

# **Gewinnung pflanzlicher Inhaltsstoffe, wie Farb- und Gerbstoffe sowie ätherische Öle**

Dipl. Gerberei-Ing. (FH) Michael Conrad

9. Internationaler Fachkongress für Nachwachsende Rohstoffe am 16. und 17. Juni 2003 in Magdeburg

## **1 Einleitung**

Zur Gewinnung von pflanzlichen (und tierischen) Inhaltsstoffen werden Extraktionsverfahren in großem Umfang von der chemischen und pharmazeutischen Großindustrie angewandt. Hingewiesen sein hier nur auf die Extraktion von Ölsaaten mit organischen Lösungsmitteln, die Gewinnung von Rohzucker aus Rübenschnitzeln mit Wasser und von Phytopharmaka mit Alkoholen bzw. Alkohol-Wasser-Gemischen.

Eine besondere Form ist die Extraktion wasserunlöslicher Stoffe mit Wasserdampf. Das Prinzip besteht darin, dass viele Stoffe, deren Siedepunkte beträchtlich höher liegen können als der des Wassers, von eingblasenem Wasserdampf in dem Ausmaß ihres Dampfdruckes bei dessen Temperatur verflüchtigt und dann zusammen mit dem sie begleitendem Wasserdampf in einem angeschlossenen Kühlsystem wieder kondensiert werden (Wasserdampfdestillation). Die chemische Großindustrie macht hiervon als Reinigungsverfahren außerordentlich häufig Gebrauch. Besonders bekannt geworden ist die Wasserdampfdestillation aber als Verfahren zur Gewinnung ätherischer Öle, wo sie in großem Umfang, z. B. zur Produktion von Pfefferminz- oder Latschenkieferöl, angewandt wird.

Trotz der vielfältigen großtechnischen Anwendungen besteht für ganze Stoffgruppen, wie z. B. den pflanzlichen Farbstoffen oder auch pharmazeutischen Wirkstoffen bzw. Nahrungsmittelzusatzstoffen pflanzlichen Ursprungs noch erheblicher Forschungsbedarf. Bei den ätherischen Ölen ist es erforderlich, mehr als bisher in kleintechnischem Maßstab zu untersuchen, in welchem Maß Sorte/Herkunft, Erntezeitpunkt und Lagerdauer auf den Gehalt und die Zusammensetzung der einzelnen Komponenten haben.

Ziel der Untersuchungen ist es, spezifische Anforderungen der abnehmenden Hand problemlos erfüllen zu können und so Marktanteile zurückzugewinnen.

## **2 Material und Methoden**

Die Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (TLL) führt Untersuchungen seit Beginn des Jahres 2000 durch. Dazu stehen ein Feststoffextraktions- und eine Wasserdampfdestillationsanlage zur Verfügung. Beide Anlagen sind im Handel erhältlich. Die Feststoffextraktionsanlage wird von der QVF GmbH vertrieben. Die besteht im Wesentlichen aus 3 Exraktoren von je 15 l Volumen. Diese können einzeln, parallel oder in Reihe betrieben werden. Zur Produktbetrachtung und Prozessüberwachung sind sie aus Glas gefertigt.

Die Wasserdampfdestillationsanlage ist eine Entwicklung der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (Herr Prof. Dr. Bomme, Herr Dr. Rinder) und wird von der Fa. HerbaTec in verschiedenen Größen angeboten. Die in der TLL installierte Anlage hat ein

Füllvermögen von ca. 1,5 kg Frischmasse. Durch ein exakt austariertes Verhältnis zwischen Querschnitt und Füllhöhe beträgt die Destillationsdauer günstigstenfalls nur 20 Minuten (bisherige Anlagen ca. 3 h).

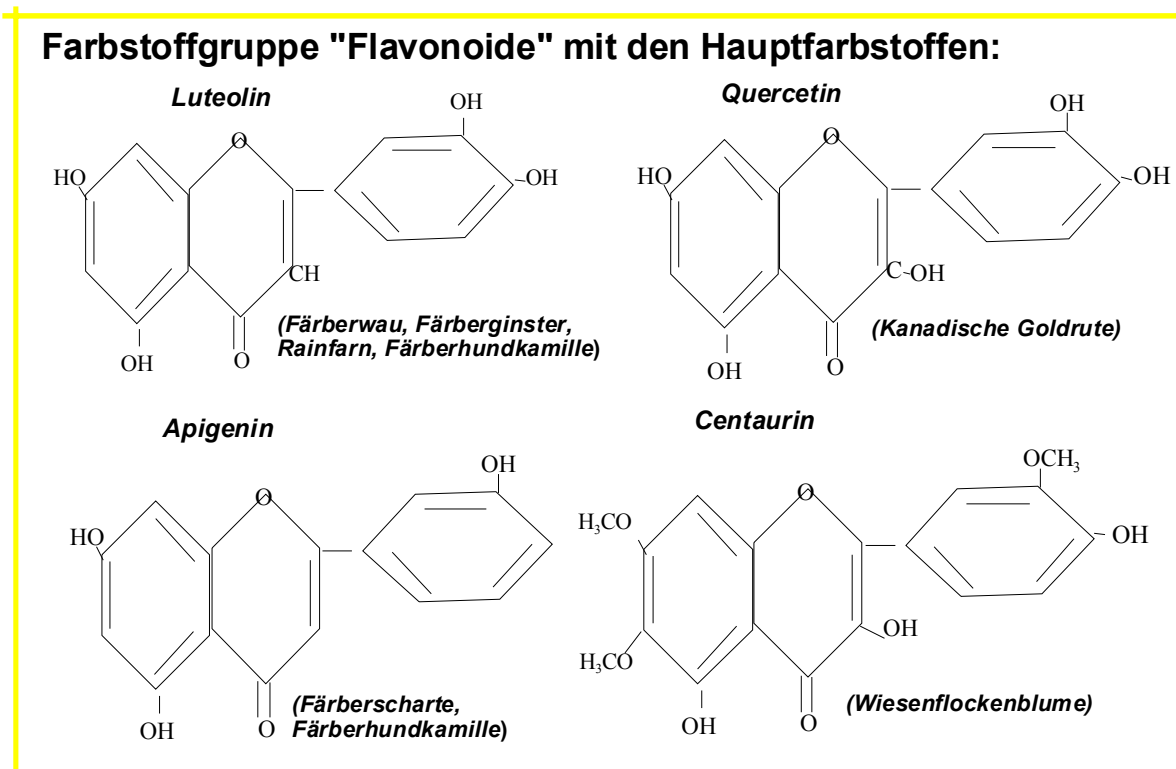
Für die Feststoffextraktion von Farbstoffen wurde ausschließlich getrocknetes Pflanzenmaterial verschiedener Färbepflanzen eingesetzt, zur Gewinnung ätherischer Öle kam z. T. auch erntefrisches Material zur Einsatz.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Feststoffextraktion

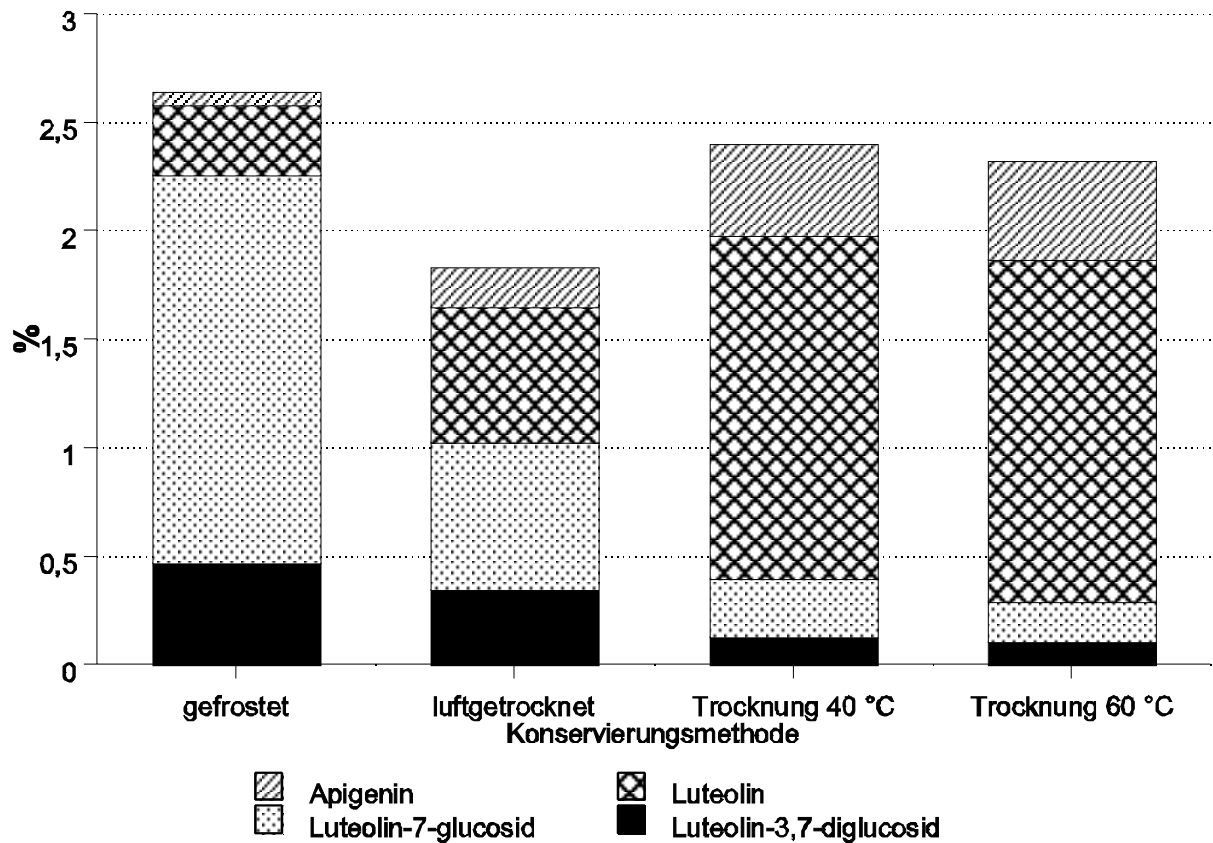
Ermittelt wurden die günstigsten Extraktionsbedingungen für die Farbstoffe mehrerer gelbfärbender Pflanzenarten sowie für die rote Farbe aus Krappwurzeln. Krapp ist die einzige europäische Pflanze, die für die Gewinnung von rotfärbenden Substanzen in Betracht kommt.

Gelbfärbende Pflanzen enthalten in wechselnden Mengen Flavon- und Flavonolderivate unterschiedlicher Konstitution als färbende Bestandteile (Abb. 1.).



**Abbildung 1:** Hauptfarbstoffe der Stoffgruppe „Flavonoide“

In der Pflanze liegen die Farbstoffe nicht in freier Form vor, sondern als Glykoside. Beim Trocknen werden diese teilweise in das Aglykon und Zucker gespalten, wie aus Abbildung 2 am Beispiel von *Reseda luteola* ersichtlich ist.



**Abbildung 2:** Einfluss der Konservierungsmethode auf Gesamtfarbstoffgehalt und –zusammensetzung bei *Reseda luteola*

Die Aglykone sind im Gegensatz zu ihren Glykosiden nur begrenzt wasserlöslich und nur in mehreren Extraktionsschritten aus dem pflanzlichen Material herauszulösen. Es musste deshalb nach anderen Lösungsmitteln gesucht werden. WÄHLING (1999) definierte die nachfolgend genannten Kriterien der Lösungsmittelauswahl:

- hohe Selektivität
- große Kapazität für den aufzunehmenden Wirkstoff
- keine oder nur geringe Giftigkeit
- schlechte Brennbarkeit
- niedriger Preis
- ökologische Unbedenklichkeit
- unbegrenzte Mischbarkeit mit Wasser.

Reine organische Lösungsmittel besitzen ein hervorragendes Lösungsvermögen, erfüllen aber verschiedene der o. g. Anforderungen nicht, indem sie gleichzeitig das Chlorophyll, Lipide, Carotine, etc. mitextrahieren, was wiederum den Färbeprozess negativ beeinflussen kann. Außerdem sind sie brennbar und z. T. ökologisch nicht unbedenklich.

Für die Extraktion der Farbstoffe kamen deshalb nur Wasser/Äthanol- bzw. Wasser/Isopropanolgemische in Frage. Die Ergebnisse von 5 üblichen Gelbfarbstoffpflanzen enthält Tabelle 1.

**Tabelle 1:** Farbstoffgehalt von Flüssigextrakten aus unterschiedlichen Gelbfarbstoffpflanzen in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel

Lösungsmittel	Anteil (%)	Farbstoffgehalt UV-VIS Gesamt <sup>1)</sup> (µg/ml)				
		Färberhunds- kamille	Färber- wau	Rainfarn	Färber- scharte	Goldrute ,Goldkind‘
Wasser	100	396,0	356,4	85,40	71,22	133,84
Wasser/Isopropanol	85/15	496,0	428,8	153,48	712,80	2496,00
Wasser/Isopropanol	70/30	520,0	1090,0	187,36	2251,20	2632,00
Wasser/Isopropanol	50/50	<b>1040,8</b>	1130,0	218,72	67,9	<b>2900,00</b>
Wasser/Äthanol	85/15	641,4	356,4	184,32	764,00	1595,20
Wasser/Äthanol	70/30	676,4	912,4	204,00	1994,40	2583,20
Wasser/Äthanol	50/50	371,6	<b>2870,0</b>	<b>229,36</b>	<b>2843,00</b>	2632,00

1) Summe der Peakflächen in der HPLC

Es ist ersichtlich, dass bei allen Pflanzenarten durch reines Wasser die geringsten Farbstoffmengen extrahiert werden und steigende Alkoholanteile zu steigenden Farbstoffgehalten im Extrakt führen. Aus den Werten ist deutlich zu erkennen, dass nicht jeder Farbstoff bzw. jedes Farbstoffgemisch mit dem selben Extraktionsmittel bzw. Extraktionsmittelgemisch gleich gut extrahierbar ist.

Während sich bei Färberhunds-kamille und Goldrute ein Extraktionsmittelgemisch aus 50 % Wasser und 50 % Isopropanol als positiv herausgestellt hat, ist bei der Extraktion von Reseda, Rainfarn und Färberscharte ein Gemisch aus 50 % Wasser und 50 % Ethanol effektiver.

Nicht so günstig sind bisher die Ergebnisse beim Krapp. Die Wirkstoffe der Krappwurzel sind Di- und Trihydroxyglycoside des Anthachinons. Das wichtigste Glykosid ist die Ruberythrinsäure, deren Aglykon das Alizarin (1,2-Dihydroxyanthrachinon). Nur ein Wasser/Isopropanolgemisch von 50:50 löst merkbare Mengen Ruberythrinsäure aus der Wurzel (Tab. 2).

**Tabelle 2:** Farbstoffgehalt von Flüssigextrakten aus Krapp Färberpflanzen in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel

Lösungsmittel	Anteil (%)	Farbstoffgehalt	
		Ruberythrinsäure (µg/ml)	Alizarin (µg/ml)
Wasser	100	< 1 ppm	< 1 ppm
Wasser/Isopropanol	85/15	< 1 ppm	< 1 ppm
Wasser/Isopropanol	70/30	0,10	< 1 ppm
Wasser/Isopropanol	50/50	<b>154,65 mg/g TS</b>	< 1 ppm
Wasser/Äthanol	85/15	0,56	< 1 ppm
Wasser/Äthanol	70/30	0,22	< 1 ppm
Wasser/Äthanol	50/50	1,02	0,07

Da teilweise jedoch ein gutes Färbeverhalten der Krappextrakte zu verzeichnen war, ist anzunehmen, dass möglicherweise andere Farbstoffe des Krapps, wie Purpurin oder Pseudopurpurin, in verstärktem Maße extrahiert wurden.

Versuche zur Optimierung der Farbstoffextraktion aus Krapp sind begonnen worden. Untersucht wird dabei der Einfluss des Zerkleinerungsgrades, der Extraktionsdauer und der Vorbehandlung des Pflanzenmaterials auf die Farbstoffausbeute im Extrakt. Weiterhin wird nach günstigeren Lösungsmittelkombinationen gesucht. Ähnliche Untersuchungen werden auch weiterhin bei den gelbfärbenden Pflanzenarten durchgeführt.

### **3.2 Wasserdampfextraktion zur Gewinnung ätherischer Öle**

Ätherische Öle werden weltweit im Umfang von 60.000 t mit einem Wert von ca. 600 Mio EURO erzeugt. Deutschland ist fast ausschließlich Importland. Kosmetik- und Arzneimittelhersteller wären aber bereit, auf einheimische Ware zurückzugreifen, wenn der Preis nicht höher als der Weltmarktpreis ist und die Qualität der Ware ihren Anforderungen entspricht. Von der TLL ist deshalb im Jahr 2000 begonnen worden, wichtige Pflanzenarten, die ätherische Öle als Hauptwirkprinzip enthalten, feldmäßig anzubauen und aus ihnen den Wirkstoff durch Wasserdampfdestillation zu gewinnen. Ziel der Arbeiten ist es, abschätzen zu können, ob und bei welchen Pflanzenarten sich ein Anbau für die Landwirtschaft lohnt.

Für die Wasserdampfextraktion wird dabei eine neuartige, von der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft entwickelte mobile Anlage eingesetzt. Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus einem Zylinder (Extraktionsblase), in der das Extraktionsgut von unten von dem Dampfstrom aus einem separaten Dampferzeuger durchströmt wird. Der Vorteil der Anlage ist, dass durch ein exakt austariertes Verhältnis von Füllhöhe und Blasendurchmesser eine schnelle und damit schonende Extraktion der ätherischen Öle möglich ist. So beträgt die Extraktionsdauer bei den meisten Blattdrogen  $\leq 30$  min., während bei den bisherigen Anlagen meist  $\geq 3$  h benötigt werden. Durch die kurze Destillationszeit sind die ätherischen Öle in weitaus geringerem Maße hohen Temperaturen ausgesetzt und Zersetzungen bzw. Umsetzungen bestimmter Komponenten können dadurch minimiert werden. Günstig auf den Preis der Endprodukte wirkt sich auch der geringe Wasser- und Energiebedarf aus.

In Tabelle 3 sind Ergebnisse der Extraktion von 2 Sorten des Moldawischen Drachenkopfs aufgeführt. Die Extraktion wurde zum einen mit dem erntefrischen Material durchgeführt und zum anderen mit bei 40 °C getrocknetem Erntegut. Die Destillationsdauer betrug 30 min.

Es zeigt sich, dass die höchsten Ausbeuten an ätherischem Öl bei beiden Sorten zum Erntetermin „Blühende“ erzielt werden. Ein 2. Aufwuchs, der nur nach einem sehr frühen 1. Schnitt zu erreichen ist, kann dessen Mindererträge nicht kompensieren. Durch die Trocknung tritt immer ein beträchtlicher Verlust an ätherischem Öl auf.

**Tabelle 3:** Einfluss der Reifestufe auf Ertrag, Gehalt und Ertrag an ätherischem Öl zweier Sorten von Moldawischem Drachenkopf, Dornburg 2002

Stadium	Ernte-termin	Ertrag (dt TM/ha)	TS (%)	Blatt:Stängel-Verhältnis	Blattertrag (dt TM/ha)	Methode	Äth. Öl (ml/100g TM)	Ertrag äth. Öl (l/ha)
<b>Sorte ‚Arat‘</b>								
Blühbeginn	17.05.	19,8	18,7	1 : 0,65	11,5	frisch	0,76	14,8
						getrocknet	0,52	10,4
Vollblüte	24.07.	41,7	19,0	1 : 0,80	22,5	frisch	0,59	24,6
						getrocknet	0,37	15,8
Blühende	02.08.	42,0	20,2	1 : 0,90	22,0	frisch	0,99	41,5
						getrocknet	0,61	25,2
2. Aufwuchs		15,0	19,6	1 : 0,45	5,3	frisch	0,76	11,6
						getrocknet	0,53	8,1
<b>Sorte ‚Aratora‘</b>								
Blühbeginn	17.05.	19,6	18,5	1 : 0,67	11,4	frisch	0,74	14,5
						getrocknet	0,55	10,2
Vollblüte	24.07.	31,8	18,5	1 : 0,71	18,1	frisch	0,69	21,9
						getrocknet	0,47	15,7
Blühende	02.08.	35,6	19,9	1 : 0,45	24,3	frisch	0,84	29,8
						getrocknet	0,68	24,1
2. Aufwuchs		8,9	18,0	1 : 0,42	1,7	frisch	0,89	7,9
						getrocknet	0,62	5,6
GD <sup>158</sup>		4,3	0,4		2,83	frisch	0,47	3,82
						getrocknet	0,48	2,65

Dass die Extraktion nach der kurzen Extraktionsdauer durchaus vollständig war, lässt sich aus Tabelle 4 ableiten, in der die nach DAB-Methode ermittelten Werte mit den in der Wasserdampfextraktionsanlage erzielten Werten verglichen sind.

**Tabelle 4:** Vergleich der im Labor im getrockneten Blatt bestimmten Gehalte an ätherischem Öl mit den in der Wasserdampfdestillation erzielten Ausbeuten bei Moldawischem Drachenkopf VS Dornburg 2002

Sorte	Stadium	Methode	Äth. Öl (Laborbestimmung)		Äth. Öl (Wasserdampfdestillation)		
			(ml/100gTM)	(l/ha, berechnet)	im Blatt (ml/100g TM berechnet)	in der Ganzpflanze (ml/100gTM)	(l/ha, berechnet)
Arat	Blühbeginn	frisch	-	-	1,25	0,76	14,8
		trocken	0,74	8,5	0,86	0,52	10,4
Aratora	Blühbeginn	frisch	-	-	1,24	0,74	14,5
		trocken	0,75	8,6	0,92	0,55	10,2
Arat	Vollblüte	frisch	-	-	1,06	0,59	24,6
		trocken	0,57	12,8	0,67	0,37	15,8
Aratora	Vollblüte	frisch	-	-	1,18	0,69	21,9
		trocken	0,62	11,2	0,80	0,47	15,7
Arat	Blühende	frisch	-	-	1,88	0,99	41,5
		trocken	0,69	15,2	1,16	0,61	25,2
Aratora	Blühende	frisch	--	-	1,22	0,84	29,8
		trocken	0,80	19,4	0,99	0,68	24,6

Ähnliche Ergebnisse, wie sie hier für Moldawischen Drachenkopf beschrieben sind, konnten auch bei Pfefferminze, Thymian, Anis, Dill, Fenchel, Salbei, Echter Kamille, Kümmel und Koriander erzielt werden. Dabei zeigte sich, dass bei manchen Blattdrogen bereits eine Extraktionsdauer von 20 min. für eine maximale Ausbeute ausreicht, dagegen Körnerdrogen im Allgemeinen länger als 30 min. extrahiert werden müssen.

#### **4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen**

Mit den am Standort Dornburg der TLL installierten kleintechnischen Feststoff- und Wasserdampfextraktionsanlagen sollen zum einen Wege aufgezeigt werden, wie sich bisher noch nicht näher untersuchte Pflanzeninhaltsstoffe, wie pflanzliche Farbstoffe oder Gerbstoffe, effektiv und weitgehend quantitativ aus dem Rohmaterial extrahieren lassen. Zum anderen sollen die Grundlagen für eine Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse in einen größeren Maßstab geschaffen werden.

Anhand der praxisnahen Untersuchungen ist es außerdem möglich, eine wesentlich genauere Kalkulation der Kosten eines Endproduktes vorzunehmen als das aufgrund rein analytischer Untersuchungen möglich ist. Insbesondere bei den ätherischen Ölen, für die der Markt weitgehend gesättigt ist, spielt der Preis eine entscheidende Rolle. Hier muss eventuell mit der Kombination der verschiedenen Extraktionsverfahren durch eine Mehrfachnutzung bestimmter Pflanzenarten eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit angestrebt werden. So soll z. B. aus Zitronenmelisse, Thymian und Salbei zunächst das ätherische Öl gewonnen werden, um danach in der Feststoffextraktion aus den Reststoffen die Rosmarinsäure, ein wichtiges Antioxidans für die Kosmetik und Lebensmittelindustrie, zu extrahieren.

Die beiden vorgestellten Typen der Extraktionsanlagen eignen sich sehr gut für die Installation im Landwirtschaftsbetrieb selbst. Es ist nur eine Produktionsstätte mit Wasser- und Starkstromanschluss erforderlich. Durch die Errichtung der Anlage in unmittelbarer Nähe zur pflanzlichen Produktion ist es beispielsweise möglich, während der Vegetationszeit ätherische Öle aus erntefrischem Material zu gewinnen und Trocknungskosten, die nach Praxisangaben 30 bis 50 % der Gesamtkosten im Produktionsverfahren ausmachen, zu sparen. Die Qualität des ätherischen Öls bei Destillation des frischen Materials unterscheidet sich nicht von der des aus getrockneten Pflanzen gewonnenen.