trennung von Stoffgemischen<sup>[7–11]</sup>. Eine Reihe von Autoren hat die Anwendung überkritischer Gase als Trägergas in der überkritischen Gaschromatographie (SFC=supercritical fluid chromatography<sup>[12–15]</sup>) oder auch neuerdings in Verbindung mit der Dünnenschichtchromatographie<sup>[16]</sup> beschrieben. Anfang der siebziger Jahre gelangen dann Fortschritte in der Technologie der Lebensmittelextraktion durch die Einführung der Stofftrennung mit überkritischem Kohlendioxid. Damit konnten erstmals Naturprodukte wie Kaffee, Tabak, Tee, Kakao, Hopfen, Gewürze und Ölsaaten ohne organische Lösungsmittel extrahiert werden<sup>[17–26]</sup>. Auf die physikalisch-chemischen Grundlagen der Lösungseffekte mit überkritischen Gasen soll hier nicht näher eingegangen werden, vielmehr wird auf die Literatur verwiesen<sup>[9, 27–36]</sup>.

### 2.2. Methoden der Naturstoffbearbeitung mit überkritischem Kohlendioxid

Zur Beurteilung des Lösungsvermögens eines überkritischen Gases ist die Bestimmung der Phasengleichgewichte mit den zu lösenden Stoffen erforderlich. Dies allein genügt jedoch nicht für die Beurteilung der Extrahierbarkeit aus dem pflanzlichen Material, da hier nicht nur die Löslichkeit, sondern auch die Art der Bindung des zu extrahierenden Stoffes in der pflanzlichen Matrix von erheblichem Einfluß ist. So ist z. B. das Nicotin im Rohtabak unterschiedlich fest gebunden: Während sich ein Teil extraktiv sehr leicht entfernen läßt, liegt der Rest wahrscheinlich als Komplexsalz mit Tabakinhaltsstoffen wie Chlorogensäure, Citronensäure usw. vor und bedarf zu seiner Extraktion härterer Bedingungen.

Für die Bearbeitung von Naturstoffen, die nur begrenzt thermisch belastbar sind, kommen als Extraktionsmittel Gase wie CO<sub>2</sub> in Betracht, deren kritische Temperaturen günstig liegen. Dies ist allgemein dann der Fall, wenn die überkritische Extraktion etwa 10–80°C oberhalb  $T_c$  ausgeführt werden kann,

dabei aber 100°C nicht wesentlich überschritten werden. Eine Auswahl verwendbarer Gase findet sich bei Stahl et al.<sup>[16]</sup>.

Flüssiges Kohlendioxid wurde insbesondere von russischen Autoren zur Herstellung von Extrakten aus Naturstoffen verwendet. So wurde die Bearbeitung von Tabak<sup>[37]</sup> beschrieben, ferner die Herstellung von Extrakten aus Hopfen<sup>[38, 39]</sup> und Gewürzen<sup>[40]</sup>.

Die Extraktion mit überkritischem gegenüber flüssigem CO<sub>2</sub> bietet generell folgende Vorteile: Die beobachteten Löslichkeiten der zu extrahierenden Substanzen liegen deutlich höher, und die Bearbeitungstemperaturen lassen sich in einem größeren Bereich wählen. Durch Wahl des Drucks können Dichte und Dielektrizitätskonstante verändert werden. Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit beider Größen vom Druck des Kohlendioxids bei 50°C. Man sieht, daß sich die größten Änderungen zwischen ca. 70 und 150 bar vollziehen und beide Parameter etwa ab 300 bar nur noch geringfügig zunehmen.

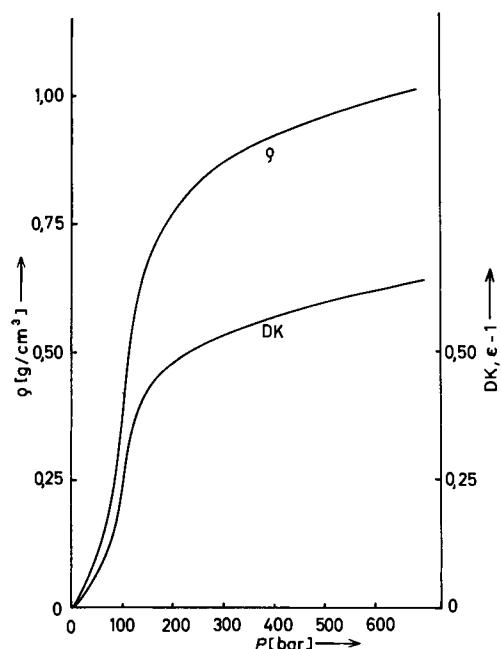


Abb. 1. Dichte und Dielektrizitätskonstante als Funktion des Druckes von CO<sub>2</sub> (50°C).

Mit zunehmender Dichte, d. h. mit zunehmendem Druck, nimmt im allgemeinen die Löslichkeit der schwerer flüchtigen Komponente im Gas zu. Die Extraktionsgeschwindigkeit, die auch eine Funktion der temperaturabhängigen Diffusion der Inhaltsstoffe im Inneren des pflanzlichen Materials ist, ist nach eigenen Messungen bei Arbeiten mit überkritischem CO<sub>2</sub> mindestens 2.5mal größer als bei Arbeiten mit flüssigem CO<sub>2</sub>. Der Einfluß der Temperatur kann je nach Druckbereich unterschiedlich sein. So zeigt Abbildung 2, daß Temperaturerhöhung bei höheren Drücken zu einer Zunahme, bei niedrigeren Drücken zu einer Abnahme der Löslichkeit von Naphthalin in komprimiertem Ethen führt. Durch Wahl geeigneter Druck/Temperatur-Kombinationen lassen sich also bestimmte Lösungs- oder Abscheideeffekte erzielen.

Je nach Extraktionsgut und Aufgabenstellung sind Verfahrensweise und Apparatur anzupassen. Im einen Fall ist das Verfahrensziel die Gewinnung eines Extraks, wobei die zurückbleibende pflanzliche Matrix oder der Trägerstoff entweder wertlos ist (Gewürze) oder noch einer Behandlung mit Wasser (Hopfen) unterzogen wird, im anderen Fall ist es die

Gewinnung des Trägerstoffs (Tabak), wobei die Extrakte von sekundärem Interesse sind. Das Prinzip der Extraktion mit

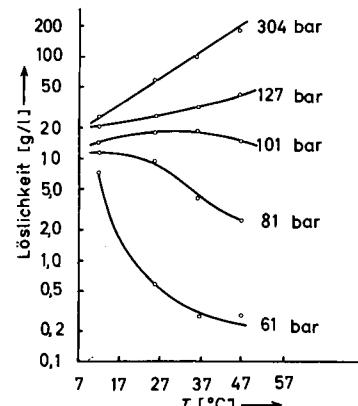


Abb. 2. Löslichkeit von Naphthalin in komprimiertem Ethen als Funktion der Temperatur.

überkritischen Gasen verdeutlichen schematisch die Abbildungen 3 und 4 für die Extraktgewinnung und Abbildung 5 für die Trägerstoffgewinnung.

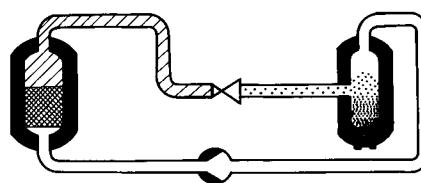


Abb. 3. Hochdruckextraktion mit Extraktabscheidung durch Druckänderung. Links: Extraktionsstufe, rechts: Entmischungsstufe.

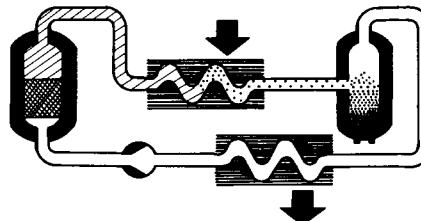


Abb. 4. Hochdruckextraktion mit Extraktabscheidung durch Temperaturänderung. Links: Extraktionsstufe, rechts: Entmischungsstufe.

In der Extraktionsstufe werden die löslichen Anteile vom verdichteten, überkritischen Gas aufgenommen. Die als Lösung anzusehende homogene Phase wird im Drosselventil in den Abscheidebehälter hinein entspannt (Abb. 3), wobei die Dichte des Gases sinkt und die Entmischung Extrakt/Lösungsmittel erfolgt. Das Gas wird erneut verdichtet und der Extraktionsstufe wieder zugeführt. Die Entmischung kann auch durch Temperaturänderung der überkritischen Lösung herbeigeführt werden (Abb. 4). In Abbildung 5 ist ein Prozeß dargestellt, bei dem der gelöste Extrakt durch Adsorp-

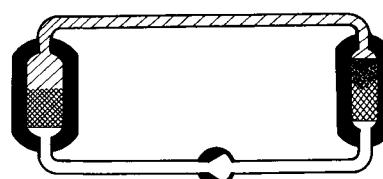


Abb. 5. Hochdruckextraktion mit Extraktabscheidung durch Adsorption. Links: Extraktionsstufe, rechts: Adsorptionsstufe.

tion an geeignete Sorbentien gebunden wird. Dieser Prozeß, der isobar und isotherm im gesamten Kreislauf betrieben werden kann, wird im allgemeinen für die Trägerstoffgewinnung (Tabak, Tee, Kaffee) eingesetzt.

### 2.3. Verfahrensparameter bei Extraktion und Abscheidung

Zur Erzielung ausreichender Dichten sind im allgemeinen Extraktionsdrücke im Bereich von 80–300 bar erforderlich. Der genannte Druckbereich wurde bisher am häufigsten untersucht. Das Auftreten weiterer Lösungssphänomene bei höheren Drücken ist nicht auszuschließen, deren Nutzbarmachung dürfte aber bald an eine wirtschaftliche Grenze stoßen. Bei CO<sub>2</sub> liegt der bevorzugte Bereich der Extraktionstemperatur zwischen etwa 35 und 80°C.

Für die Gewinnung von Hopfen- und Gewürzextrakten sind mehrere Kombinationen von Extraktions- und Abscheidebedingungen möglich<sup>[22, 23]</sup>. Bezeichnet man Extraktions- und Abscheidedrücke mit  $P_1$  bzw.  $P_2$  und die dazugehörigen Temperaturen mit  $T_1$  bzw.  $T_2$ , so lassen sich die in Tabelle 1 aufgeführten Fälle unterscheiden.

Tabelle 1. Extraktion mit überkritischen Gasen. Parametereinstellung für Extraktion (Index 1) und Abscheidung (Index 2).

Fall 1:	$P_1 > P_c > P_2$
	$T_1 > T_c > T_2$
Fall 2:	$P_1 > P_c > P_2$
	$T_1 \geqq T_2 > T_c$
Fall 3:	$P_1 > P_2 > P_c$
	$T_1 \geqq T_2 > T_c$
Fall 4:	$P_1 = P_2 > P_c$
	$T_1 \leqq T_2 > T_c$

Bei Fall 1 wird die überkritische Gasphase auf einen unterkritischen Druck und eine unterkritische Temperatur entspannt. Dabei fallen aufgrund der thermodynamischen Verhältnisse je nach  $P_1$  und  $T_1$  zwischen 10 und 100 % flüssiges CO<sub>2</sub> im Abscheidebehälter an sowie der zuvor gelöste Extrakt. Soweit er nicht auch zum Teil im flüssigen CO<sub>2</sub> löslich ist, setzt er sich als weitere Phase ab. Das mit seiner flüssigen Phase im Gleichgewicht befindliche dampfförmige CO<sub>2</sub>, dessen Dichte ca. 0.2 kg/l beträgt, hat praktisch keine Lösungseigenschaften mehr und wird zur Aufrechterhaltung des Extraktionskreislaufs von der Förderpumpe angesaugt, erneut verdichtet und temperiert. Eine Verfahrensweise nach Fall 1 bedeutet daher, daß das im Abscheidebehälter auftretende flüssige CO<sub>2</sub> ständig verdampft werden muß, was die Zufuhr entsprechender Wärmemengen erfordert.

Im allgemeinen ist es für die Entmischung nicht erforderlich, Abscheidedruck und -temperatur jeweils unter die kritischen Daten zu senken. Vielmehr reicht es aus, hinreichend niedrige Dichten einzustellen. So sind für die Praxis die Fälle 2 und 3 realistischer. Hier wird  $P_2$  entweder unter den kritischen Druck (Fall 2) oder nur auf einen mittleren Wert zwischen Extraktions- und kritischem Druck (Fall 3) gesenkt, während die Abscheidetemperaturen in beiden Fällen zwischen Extraktions- und kritischer Temperatur liegen. Damit werden zugleich auch trockenere Extrakte erzielt. Generell sind durch Wahl geeigneter Druck/Temperatur-Kombinationen bei der Entmischung bestimmte Fraktionierungseffekte zu erzielen, die z. B. mit einer mehrstufigen Druckkaskade apparativ realisiert werden können. So erscheint es möglich, z. B. bei Pfeffer

Fraktionen zu erhalten, die mit etherischen Ölen oder mit den scharfen Geschmackskomponenten angereichert sind. Dies gilt auch für Hopfenextrakte. Es ist aber auch möglich, schon bei der Extraktion durch Druck/Temperatur-Programme entsprechende Fraktionierungen zu erreichen. Bei Fall 4 richtet sich die Wahl der Abscheidetemperatur nach dem Druck. Abbildung 2 zeigt beispielhaft den unterschiedlichen Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Naphthalin in Ethylen. Danach muß die Temperatur bei hohen Drücken gesenkt und bei niedrigen Drücken erhöht werden. Obwohl Fall 4 wegen der isobaren Betriebsweise interessant wäre, muß sich noch erweisen, ob er praktisch anwendbar ist, da die Entmischung hier möglicherweise nicht so vollständig ist wie bei den Fällen 1–3 und die thermische Belastbarkeit der Extrakte die Temperaturerhöhung begrenzt.

### 3. Eigenschaften und lebensmittelrechtliche Beurteilung von Kohlendioxid als Extraktionsmittel

Die Vorteile gegenüber organischen Lösungsmitteln lassen das gesundheitlich unbedenkliche Kohlendioxid als ideales Extraktionsmittel erscheinen. Es kommt ubiquitär in der Natur vor, z. B. in der Luft und in Mineralquellen. Es ist die Atemsubstanz der Pflanzenwelt und entsteht bei der Vergärung organischer Substanzen, bildet sich bei vielen lebensmitteltechnischen Prozessen, z. B. der Bier- und Weinbereitung, beim Brotbacken etc. und verbleibt in eben diesen Lebensmitteln. Außerdem wird es Mineralwässern zugesetzt. CO<sub>2</sub> geht als inertes Gas – auch im überkritischen Zustand – keine Reaktionen mit Bestandteilen der Lebensmittel ein<sup>[41]</sup>. Das kommt auch in seiner universellen Verwendung zum Tiefkühlen von Lebensmitteln in flüssigem und festem Zustand zum Ausdruck. Schon nach dem bisherigen deutschen Lebensmittelrecht galt CO<sub>2</sub> nicht als fremder Stoff (LMG § 4 a, Abs. 4). Diese Regelung wurde auch in das neue Lebensmittelgesetz (LMBG) übernommen. So ist CO<sub>2</sub> vom Zusatzstoffverbot gemäß § 11, Abs. 2, Nr. 2 des LMBG neben Luft, Stickstoff und destilliertem oder demineralisiertem Wasser ausdrücklich ausgenommen.

Tabelle 2. Spezifikation für Kohlendioxid für Extraktionszwecke. Nachweismethoden siehe [a–d].

Geruch	weder brenzlig noch stechend
Farbe	farblos
CO <sub>2</sub> -Gehalt	mindestens 99.9 Vol.-%, gemessen in Flüssig- oder Gasphase
PH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S und reduzierende organische Substanzen	aus 100 Nl Gas nicht nachweisbar
Fremde Säuren, z. B.	aus 100 Nl Gas nicht nachweisbar
SO <sub>2</sub> , HCl	nachweisbar
Kohlenmonoxid	< 2 Vol.-ppm
Oxidierbare Bestandteile	max. 1 Vol.-ppm
Abdampfdruckstand	max. 1 ppm

[a] W. Fresenius, W. Schneider, Mineralwasserzeitung 19, Nr. 4 (1966).

[b] European Pharmacopoeia, Vol. 2, S. 175–177 (1971).

[c] Zusatzstoff-Verkehrs-VO, Anlage 2, Liste 8.

[d] Analysenmethoden Hag AG, Bremen. Vorschrift Nr. 082/2/01 (1976).

In Tabelle 2 werden Reinheitsspezifikationen für CO<sub>2</sub>, das zu Extraktionszwecken verwendet werden soll, vorgeschlagen.

Neben seinen Lösungsmitteleigenschaften hat CO<sub>2</sub> den Vorteil, weder brennbar noch toxisch zu sein, die Verbrennung nicht zu unterhalten und auch in Verbindung mit Feuchtigkeit

nicht korrosiv auf die bei der Naturstoffbearbeitung eingesetzten Werkstoffe (rostfreie Stähle oder Kunststoffe) zu wirken. Ferner ist es billig und leicht in großen Mengen bei hoher Reinheit zu erhalten. Aus den genannten Gründen wurde die Naturstoffbearbeitung bisher weit überwiegend mit CO<sub>2</sub> durchgeführt.

#### 4. Die Herstellung von Extrakten mit überkritischem Kohlendioxid

##### 4.1. Hopfenbearbeitung

Die Verwendung des Hopfens zur Bereitung von Bier ist seit etwa zwei Jahrtausenden bekannt. Der Einsatz von Hopfenextrakten in der Brauindustrie ist neueren Datums und hat, u. a. auch aus Rationalisierungsgründen, steigende Tendenz.

Der wertbestimmende Anteil der Hopfenharze sind die Weichharze, die eine  $\alpha$ -Säurefraktion (Mischung mehrerer Humulone) und eine  $\beta$ -Säurefraktion (Mischung mehrerer Lupulone) enthalten. Vor allem die  $\alpha$ -Säuren ergeben nach Isomerisierung beim Brauprozess den typischen Bittergeschmack des Bieres. Abbildung 6 zeigt die Strukturen von Humulon und Lupulon.

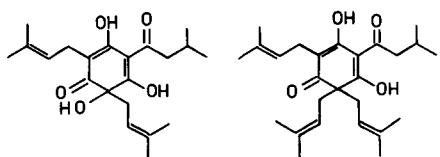


Abb. 6. Weichharzkomponenten des Hopfens. Links: Humulon, rechts: Lupulon.

Die konventionelle Hopfenextraktion arbeitet im allgemeinen mit Dichlormethan, das nach der Extraktion der Harze durch Abdampfen abgetrennt werden muß. Der resultierende Extrakt ist eine pastöse, dunkelgrüne bis schwarz-grüne Masse, die maximal 2.2 % Lösungsmittelrückstände (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) enthalten darf<sup>[42]</sup>.

Zur Herstellung von Hopfenextrakt mit überkritischem CO<sub>2</sub> wurden handelsübliche Hopfen-Pellets mit einer Schüttdichte von ca. 0.65 kg/l ohne weitere Vorbereitung unter den Bedingungen des Falles 3 (Tabelle 1) extrahiert. Es wurde ein olivgrüner, pastöser Extrakt mit sehr intensivem Hopfenaroma erhalten. Die Pellets waren zu Pulver zerfallen und konnten leicht aus dem Extraktionsbehälter geschüttet werden. In Tabelle 3 sind einige analytische Ergebnisse aufgelistet. Man sieht,

Tabelle 3. Analytik Hopfen, CO<sub>2</sub>-Extraktion.

	Pellets		CO <sub>2</sub> -Extrakt	Extraktionsgrad	Extrakt, handelsüblich
	vor CO <sub>2</sub> -Extraktion	nach CO <sub>2</sub> -Extraktion			
Wassergehalt [%]	6.0	5.4	7.0		8.0
Gesamtharze [%]	30.3	4.3	90.0	89.9	88.5
Weichharze [%]	26.6	1.3	84.8	96.5	82.0
$\alpha$ -Säuren [%]	12.6	0.2	41.2	98.9	39.5
$\beta$ -Säuren [%]	14.0	1.1	43.6	94.4	42.5
Hartharze [%]	3.7	3.0	5.2		6.5

dass der Extraktionsgrad der  $\alpha$ -Säuren mit fast 99 % oberhalb des geforderten Minimums von 95 % liegt. Der analysierte Extrakt wurde durch einstufige Druckabsenkung erhalten (sie-

he Abb. 3). Derzeit wird die Extraktabscheidung durch mehrstufige Entspannung untersucht, die wahlweise zu grünen oder gelben Extrakten unterschiedlicher Zusammensetzung führt.

#### 4.2. Gewürzbearbeitung

Die Wertstoffe der Gewürze sind ihre Geruchs- und Geschmackskomponenten. Für den industriellen Einsatz haben die Gewürze als solche einige Nachteile, die neben der Tendenz zur Rationalisierung in der Lebensmittelindustrie dazu geführt haben, Gewürzextrakte oder Oleoresine zu verwenden. Ihre Vorteile wurden einleitend schon erwähnt. Als bester Extrakt oder bestes Oleoresin gilt ein Präparat, das Aroma, Geschmack, Schärfe, d. h. alle sensorischen Faktoren des Gewürzes enthält und nach Verdünnung die sensorischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials vollständig rekonstituiert<sup>[43]</sup>. Die Anwendungsmöglichkeiten erstrecken sich auf die gesamte Nahrungsmittelindustrie. Wegen der großen Zahl der Gewürze und des durch die verfeinerten analytischen Techniken ständig wachsenden Katalogs<sup>[44]</sup> der Gewürzinhaltstoffe wird auf eine ausführlichere Darstellung dieses Themas verzichtet. Betrachtet werden sollen nur schwarzer Pfeffer, Muskatnuß und Chilis, die auch mit überkritischem CO<sub>2</sub> extrahiert wurden. Abbildung 7 zeigt die 98 %<sup>[43]</sup> ausmachende Hauptkomponente des scharfen Prinzips des Pfeffers, das Piperin. Weitere Komponenten sind Piperettin, Piperolin A und B sowie Periperin, die ähnliche Strukturen aufweisen.

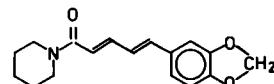


Abb. 7. Piperin, die Hauptkomponente des scharfen Prinzips des Pfeffers.

Der wertbestimmende Anteil der Capsicumgewürze ist ein Gemisch mehrerer Amide, der Capsaicin-Alkaloide, deren Hauptkomponenten Capsaicin und Dihydrocapsaicin sind<sup>[45]</sup> (Abb. 8).

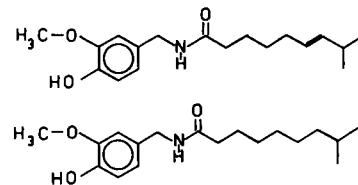


Abb. 8. Hauptkomponenten des scharfen Prinzips der Capsicum-Gewürze. Oben: Capsaicin, unten: Dihydrocapsaicin.

Die Ergebnisse der Gewürzextraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> sollen anhand der Beispiele Pfeffer, Muskatnuß und Chilis vorgestellt werden. In Tabelle 4 werden einige analytische Ergebnisse mit den Werten der handelsüblichen Extrakte verglichen.

Gemahlener, schwarzer Pfeffer wurde unter den Bedingungen des Falles 1 (Tabelle 1) extrahiert. Der erhaltene Extrakt ist gelb und pastös und riecht sehr stark nach Pfeffer. Der Extraktionsgrad von Piperin liegt mit fast 98 % über der geforderten Mindestausbeute von 95 %, der Piperingehalt des Extrakts entspricht mit 44 % etwa dem eines handelsüblichen

Produkts (Tabelle 4). Die Extraktion von gemahlenen Muskatnüssen unter den Bedingungen des Falles 3 ergab gelblich-weiße Muskatbutter mit ausgeprägtem Muskataroma. Der Extraktionsgrad betrug 98 %. Bei der Extraktion von gemahle-

Tabelle 4. Analytik Gewürze, CO<sub>2</sub>-Extraktion.

	Material vor CO <sub>2</sub> -Extraktion	CO <sub>2</sub> -Extrakt nach CO <sub>2</sub> -Extraktion	Extraktionsgrad	Extrakt, handelsüblich (meist CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<i>Pfeffer</i>				
Piperin [%]	10.1	0.3	44.0	97.7
ether. Öl [%]	3.5	<0.1	12.7	81.1
Wasser [%]	9.3	6.2	7.0	0.2
Farbe des Extrakts		gelb		olivgrün
<i>Muskatnuß</i>				
ether. Öl [%]	7.4	<0.1	19.0	99.0
Hexan-Lösliches Wasser [%]	46.0	1.7	100	98.0
Farbe des Extrakts	4.9	4.4	1.6	gelblich weiß
				gelb-braun
<i>Chillies</i>				
Capsaicin [%]	0.86	0.03	4.9	97.0
Wasser [%]	3.2	1.8	1.3	4.7
Farbe des Extrakts		rot		rot

nem Chillie unter den Bedingungen des Falles 1 wurde ein rotes Öl erhalten, wobei der Extraktionsgrad, bezogen auf Capsaicin, 97 % betrug.

## 5. Die Trägerstoffgewinnung am Beispiel der Tabakbearbeitung mit überkritischem Kohlendioxid

Der größte Teil des heute erzeugten Tabaks wird zur Herstellung von Zigaretten verwendet. In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich der Trend zum leichten Tabak ständig verstärkt. Darunter wird vor allem ein Material verstanden, daß bei Verbrennung im Rauch relativ wenig Nicotin und Kondensat enthält. Solche Tabake mit guter Aromafülle und niedrigem Nicotingehalt stehen nicht in beliebiger Menge zur Verfügung. Wegen der gesundheitlichen Bedenken gegen das Nicotin hat man schon früher versucht, dem Tabak diese Komponente zu entziehen<sup>[46-51]</sup>. Der z. B. mit organischen Lösungsmitteln behandelte Tabak nimmt oft eine gummiartige Struktur an, so daß zur Vermeidung dieses für die weitere Verarbeitung sehr nachteiligen Effekts spezielle Verfahren vorgeschlagen wurden.

Inzwischen gilt das Interesse neben Nicotin auch anderen potentiellen Schadstoffen, wie sie z. B. in Rauchkondensaten auftreten können.

Die Bearbeitung von Rohtabak mit überkritischem CO<sub>2</sub> hat zunächst zum Ziel, den Nicotingehalt unter weitestgehender Schonung des Aromas auf die angestrebten Werte zu vermindern. Dabei ergibt sich als Nebeneffekt eine gewisse Expansion des Tabaks. Außerdem sind die Gewinnung eines Rohtabakaromas entsprechend den bei der Extraktabscheidung beschriebenen Verfahren oder eine Aromaübertragung von einem Tabak auf den anderen sowie auch die Imprägnierung einer neutralen Matrix mit dem Tabakaroma möglich.

### 5.1. Vorbereitung des Extraktionsgutes

Grundsätzlich kann Rohtabak in jeder Form eingesetzt werden; auch Blattrippen und Tabakstaub können bearbeitet werden. Außer einer Konditionierung (Feuchtung oder Trocknung) ist keine weitere Vorbereitung des Tabaks erforderlich. Die in der Tabakaufbereitung üblichen Zusatzstoffe wie Feuchthaltemittel, Saucen, Flavor, Bindemittel etc. werden erst nach Behandlung des Tabaks mit dem beschriebenen Verfahren zugefügt.

### 5.2. Ein- und mehrstufige Bearbeitung

Zur Extraktion von Nicotin ist die Gegenwart von Wasser erforderlich. Die normalerweise im Tabak enthaltene Feuchte von ca. 10–13 % führt bei der Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> entweder zu keiner oder zu nicht ausreichender Nicotinreduktion, dafür aber zur Aromaextraktion. Bereits hier ist aber festzustellen, daß sich Tabake verschiedener Provenienz sehr unterschiedlich verhalten (Abb. 9), was auch in allen anderen Verfahrensschritten gilt.

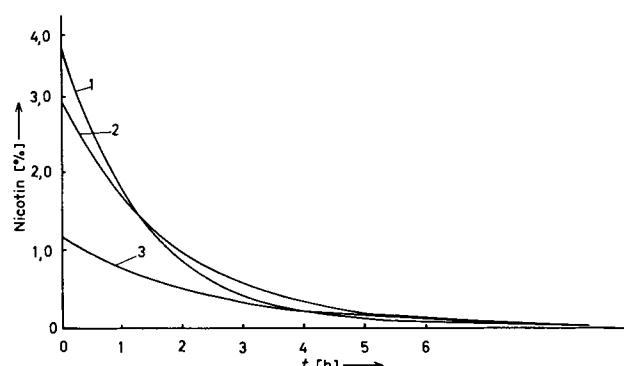


Abb. 9. Restnicotingeinhalt als Funktion der Bearbeitungszeit bei drei Tabaken verschiedener Provenienz: 1: Burley, 2: Virginia, 3: Orient.

Beim einstufigen Prozeß wird die Feuchte des Tabaks auf Werte bis 25 %, in Sonderfällen auch höher, angehoben und das Material von überkritischem Gas durchströmt. Die Drücke betragen bis ca. 300 bar, die Temperaturen liegen zwischen  $T_c$  des Gases und ca. 100 °C. Das dabei gelöste Nicotin wird durch Drucksenkung oder durch Temperaturänderung abgeschieden (siehe Abschnitt 2.2) oder durch Adsorption an geeignete Sorbentien gebunden<sup>[18]</sup>. Der Tabak kann nach Trocknung unmittelbar weiterverarbeitet werden. Ein mehrstufiger Prozeß<sup>[19]</sup> empfiehlt sich bei Tabaken, bei denen das einstufige Verfahren hinsichtlich des Aromas nicht zu befriedigenden Ergebnissen führt. Abbildung 10 zeigt das Blockschema eines Dreistufenprozesses als Ausschnitt einer laufenden Produktion.

Der obere Pfeil markiert die Übernahme einer vorher entnicotinierten Charge, der untere Pfeil die Abgabe der im dargestellten Ausschnitt produzierten, nicotinreduzierten Charge an den nächsten Zyklus. Zunächst wird dem frischen Material in der ersten Stufe Aroma entzogen. (Als Regel gilt, daß hierbei um so weniger Nicotin mitextrahiert wird, je trockener der Tabak ist.) Das Aroma könnte in gleicher Weise als Extrakt separiert werden, wie es bei der Hopfen- und Gewürzextraktion beschrieben wurde. Hier wird eine zuvor entnicotinierte Charge damit imprägniert, d. h. der aromaführende Gasstrom wird in die nicotinreduzierte Charge hinein entspannt. Der

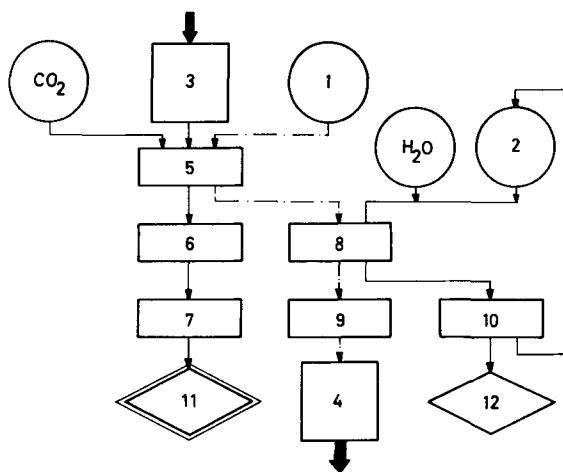


Abb. 10. Mehrstufige Extraktion von Nicotin aus Tabak mit überkritischem  $\text{CO}_2$ . 1: Tabak (Ausgangsmaterial), 2: Sorbents für Nicotin, 3: nicotinreduzierter Tabak aus vorhergehendem Zyklus, 4: im abgebildeten Prozeß erzeugter, nicotinreduzierter Tabak aus 1 für den Folgezyklus, 5: Aromaübertragung von 1 auf 3, 6: Aromaverteilung, 7: Konditionieren, 8: Nicotinentzug der (entaromatisierten) Charge aus 1 mit überkritischem  $\text{CO}_2$ , 9: Trocknung, 10: Regenerierung des Sorptionsmittels, 11: nicotinreduzierter, rearomatisierter Tabak (Fertigprodukt), 12: Nicotin (Nebenprodukt).

entaromatisierte Tabak wird für die zweite Stufe befeuchtet und das Nicotin dann durch isobaren und isothermen Kreislaufbetrieb entzogen. Hier werden bezüglich des Nicotins selektiv wirkende Sorbentien eingesetzt. Sie sind regenerierbar, und das Nicotin wird als Nebenprodukt gewonnen. Die dritte Stufe des Prozesses besteht in einer gleichmäßigen Verteilung des übertragenen Aromas in der Schüttung durch erneute Lösung und Wiederausfällung. Der rearomatisierte Tabak kann dann, gegebenenfalls nach einer Konditionierung, direkt weiterverarbeitet werden.

### 5.3. Qualitätsmerkmale des behandelten Tabaks

Bei Entnahme des bearbeiteten Tabaks aus dem Extraktionsbehälter beobachtet man durch das Austreten von Gasresten aus dem pflanzlichen Gewebe eine gewisse Expansion der Tabakfaser, die u. a. vom Feuchtegehalt, von der Temperatur und einigen anderen Parametern abhängig und in gewissen Grenzen beeinflußbar ist. Das Produkt ist äußerlich nicht

Tabelle 5. Ergebnisse der Rauchanalyse an Zigaretten aus unbehandeltem und nach dem Dreistufenverfahren behandeltem Tabak.

		unbehandelter Tabak	behandelter Tabak
Länge der Zigarette	[mm]	84.0	84.0
Länge des Filters	[mm]	20.0	20.0
Länge des Gesamtstummels	[mm]	28.0	28.0
Durchmesser	[mm]	8.03	8.06
Effektives Probengewicht	[mg]	1126	1070
Zigarettenpapier	[mg]	46	42
Filter und Umhüllung	[mg]	162	162
Verbrannte Tabakmenge	[mg]	803	758
Zugwiderstand Zigarette	[mmWS]	114	116
Zugwiderstand Filter	[mmWS]	64	64
Luftdurchlässigkeit des Zigarettenpapiers	[l/h]	99.6	100.0
Zigarettenfeuchte	[%]	12.4	12.5
Tabaknicotin	[%]	1.52	0.08
Zugzahl		9.9	8.5
Rauchnicotin	[mg]	1.08	0.06
Nicotin im Hauputrauch	[mg/g]	1.34	0.07

oder nur unwesentlich zu etwas helleren oder dunkleren Farbtönen verändert, was wiederum von der Provenienz und vom Behandlungsverfahren abhängt. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Rauchanalyse von Zigaretten aus unbehandeltem und nach dem Dreistufenverfahren behandelten Tabak. Die Nicotinverminderung im Tabak liegt bei 94.7 % und im Hauputrauch

Tabelle 6. Analytik Rohtabak in verschiedenen Bearbeitungsstufen,  $\text{CO}_2$ -Extraktion (Nicotingehalte in der Trockensubstanz).

	Tabak 1 [%]	Tabak 2 [%]
Ausgangsmaterial	2.47	1.05
nach Aromaentzug	2.33	1.00
nach Nicotinreduktion	0.09	0.04
nach Rearomatisierung	0.16	0.08

bei 94.8 %. In Tabelle 6 werden die Nicotingehalte in den Zwischenstufen des mehrstufigen Verfahrens bei zwei Tabaken verglichen.

Eingegangen am 16. Juni 1978 [A 234]

- [1] J. B. Hannay, J. Hogarth, Proc. Roy. Soc. (London) 29, 324 (1879).
- [2] D. L. Katz, F. Kurata, Ind. Eng. Chem. 32, 817 (1940).
- [3] E. Ingerson, Econ. Geol. 29, 454 (1934).
- [4] T. P. Zhuge, Petroleum (London) 23, 298 (1960).
- [5] N. Gangoli, G. Thodos, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 16, 208 (1977).
- [6] J. C. Whitehead, D. F. Williams, J. Inst. Fuel 48, 182 (1975).
- [7] K. Zosel, DDR-Pat. 41362 (1965), Studiengesellschaft Kohle.
- [8] S. Peter, G. Brunner, DOS 2340566 (1975).
- [9] S. Peter, G. Brunner, R. Riha, Chem.-Ing.-Tech. 49, 61 (1977).
- [10] G. H. Brunner, Dissertation, Universität Erlangen 1972.
- [11] R. Riha, Dissertation, Universität Erlangen 1976.
- [12] D. Bartmann, G. M. Schneider, Chem.-Ing.-Tech. 42, 702 (1970).
- [13] T. H. Gouw, R. E. Jentoft, E. J. Gallegos, 6. AIRAPT International High Pressure Conference, Boulder, Colorado, 25.–29. Juli 1977.
- [14] E. Klesper, W. Hartmann, siehe [13].
- [15] O. G. Vitzthum, P. Hubert, M. Barthels, US-Pat. 3827859 (1974), Hag AG.
- [16] E. Stahl, W. Schulz, Chem.-Ing.-Tech. 48, 773 (1976).
- [17] K. Zosel, DBP 2005293 (1974), Studiengesellschaft Kohle.
- [18] W. Roselius, O. G. Vitzthum, P. Hubert, DBP 2043537 (1975), Studiengesellschaft Kohle.
- [19] W. Roselius, O. G. Vitzthum, P. Hubert, DBP 2142205 (1976) (Br. Pat. 1357645 (1974)), Studiengesellschaft Kohle.
- [20] O. G. Vitzthum, P. Hubert, DBP 2127642 (1975) (Br. Pat. 1333362 (1973)), Studiengesellschaft Kohle.
- [21] W. Roselius, O. G. Vitzthum, P. Hubert, DBP 2127643 (1974) (Br. Pat. 1356750 (1974)), Studiengesellschaft Kohle.
- [22] O. G. Vitzthum, P. Hubert, W. Sirtl, DBP 2127618 (1973) (Br. Pat. 1388581 (1975)), Hag AG.
- [23] O. G. Vitzthum, P. Hubert, DBP 2127611 (1974) (Br. Pat. 1336511 (1973)), Studiengesellschaft Kohle.
- [24] O. G. Vitzthum, P. Hubert, DOS 2127596 (1972) (Br. Pat. 1356749 (1974)), Hag AG.
- [25] W. Roselius, O. G. Vitzthum, P. Hubert, DOS 2106133 (1972) (Br. Pat. 1336276 (1973)), Hag AG.
- [26] W. Roselius, O. G. Vitzthum, P. Hubert, DBP 2119678 (1975) (US-Pat. 3843824 (1974)), Studiengesellschaft Kohle.
- [27] P. F. M. Paul, W. S. Wise: The Principles of Gas Extraction. M & B Monographs, Mills & Boon Ltd., London 1971.
- [28] V. Pilz, Verfahrenstechnik 9, 280 (1975).
- [29] S. R. M. Ellis, Br. Chem. Eng. 16, 358 (1971).
- [30] E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 135 (1969).
- [31] G. M. Schneider, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 559 (1969).
- [32] G. A. M. Diepen, F. E. C. Scheffer, J. Am. Chem. Soc. 70, 4085 (1948).
- [33] K. H. Peter, R. Paas, G. M. Schneider, J. Chem. Thermodyn. 8, 731 (1976).
- [34] J. S. Rowlinson, M. J. Richardson, Adv. Chem. Phys. 2, 85 (1959).
- [35] G. M. Schneider, Chem.-Ing.-Tech. 42, 292 (1970).
- [36] K. Stephan, K. Schaber, noch unveröffentlicht.
- [37] L. N. Luganskaya, E. B. Krasnokutskaya, L. B. Jasinskaya, Coresta Inform. Bull. 3 (4461) (1967).
- [38] A. W. Pechow, J. Ponomarenko, J. Prokopchuk, SU-Pat. 167798.
- [39] D. R. J. Laws, N. A. Bath, J. A. Pickett, J. Inst. Brew. 83, 39 (1977).

- [40] A. F. Prokopchuk, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Pishch. Tekhnol. (3), 7 (1974).
- [41] J. Weder, noch unveröffentlicht.
- [42] L. Neumann, J. Wagner, Monatsschr. Brau. 27, 137 (1974).
- [43] V. S. Govindarajan, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 9 (2) (1977).
- [44] S. van Straten: Volatile Compounds in Food. Krips Repro BV, Meppel (Holland) 1973–1977, 3. u. 4. Edition.
- [45] U. J. Salzer, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 9, 345 (1977).
- [46] M. v. Bethmann, G. Lipp, H. Bayer, US-Pat. 3 396 735 (1968), Eresta-Warenhandels-Gesellschaft.
- [47] J. Staley, A. B. Clarke, DAS 1 192 087 (1965), Philip Morris.
- [48] C. A. Brochot, DOS 2 010 049 (1970), Service d'Exploitation Industrielle des Tabacs et des Allumettes.
- [49] J. Raban, R. Kopsch, DOS 1 931 810 (1971), Reemtsma.
- [50] S. O. Jones, J. G. Ashburn, G. M. Stewart, G. P. Moser, DOS 2 105 446 (1971), Reynolds Tobacco.
- [51] L. Egri, US-Pat. 3 821 960, Tamag Basel A.G.

## Physikalisch-chemische Grundlagen der Extraktion mit überkritischen Gasen<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerhard M. Schneider<sup>[\*]</sup>

Im vorliegenden Aufsatz werden physikalisch-chemische Eigenschaften fluider Mischungen besprochen, die für die Fluidextraktion und die Fluidchromatographie (Chromatographie mit überkritischen Gasen, SFC) von Bedeutung sind. Als Diskussionsgrundlage dienen wichtige Typen der Phasendiagramme; dabei wird auch das Auftreten fester Phasen in einfachen Fällen berücksichtigt. Spezielle Beispiele betreffen fluide Mischungen einer leichtflüchtigen Komponente I (z. B. CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) mit einer beträchtlich schweren flüchtigen Komponente II (z. B. Squalan), bei denen I und II sehr verschiedene Molekülgöße, Molekulgestalt und/oder Polarität aufweisen. Die teilweise recht komplizierten Diagrammtypen lassen sich rechnerisch erfassen. – Die Bedeutung der hochverdichteten fluiden Mischungen reicht weit über die hier diskutierten Gebiete der Wissenschaft und Technik hinaus.

### 1. Einleitung

Wie schon in den übrigen Beiträgen zum Symposium „Extraktion mit überkritischen Gasen“ gezeigt, haben Fluidextraktion und Fluidchromatographie bereits interessante und wichtige Anwendungen gefunden. Im vorliegenden Aufsatz sollen einige physikalisch-chemische Eigenschaften fluider Mischungen diskutiert werden, die von Bedeutung für diese beiden neuen Trennverfahren sind; dabei werden Phasengleichgewichte und Transporterscheinungen im Vordergrund stehen.

### 2. Phasengleichgewichte fluider Mischsysteme

Fluide Mischungen können sehr verschiedene und komplexe Typen des Phasenverhaltens zeigen. Die historische Entwicklung und der momentane Stand der Erkenntnisse auf diesem Gebiet sind in mehreren Büchern<sup>[1–3]</sup> und Übersichtsaufsätzen<sup>[4–7]</sup> mit zahlreichen Literaturzitaten festgehalten. Im folgenden werden im wesentlichen nur neuere Publikationen angegeben; ältere Arbeiten sind in ihnen zitiert.

Die folgende Diskussion der phasentheoretischen Hintergründe soll vom lange bekannten Phasendiagramm des Kohlendioxids als dem wichtigsten Extraktionsmittel in der Fluid-

extraktion ausgehen; die Verhältnisse sind sowohl hier als auch bei den anschließend behandelten fluiden Mischungen charakteristisch für die Verhältnisse bei der Verwendung anderer überkritischer Gase, z. B. Ethan, Ethylen und N<sub>2</sub>O.

#### 2.1. Zustandsdiagramm des reinen Kohlendioxids

Abbildung 1 zeigt das  $p(T)$ -Zustandsdiagramm des Kohlendioxids; hier und im folgenden bedeutet s eine feste, l eine flüssige und g eine gasförmige Phase. Die Kurven, auf denen zwei Phasen im Gleichgewicht stehen, sind gestrichelt gezeichnet. Die Dampfdruckkurve lg beginnt am Tripelpunkt Tr

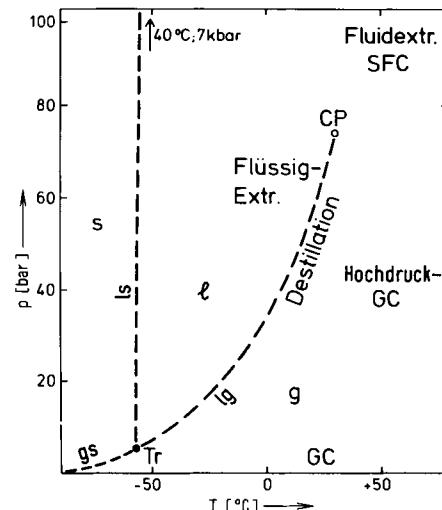


Abb. 1.  $p(T)$ -Zustandsdiagramm des reinen Kohlendioxids [g = gasförmig, l = flüssig, s = fest; CP = kritischer Punkt (hier lg), Tr = Tripelpunkt (hier gis)].

[\*] Prof. Dr. G. M. Schneider  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität  
D-4630 Bochum 1, FRG

[\*\*] Nach einem Vortrag beim Symposium „Extraktion mit überkritischen Gasen“, am 6. Juni 1978 in Essen. – Bei der 6<sup>th</sup> AIRAPT International High Pressure Conference, 25.–29. Juli 1977, Boulder, Colorado (USA), waren dem Thema „Fluid Phase Equilibria and Separation Processes at High Pressure“ drei Sitzungen gewidmet.