Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 78 (1987)

Heft: 3-4

Artikel: Produzione HPE di Oleoresina da "Rosmarinus officinalis L." = Production of oil resin from "Rosmarinus officinalis L." by high pressure extraction

Autor: Tateo, F. / Fellin, M.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982989

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **78**, 325–335 (1987)
Ricevuto 27 luglio 1987. Accettato 12 agosto 1987

Produzione HPE di Oleoresina da «Rosmarinus officinalis L.»

Production of Oil Resin from «Rosmarinus officinalis L.» by High Pressure Extraction

F. Tateo e *M. Fellin*
Cattedra di Aromatizzazione dei Prodotti Alimentari,
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche,
Università degli Studi di Milano, Milano

Introduzione

Le tecnologie di estrazione oggi adottate per la produzione di oleoresine ed estratti consentono in genere di ottenere derivati di buona qualità. Operando secondo buone tecniche industriali si ottengono oleoresine in cui i residui dei solventi utilizzati sono contenuti quantitativamente entro i limiti proposti dal Consiglio CEE.

Per i vegetali caratterizzati da frazioni aromatiche particolarmente degradabili l'estrazione con solvente conduce a oleoresine caratterizzate da limitata tipicità e assenza di alcune particolari note caratteristiche. Per tali ragioni spesso si preferisce usare gli oli essenziali in luogo delle oleoresine: cannella, finocchio, basilico, salvia e rosmarino sono, per quanto ora detto, materie prime da cui non si ottengono, per estrazione con solvente, oleoresine di buona qualità.

In un lavoro sul tema «Utility and limits of HPE technology for the production of officinal herbs derivatives for industrial use» (1) sono stati pubblicati i risultati di alcune esperienze di produzione di oleoresine da caffè, ginepro, sedano e rosmarino, ottenute impiegando la tecnologia HPE con CO_2 supercritica. In tale lavoro sono già stati presentati alcuni dati atti a dimostrare le differenze analitiche e organolettiche che competono a oleoresine ottenute sia per HPE che per processo al solvente.

In un successivo lavoro sono state riproposte le condizioni ottimali HPE per la produzione di oleoresine di rosmarino con l'impiego di CO_2 supercritica (2).

Nella presente nota si espongono i risultati di una migliore caratterizzazione dell'oleoresina di rosmarino prodotta con CO_2 supercritica. Alcuni risultati analitici consentono infatti di dimostrare che nella produzione di oleoresina con CO_2 supercritica da rosmarino, almeno dal punto di vista della qualità del pro-

dotto ottenuto, la tecnologia HPE offre vantaggi sostanziali rispetto ai processi tradizionali al solvente.

Parte sperimentale

Attrezzature e metodi

Le esperienze HPE sono state condotte con l'impiego di un estrattore «lab» Nova Swiss (Nova Werke AG, Effretikon/CH).

Le analisi gascromatografiche sono state eseguite con la seguente attrezzatura:
Gascromatografo: HRGC 5160 serie Mega Carlo Erba Strumentazione
Automatic head space sampler «HS 250» Carlo Erba Strumentazione
Integratore: Chromatopac CR3A Shimadzu

Le condizioni operative adottate per l'analisi HRGC ed HRGC-HS sono le seguenti:
Colonna: capill. OV 1 in vetro
(1 = 25 m; i. d. = 0,3 mm; film = 0,4–0,45 μm)
T. Colonna: 50 °C isoterma per 10 min
incr. 3 °C/min da 50 °C a 220 °C
220 °C isoterma per 25 min
T. iniettore: 280 °C
Rivelatore: FID 40
T. rivelatore: 280 °C
Splittaggio: 1:10

Le determinazioni headspace (HS) sono state condotte rispettando i seguenti parametri di utilizzo del campionatore:
T. condiz. campioni: 80 °C
Tempo condizionamento: 60 min
T. siringa HS: 90 °C
Vol. HS iniettato: 2 ml

Le determinazioni per spettrometria di massa sono state eseguite con:
GC-MS: Hewlett Packard MSD 5970 B
Colonna: capill. OV 1 in silice fusa
(1 = 30 m; i. d. 0,32 mm; film 0,4–0,45 μm)
Temperatura colonna: incr. di 30 °C/min da 80 °C a 120 °C
incr. di 3 °C/min da 120 °C a 250 °C
Temp. iniettore: 250 °C
Temp. trasfer line: 250 °C
Tempo splitless: 2 min
Split ratio: 60:1

Risultati

Sono state eseguite inizialmente alcune determinazioni gascromatografiche dirette ad ottenere i tracciati di confronto GC fra l'olio essenziale estratto con metodo tradizionale della distillazione in corrente di vapore e l'estratto HPE. Una serie di esperienze preliminari aveva consentito di definire le condizioni di estrazione più adeguate per produrre una oleoresina ben definita nelle caratteristiche di tipicità. Adottando i parametri da noi riscontrati come ottimali con l'impiego della CO_2 supercritica (300 atm/35 °C/60 min) si è ottenuta una oleoresina su cui sono state eseguite determinazioni gascromatografiche per iniezione diretta (ID) e per HS che hanno consentito interessanti confronti con i corrispondenti tracciati dell'olio essenziale estratto per distillazione in corrente di vapore. In figura 1 compaiono i tracciati ottenuti per ID dell'olio essenziale estratto per distillazione in corrente di vapore e per HS delle foglie fresche di rosmarino. Appare evidente, dal confronto con la figura 2 che contiene i tracciati corrispondenti all'estratto ottenuto con CO_2 supercritica e dalla valutazione dei dati riportati nella tabella 1 che:

- L'estratto ottenuto con CO_2 supercritica ha un contenuto in terpeni non ossigenati sensibilmente minore di quello che compete all'olio essenziale (11,4% contro 29,6% rispettivamente).
- Il valore del rapporto «terpeni ossigenati/terpeni non ossigenati» definito come «GD» (grado di deterpenazione) (3) risulta per l'estratto ottenuto con CO_2

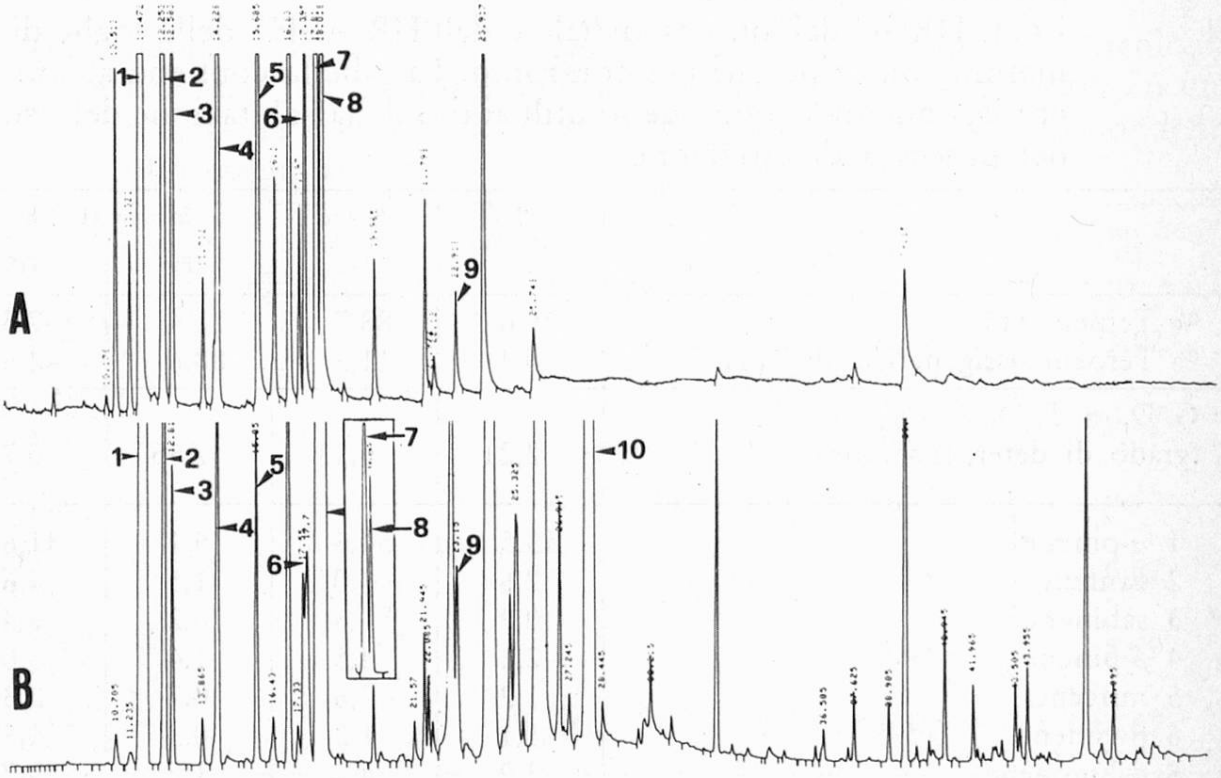

Fig. 1. Tracciati HRGC-HS del rosmarino foglie (A) ed HRGC dell'olio essenziale di rosmarino (B)

1 = α-pinene 3 = sabinene 5 = mircene 7 = 1,8-cineolo 9 = linalolo
2 = canfene 4 = β-pinene 6 = p-cimene 8 = d-limonene 10 = α-terpineolo

supercritica sensibilmente maggiore (7,5) rispetto al valore che compete all'olio essenziale (2,2).

- Il valore di GD dedotto dai grafici HS appare circa 20 volte minore di quello dedotto dai grafici ottenuti per iniezione diretta (ID) e ciò in accordo con quanto già fatto rilevare in un lavoro precedente sul significato dei gascromatogrammi HS nella caratterizzazione di derivati da oli essenziali (3).
- Il contenuto in alcuni componenti ossigenati (1,8-cineolo, α-terpineolo, linalolo) presi come indici di differenziazione per i prodotti a confronto appare decisamente maggiore nell'estratto ottenuto con CO_2 supercritica.

Nella tabella 2 compaiono inoltre i valori dei rapporti fra tre terpeni ossigenati quali 1,8-cineolo, linalolo e α-terpineolo, e due terpeni non ossigenati fra i più rappresentati (α-pinene e limonene). L'esame dei dati porta a confermare che l'operazione di estrazione con CO_2 supercritica consente nello stesso tempo una significativa riduzione del contenuto in terpeni non ossigenati. I valori di R, calcolati per iniezione diretta, sono infatti tutti sensibilmente superiori nel caso dell'estratto prodotto con CO_2.

Tabella 1. Analisi gascromatografica eseguita per iniezione diretta (ID) e con la tecnica dello spazio di testa (HS) su estratto di «Rosmarinus officinalis» prodotto con tecnologia HPE (CO_2) in condizioni così definite: 300 atm/35 °C/60 min
I dati HRGC dell'olio essenziale e dell'HRGC-HS delle foglie di rosmarino sono riportati per confronto. La tabella contiene alcuni dati corrispondenti a componenti utili ai fini della valutazione dei risultati del processo di estrazione

	Olio essenziale ID	Foglie fresche HS	Estrato H. P. E. (CO_2) ID	HS
% Terpeni (T)	29,6	88,7	11,4	57,5
% Terpeni ossigenati e altri (T. O.)	70,4	11,3	88,6	42,5
G. D. = T. O./T (grado di deterpenazione)	2,21	0,13	7,55	0,72
1 α-pinene	13,5	54,6	5,1	31,6
2 canfene	2,6	8,0	1,5	7,6
3 sabinene	0,9	1,6	0,2	0,4
4 β-pinene	2,1	4,5	1,4	5,0
5 mircene	1,2	2,6	0,7	2,3
6 p-cimene	1,1	1,2	0,3	0,9
8 d-limonene	3,9	4,7	1,5	3,7
7 1,8-cineolo (eucaliptolo)	10,7	8,1	15,4	26,5
9 linalolo	0,9	1,6	1,3	0,8
10 α-terpineolo	9,3	n.v.	28,0	1,1

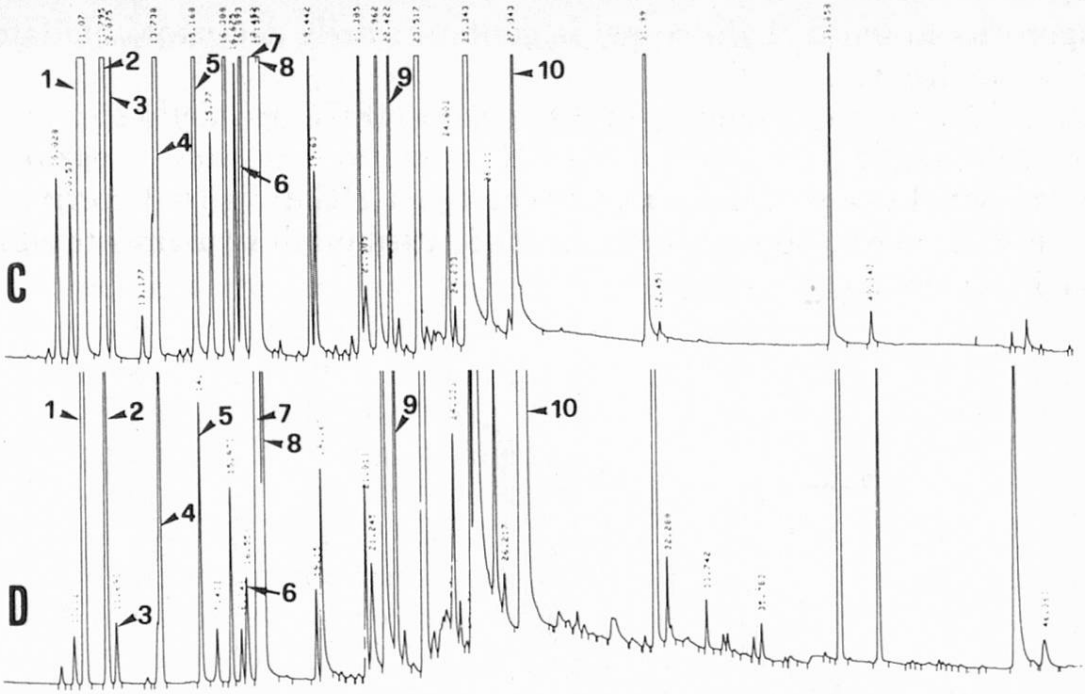

Fig. 2. Tracciati HRGC-HS (C) ed HRGC (D) dell'estratto ottenuto per HPE con CO_2 supercritica (300 atm/35 °C/60 min) da Rosmarinus officinalis

1 = α-pinene 3 = sabinene 5 = mircene 7 = 1,8-cineolo 9 = linalolo
2 = canfene 4 = β-pinene 6 = p-cimene 8 = d-limonene 10 = α-terpineolo

Tabella 2. Rapporto fra contenuto % di alcuni terpeni ossigenati (1,8-cineolo, linalolo, α-terpineolo) e contenuto % di α-pinene e limonene in una oleoresina HPE ottenuta con CO_2 supercritica e nel corrispondente olio essenziale

R	Olio essenziale (ID)	Estratto CO_2 ID
1,8-cineolo / α-pinene	0,79	3,02
1,8-cineolo / limonene	2,74	10,27
linalolo / α-pinene	0,07	0,25
linalolo / limonene	0,23	0,87
α-terpineolo / α-pinene	0,69	5,49
α-terpineolo / limonene	2,38	18,67

Pur non costituendo oggetto della nota la caratterizzazione analitica dei componenti presenti nei tracciati in quanto in varie note sperimentali sono riportati dati di composizione degli oli di rosmarino (4,5) si è voluta tuttavia adottare una

certa rigorosità in senso analitico per la conferma delle deduzioni ora fatte sulla base delle analisi GC.

La figura 3 contiene a confronto il tracciato HRGC-HS dello spazio di testa prodotto dalle foglie di rosmarino e il TIC ottenuto dallo stesso spazio di testa per GC-HS-MS. I due picchi più rappresentati nel TIC di figura 3 corrispondono ai due spettri di massa riportati nella figura 5, attribuibili sicuramente ad α-pinene ed 1,8-cineolo (eucaliptolo).

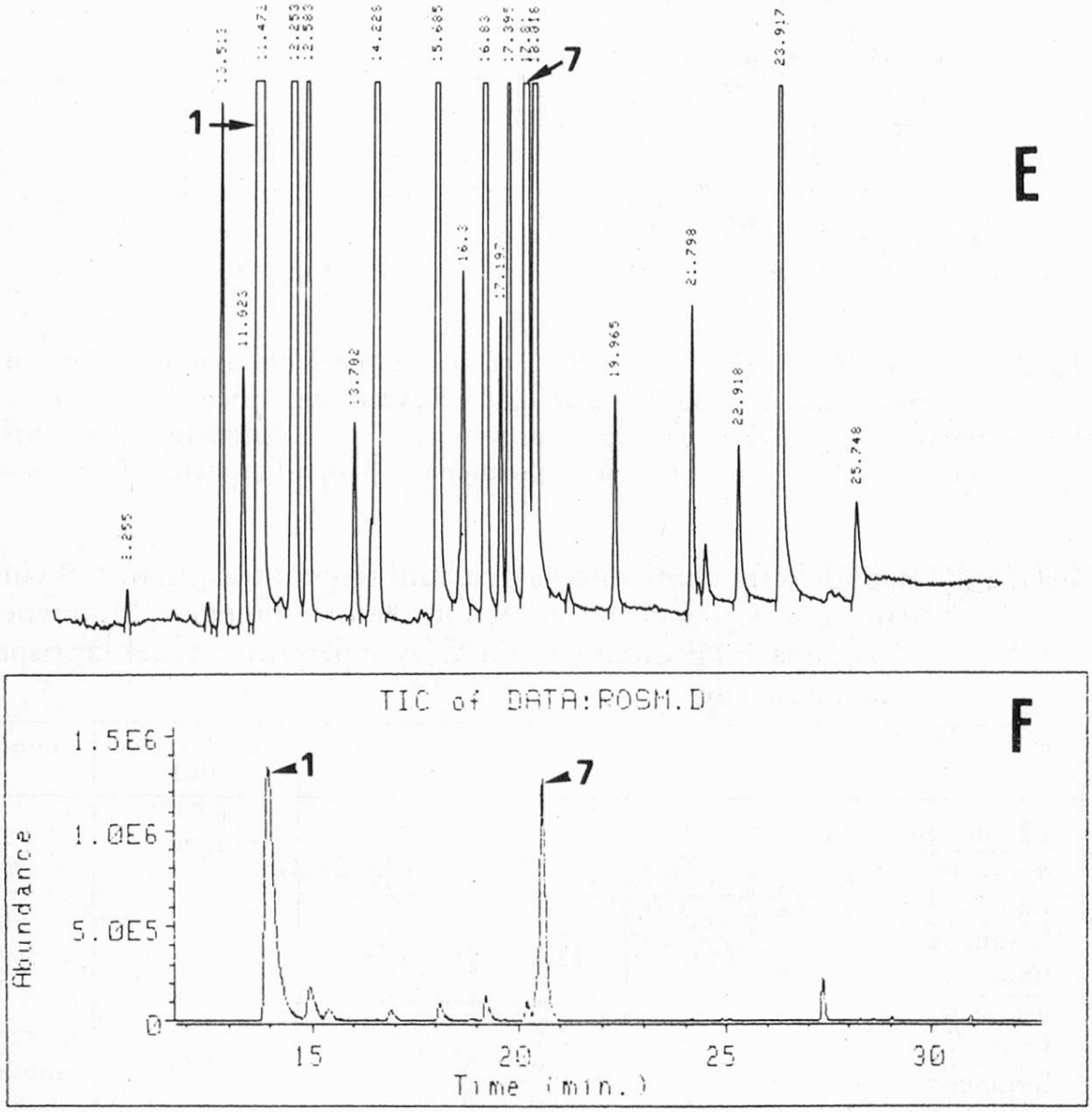

Fig. 3. Tracciato HRGC-HS (E) da foglie di rosmarino (condizionamento a 80 °C) e corrispondente TIC-MS
1 = α-pinene
7 = 1,8-cineolo

L'esatta identificazione dei picchi dell'α-pinene e dell'1,8-cineolo consente di confermare le deduzioni già fatte a partire dai dati della tabella 1: α-pinene e

1,8-cineolo sono rappresentati in quantità percentualmente importante e quindi tale da influire in modo significativo sul valore del grado di deterpenazione.

Quanto alle differenze rilevate fra i dati ID ed HS è opportuno fare alcune considerazioni.

Il valore HS corrispondente all'1,8-cineolo nell'olio essenziale (8,1%) risulta inferiore a quello che compete all'olio essenziale analizzato per ID (10,7%): ciò perchè evidentemente i terpeni presenti deprimono la volatilità dei terpeni ossigenati e quindi anche dell'1,8-cineolo. Nell'estratto HPE, la cui reale composizione si desume dall'esame in ID, l'1,8-cineolo raggiunge il 15,4%. Nel corrispondente esame HS, per il ridotto contenuto in terpeni non ossigenati, il valore dell'1,8-cineolo raggiunge addirittura il 26,5%.

La figura 4 mette a confronto i due TIC ottenuti per analisi dello spazio di testa dell'estratto HPE e dell'estratto prodotto al solvente (cloruro di metilene). Appare evidente che nell'estratto ottenuto con CO_2 supercritica i picchi percentualmente più rappresentati sono quelli eluiti a partire dal 1,8-cineolo in poi, mentre nell'estratto ottenuto con cloruro di metilene (come nell'olio essenziale prodotto per distillazione) predominano i terpeni non ossigenati e in particolare l'α-pinene.

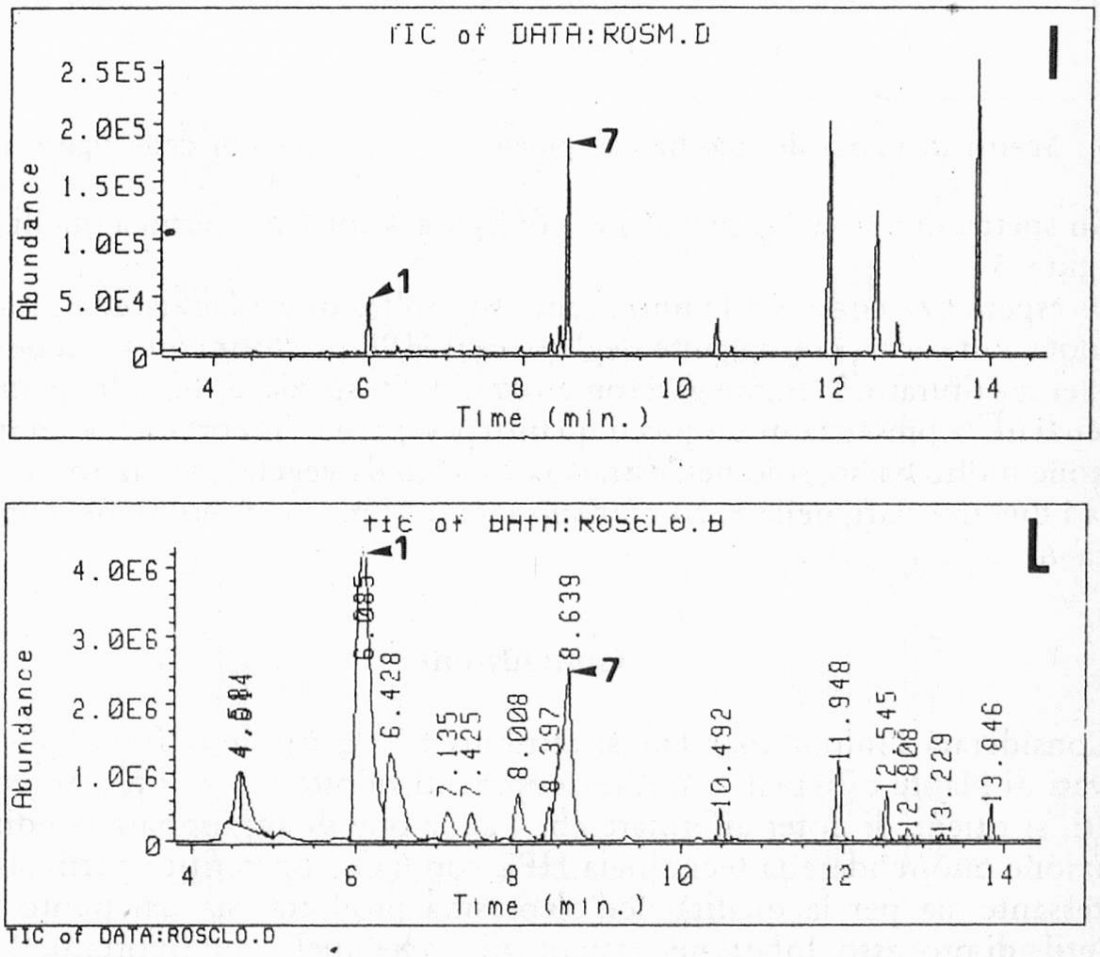

Fig. 4. Confronto fra i TIC ottenuti dagli estratti di Rosmarinus officinalis con CO_2 supercritica (I) e con cloruro di metilene (L)
1 = α-pinene 7 = 1,8-cineolo

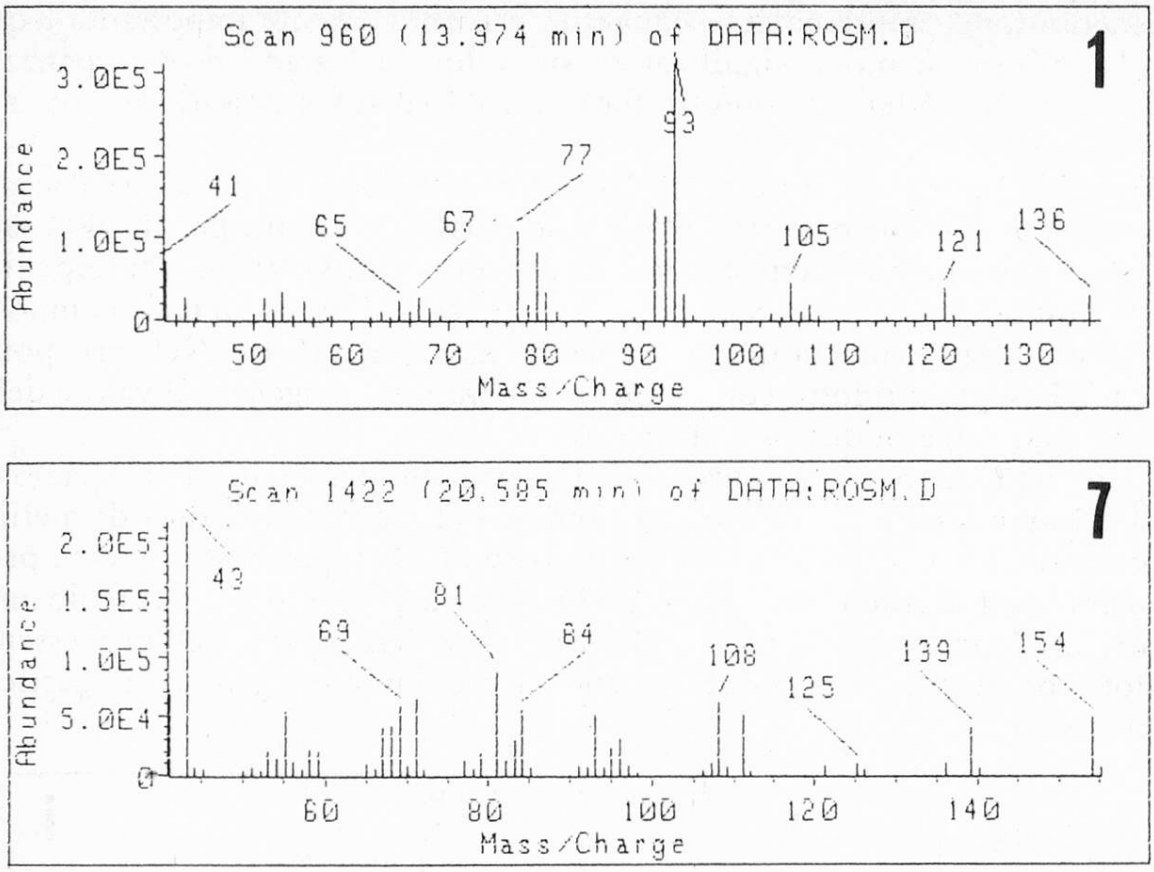

Fig. 5. Spettri di massa dei picchi 1 (α-pinene) e 7 (1,8-cineolo) delle figure 1, 2, 3, 5

Gli spettri di massa dei picchi 1 e 7 di figura 4 corrispondono a quelli già visti in figura 3.

Le esperienze condotte hanno permesso inoltre di evidenziare la presenza di una nota «off» erbacea-pungente negli estratti HPE prodotti con vegetale preventivamente triturato. L'esame gascromatografico in spazio di testa ha permesso di evidenziare la presenza di un picco quantitativamente importante, a tempo di ritenzione molto basso, solo nell'estratto prodotto da vegetale triturato. Il confronto fra i due tracciati, nella zona corrispondente al picco in questione, compare in figura 6.

Conclusioni

Considerata l'importanza che si attribuisce in generale, a fini applicativi, ai derivati di piante officinali e spezie contenenti ridotto tasso di terpeni non ossigenati, si ritiene di poter affermare che l'adozione di appropriate condizioni di estrazione può rendere la tecnologia HPE con CO_2 supercritica particolarmente interessante sia per la qualità dell'oleoresina prodotta, sia dal punto di vista dell'utile di processo. Infatti nel caso in cui, come quello qui riportato, l'estrazione con CO_2 supercritica conduce ad una buona deterpenazione, il processo HPE risulta utile anche dal punto di vista economico. Ciò in quanto il processo di deterpenazione risulta conseguente, senza aggravio di costi, al processo di estrazio-

ne. Il processo HPE costituisce inoltre, nel caso del «Rosmarinus officinalis» tecnologia utile per il trattamento preventivo del materiale vegetale destinato alla successiva produzione di estratto antiossidante (6).

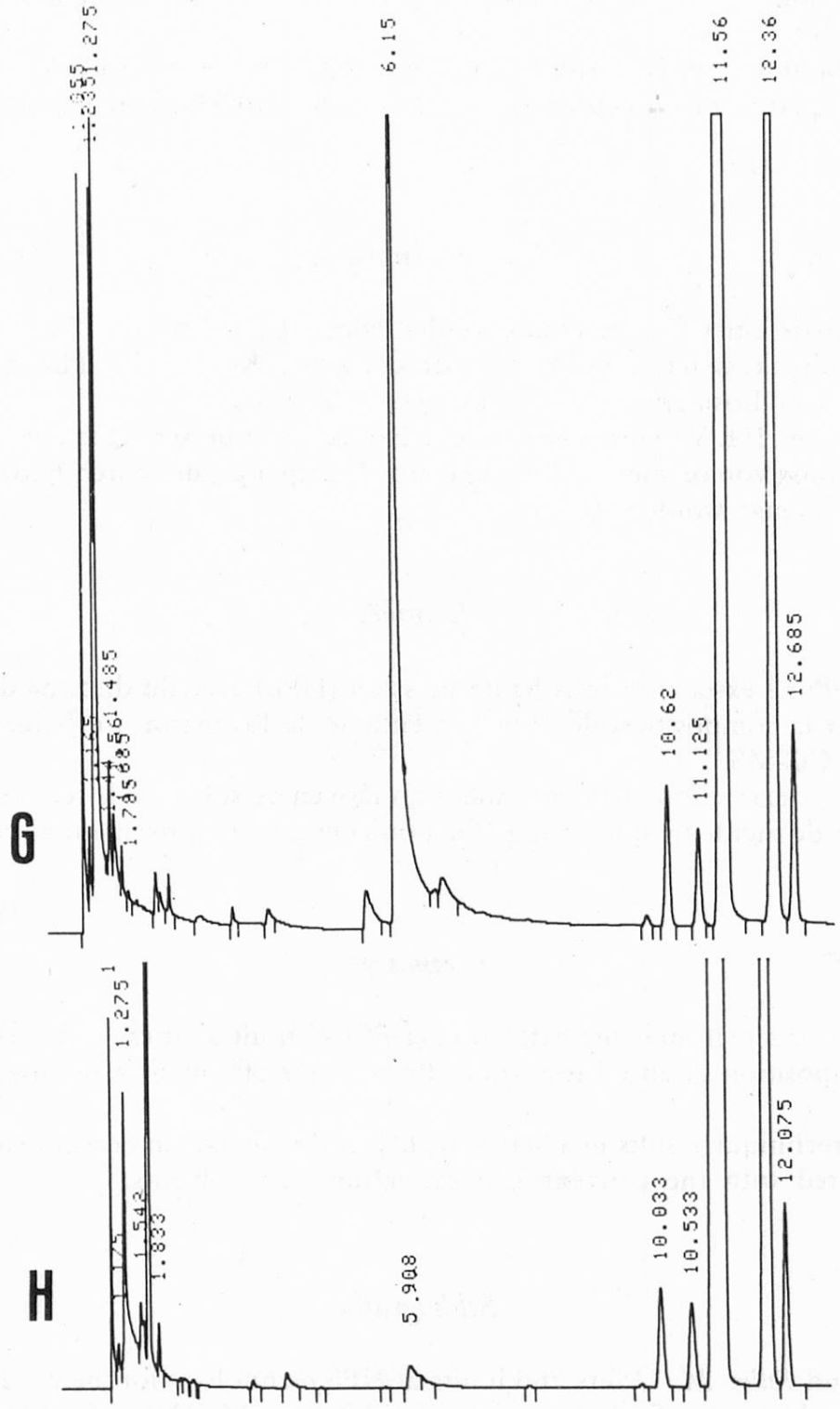

Fig. 6. Confronto fra i tratti iniziali dei grafici HRGC-HS di due estratti HPE (CO_2 supercritica) prodotti da foglie preventivamente triturate (G) e con foglie integre (H). Nel tracciato G compare un picco ben rappresentato (2,8%) a R. T. = 6,15 presente solo in tracce nel corrispondente grafico H

Riassunto

Vengono esposti i risultati di una ricerca mirata ad evidenziare i vantaggi della high pressure extraction (HPE) con CO_2 supercritica per la produzione di oleoresina da «Rosmarinus officinalis».

L'estratto ottenuto per HPE risulta preferibile a quello prodotto per estrazione con solvente sia per qualità organolettica sia perché risulta arricchito in terpeni ossigenati.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse einer Untersuchung werden vorgelegt, welche zum Ziel hatte, die Vorteile der Hochdruckextraktion (HPE) mit ultrakritischem Kohlendioxid bei der Produktion des Ölharzes von Rosmarinus officinalis hervorzuheben.

Der nach dem HPE-Verfahren gewonnene Extrakt weist bessere Qualitätsmerkmale und eine Anreicherung von oxidierten Terpenen auf als derjenige, der durch Extraktion mit Lösungsmitteln erzeugt worden ist.

Résumé

Les effets d'une extraction sous haute pression (HPE) avec du dioxyde de carbone supercritique sur la composition de l'huile essentielle de Rosmarinus officinalis ont été recherchés par GC-MS.

Comparée à l'extraction conventionnelle au moyen de solvants, la technique HPE produit une huile de meilleure qualité organoleptique et un enrichissement en terpènes polaires.

*Summary**

The effects of a high pressure extraction (HPE) with ultracritical carbondioxide on the chemical composition of an oil resin from Rosmarinus officinalis were investigated using GC-MS.

The HPE-technique results in a better quality of the oil and an enrichment of polar terpenes compared with the conventional extraction with solvents.

Bibliografia

1. *Tateo, F.* and *Fellin, M.:* Utility and limits of HPE technology for the production of officinal herbs derivatives for industrial use. In: Martens, M., Dalen, G. A. and Russwurm, H., Jr. (ed.), Flavour science and technology. John Wiley & Sons, Chichester, New York 1987.

* Research work supported by CNR, Italy. Special grant IPRA – sub project 3. Paper n. 1518.

2. *Tateo, F.* e *Fellin, M.:* Tecnologia HPE: valutazioni delle prospettive di adozione nel settore degli estratti aromatizzanti. In: Atti del Simposio su Nuove frontiere della tecnologia alimentare: Le Mild Technologies, Roma, 26-27/11 1986. Monografia n. 16 – Progetto finalizzato: IPRA (Incremento Produttività Risorse Agricole).
3. *Tateo, F.* e *Cunial, P.:* Valutazione del significato dei gascromatogrammi HS per la caratterizzazione delle solubili aromatizzanti da olio essenziale di limone. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **77**, 316–326 (1986).
4. *Iked, M. R., Stanley, L. W., Vannier, H. S.* and *Spitler, M. E.:* The monoterpene hydrocarbon composition of some essential oils. J. Food Sci. **27**, 455–458 (1962).
5. *Rhyu, Y. H.:* Gaschromatografic characterization of oregano and other selected spices of the labiate family. J. Food Sci. **44**, 1973–1978 (1979).
6. *Santamaria, L., Tateo, F., Bianchi, A.* and *Bianchi, L.:* Rosmarinus officinalis extract as antioxidant mutagenesis by 8-methoxypsoralen (8-MOP) and benzo(a)pyrene(BP) in Salmonella typhimurium. Med. Biol. Environm. Bull. European Inst. Ecology and Cancer (INEC) **15**, 95–101 (1987).

Prof. F. Tateo
M. Fellin
Cattedra di Aromatizzazione dei
Prodotti Alimentari
Dipartimento di Scienze e Tecnologie
Alimentari e Microbiologiche
Università degli Studi di Milano
Via G. Celoria, 2
I-20133 Milano