

Az előkezelési mód hatása a vadkömény illóolaj kinyerésére és minőségére

The Effect of Pretreating Methods on Quantity and Quality of the Wild Caraway Essential Oil

Influența metodelor de pretratare asupra gradului de extracție și a compoziției uleiurilor volatile de chimion sălbatic

ANDRÁS Csaba Dezső, SALAMON Rozália Veronika,
BARABÁS Imola, SZÉP AI. Sándor

Sapientia EMTE-Kolozsvár, Műszaki és Társadalomtudományi Kar,
Élelmiszer-tudományi Tanszék
Csíkszereda, Szabadság tér 1., andrascsa@sapientia.siculorum.ro

ABSTRACT

*The caraway (*Carum carvi* L.) samples were collected from a little meadow situated in Harghita Mountain (Csíkmadaras, Hargitafürdő) where a relatively small area was covered by a group of rich populations of wild cumin. The harvested plants are dried by four methods namely: the seeds were dried (a) statically and (b) in laboratory convection dryer; the whole collected plant parts were dried (c) static outdoors in sunshine and (d) in a warm indoor place in darkness. The hand-picked seeds were separated from debris by sieving and elutriation. The essential oil was obtained with electrically heated Clevenger-type laboratory steam distillation equipment both with and without microwave pretreatment. The variation of the obtained essential oil volume in time was measured and the final yield was determined. For comparison, supercritical fluid extraction of the caraway essential oil with carbon dioxide in a laboratory scale SFT 100 supercritical extractor was made. Each sample was analyzed by gas-chromatography. The investigation shows that the essential oil yield is around 7 mL/100 g, less in the case of green plant (6 mL/100 g) and higher in case the mature plant (8,3 mL/100 g).*

ÖSSZEFOGLALÓ

*A vadkömény (*Carum carvi* L.) mintákat a Hargita hegység (Csíkmadaras, Hargitafürdő) havasi kaszálójáról gyűjtöttük, ahol aránylag kis területen csoportos vadkömény populációk gazdagon borítják a rétet. A begyűjtött növényt több módszerrel szárítottuk: (a) leszemelve, statikusan, (b) laboratóriumi konvekciós szárítóban, (c) kényeibe kötve meleg helyen és szabad térben, illetve (d) sötét zárt helyiségben. A kézzel leszedett szemeket szitálással és szélfúvással tisztítottuk. Az illóolaj kivonást laboratóriumi, elektromosan fűtött vízgőzdesztillációs térfogatmérésre alkalmas gyűjtővel ellátott, Clevenger-készülékkel végeztük mikrohullámú előkezeléssel vagy anélkül, mérve az illóolaj térfogatának időbeli változását. Összehasonlításként elvégeztük a szupercritikus fluid extrakciót is (szén-dioxid) egy SFT 100 laboratóriumi berendezésben. Ezután gázkromatográfiásan meghatároztuk a minták illóolaj-összetételét. A vizsgált vadkömény mintáink illóolajtartalma 7 mL/100 g átlagérték körül ingadozott, kevesebb a zöld (6 mL/100g) és több az érett kömény esetében (8,3 mL/100 g).*

Kulcsszavak: vadkömény, illóolajkinyerés, szárítási módszerek, illóolajösszetétel.

BEVEZETÉS

A kömény (*Carum carvi* L.) vadon termő és termesztett formában is közismert fűszernövény, valamint élelmiszeripari aroma- és gyógyszeripari alapanyag¹. A magyar konyha főleg három területen alkalmazza, egyedüli vagy keverék formában, a húskészítmények, péksütemények és szeszes italok aromaanyagaként¹⁻⁴. A gyógyászatban is elterjedt illóolaj hatóanyagainak következtében. Kivonatát emésztés-serkentőként és görcsoldóként⁵ alkalmazzák, antiszeptikus hatású (pld. az *Escherichia coli* és *Staphylococcus aureus* ellen kiváló⁶), szabadgyök-fogó képessége négyszer jobb, mint a C vitaminnak⁷, csökkenti a vércukorszintet⁸, asztmaellenes hatású⁹, tejtermelést serkentő hatása is bizonyított¹⁰, valamint egyes megfigyelések szerint a spontán abortuszt is gátolja¹¹. A kömény-extraktumok és főleg azon belül egyes komponensek alkalmasak a növényvédelemben

és terméktárolásban. A d-karvon burgonya-csírázás gátlására¹², az illóolaj gyökérgolyva növekedésének gátlására alkalmas¹³. Rovarölő hatása is bizonyított, az illóolaja mind a talajban lévő, mind a raktári rovarokkal szemben alkalmazható⁴. Az illóolaj-tartalom változó értéket mutat a vad, illetve a termesztett éves vagy két-éves konyhakömény esetében. Termesztett köménynél az egyéves termés illóolaj-tartalma 2,5 % körüli⁴, a kétéves esetén eléri, sőt túlhaladja a 7%-ot¹⁻³. A vadkömény esetén az illóolaj-tartalom 6,5-7,5 mL/100 g szárazanyag mennyiség körüli³.

Az illóolaj-tartalmat és az összetevők arányát befolyásoló tényezők: a talaj jellege és megmunkálása, az éves csapadék és tápanyagpótlás mennyiség, a nemesítés, érési, betakarítási, szárítási és kinyerési technológiák⁴. Ami a vadkömény illóolaj hozamát és összetételét illeti, a legfontosabb tényezők közé tartoznak az élőhely, a betakarítás időszaka, a szárítási technológia és természetesen a kinyerési módszer³. Jelen kutatás célja főleg a betakarítást követő változók hatásának vizsgálata mind a kinyerésre, mind az illóolaj-összetételére vonatkoztatva.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A vadkömény mintákat a Hargita hegység kaszálóiról gyűjtöttük. Az első mintákat Csíkmadaras havasi kaszálójáról gyűjtöttük, a Madaras patak melletti rétről, ahol aránylag kis területen csoportos vadkömény populációk gazdagon borítják a tisztást. A begyűjtést 2012. július hónap elején és augusztus hónap közepén végeztük. A másik termőhely Hargitafürdő, ahol a begyűjtést 2013. július hónap közepén (2013.07.16) és végén (2013.07.28) végeztük. A szárastól begyűjtött növényt először osztályoztuk, különválasztva a zöld és az érett hajtásokat, majd szárítottuk. Ezt négy módszerrel végeztük el:

- szárán, nyílt térben,
- szárán hűs, napfénymentes térben,
- leszemelve szabad laboratóriumi körülményeken,
- laboratóriumi konvekciós szárítóban.

Az illóolaj kivonást háromféleképpen végeztük el:

a). laboratóriumi 1,5 mL gyűjtőtérfogatú, 0,01 mL beosztású Clevenger-gyűjtővel ellátott, elektromosan fűtött, 125 W teljesítményű vízgőzdesztillációs készülékkel, ahol minden próba 10 g szárított, őrölt vagy őröletlen 200 mL desztillált vízben szuszpendált mintát tartalmazott,

b). ugyanarra az elektromosan fűtött Clevenger-vízgőzdesztillációs készülékre csatlakoztattuk a mintát tartalmazó lombikot. Előzetesen a lombikban lévő 10 g, 200 mL desztillált vízben szuszpendált őrölt mintákat mikrohullámú készülékben (módosított Hynari Microwave S 110) reflux alatt 5, 15 és 30 percig kezeltük.

c). szuperkritikus széndioxid extrakciós berendezésben (Supercritical Fluid Technology SFT 100 System), ahol a 10 mL hasznos térfogatú cső-extraktorban ($t=40\text{ °C}$, $p=100\text{ atm}$) nyomású szén-dioxiddal dolgoztunk, szakaszos üzemben. A mintavételt a 42 °C hőmérsékletre felfűtött izotermikus szelep nyitásával végeztük, a kondenzált illóolajat mintagyűjtőbe fogva fel. A gázkromatográfiás elemzésig minden mintát csavarmentes alufóliával borított szilikongumi tömítésű zárt fiolában tároltunk $+4\text{ °C}$ -on. A gázkromatográfiás (GC-FID) körülmények: *készülék*: Varian CP-3380; *kolonna*: $100\times 0,25\text{ mm}$ kvarc-kapilláris, CP-Sil 88 (FAME) állófázissal; *detektor*: FID, 270 °C ; *Injektor*: 270 °C ; *vivőgáz*: H_2 , $p=235\text{ kPa}$; *hőmérséklet-program*: 50 °C , 1 percig, 5 °C/perc gradiens 210 °C-ra ; *injektált oldat térfogata*: $1\text{ }\mu\text{L}$ hígított oldat (1/16).

A vadkömény minták mellett elvégeztük a kereskedelembe forgalmazott őrölt és őröletlen termesztett köményekkel is az extrakciót. Ugyanakkor extrakciós kísérleteket végeztünk a Retsch Grindomix GM 200 laboratóriumi malomban őrölt szárított köményszárral is.

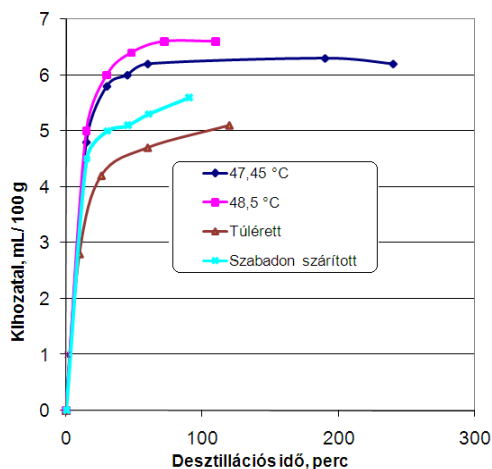
EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

Az eredmény kiértékelésében az előkezelés (szárítás, őrlés, mikrohullámú előkezelés) hatását vizsgáltuk az illóolaj kinyerésre és összetételre. A kinyerés meghatározására a Clevenger-feltét mérőskáláját alkalmaztuk, a mérési adatokat mL illóolaj/100 g köménymagra vonatkoztatva fejeztük ki.

A kinyerés változása a kezelési körülmények függvényében

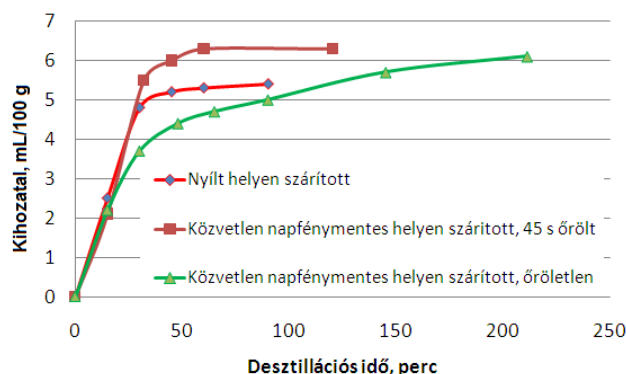
Az illóolaj kinyerést elemezve az tapasztalható, hogy a szárítási módszer – kévében, napos illetve napfénymentes vagy laboratóriumi körülmények között, illetve leszemelve, majd szárítva szabad illetve kényszeráramlásos laboratóriumi szárítóban – fontos tényező. Az 1. és 2. ábrán látható, hogy a legtöbb illóolaj a konvekciós illetve a közvetlen napfénymentes térben szárított magokból nyerhető ki, míg a legkevesebb a száron túlérett magokból. A napfényes helyen szárított, kévébe kötött növény illóolaj kinyerése alacsonyabb, mint a konvekciósan gyors-szárított mintáké, legalacsonyabb illóolaj tartalma a túlérett mintáknak volt. A 3.

és 4. ábrán feltüntetett görbék az őrlési idő befolyását tükrözik. Jól látható, hogy az őrületlen magvakból lassabban nyerhető ki az illóolaj, míg az őrlési idő csoportosítja a görbéket a gyorsabb kinyerési zónába. Megfigyelhető, hogy az érett kömény esetén az illóolaj kinyerés nagyobb, mint a zöld köménynél, illetve az, hogy a jól szárított, érett kömény illóolaj kinyerése 15 s időtartamú őrlésnél bizonyult a legjobbnak.



1. ábra

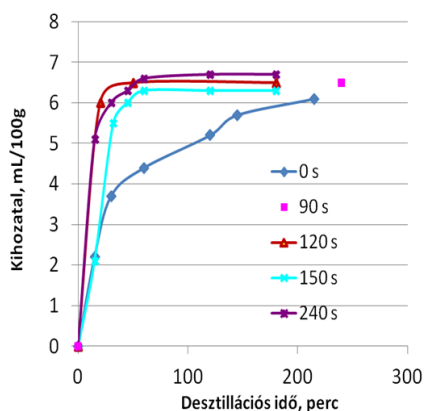
A desztillációs kinyerés időbeli változása a szárítási körülmények függvényében (Csikmadaras, 2012 termés, 30 s őrlés)



2. ábra

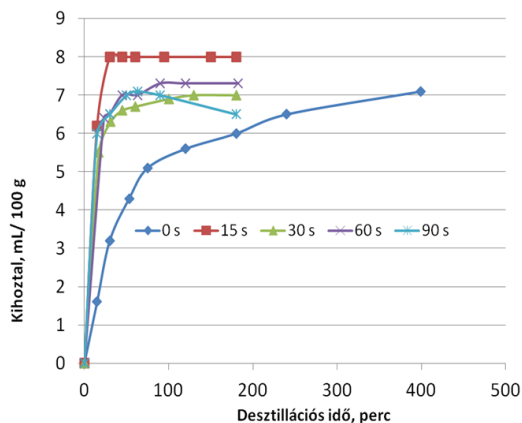
A Hargita fürdői vadkömény kinyerése a szárítási módszerek függvényében (2013 termés)

Jól látható, hogy az őrületlen kömény desztillációs görbe alakja nem különbözik az érési periódustól, ha a kinyerésben eltérést is mutat.



3. ábra

Zölden szedett, sötét helyen szárított köménymag illóolaj kinyerése az őrlési idő függvényében (Csikmadaras, 2012 termés)

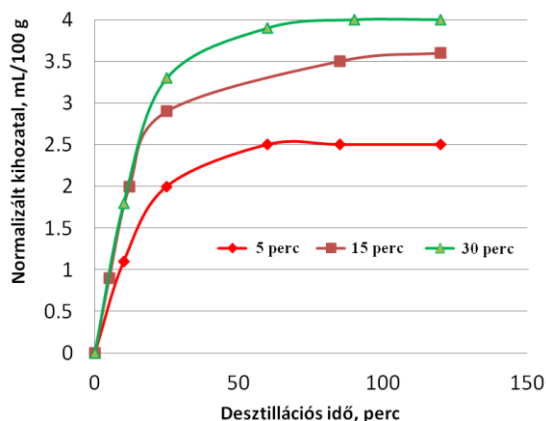


4. ábra

Szabad felületen szárított érett köménymag kinyerésének változása az őrlési idő függvényében (Csikmadaras, 2012 termés)

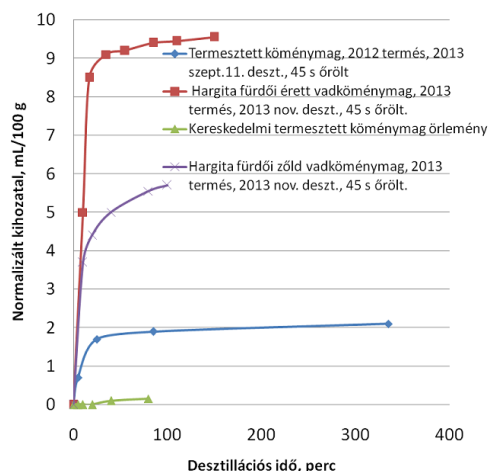
A mikrohullámú előkezelés, amely több esetben javasolt a kinyerés elősegítésére, főként a zöld, még magas sejtlé-tartalmú növények esetében¹⁴, elég nagy szórást mutat a kinyerés szintjén. Meglepő, hogy a szakaszosan működő mikrohullámú kemence esetében, a forrás kezdetétől számított 5 perces kezelés már jól lecsökkentette a kinyerést (a 63 mL/100 g vakpróbához képest csak 2,5 mL), a magasabb időtartalomnál, bár a veszteség nem elhanyagolható, a kinyerés növekvő tendenciát mutatott (5. ábra). Az illóolaj kinyerés nagymértékben függ a magok eredetétől és annak előkezelési és főleg tárolási körülményeitől. A 6. és 7. ábrán összehasonlítottuk az ugyanolyan körülményeken desztillált köményfélések illóolaj kinyerésének görbéit.

Látható, hogy a természetett köményből előállított örlemény tartalmazza a legkevesebb illóolajat, ezt követi a természetett és köménymagként forgalmazott kömény, majd a zöld vadkömény és legtöbbit az érett, napfénymentes helyen szárított, őrlés előtt jól lehűtött vadkömény.



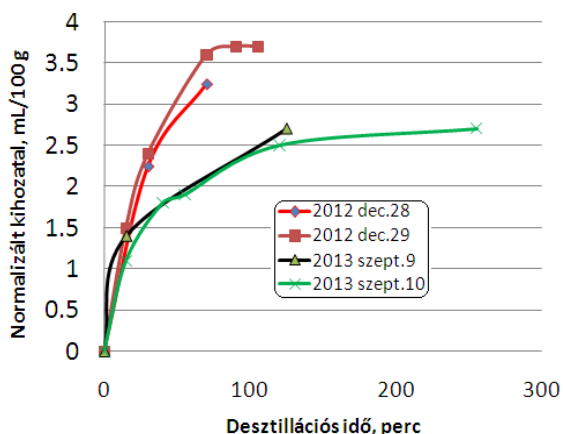
5. ábra

Mikrohullámú előkezelés befolyása az illóolaj kinyerésre (Csíkmadarasi vadkömény, 2012 termés, 90 s őrlés, 2013 nov. desztillálva)



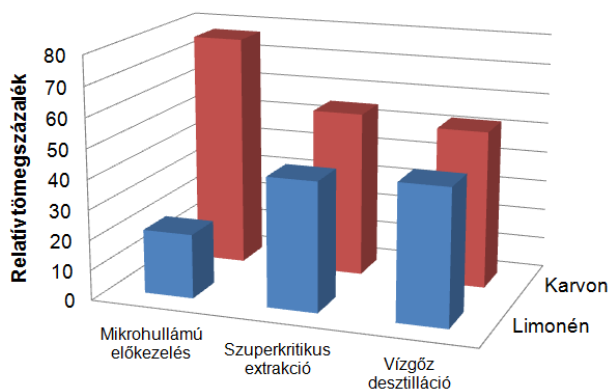
6. ábra

Köménymag minták illóolaj kinyerése hidrodesztillációval



7. ábra

Termesztett, csomagolt köménymag illóolaj kinyerése a tárolási idő függvényében (2012 termés, 45 s őrlt)

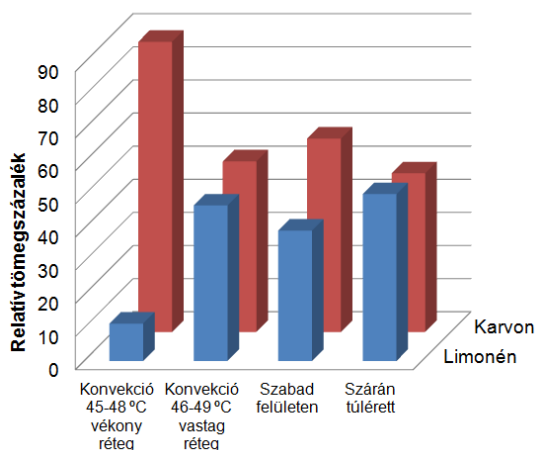


8. ábra

A különböző technikákkal kivont illóolaj két fő komponensének relatív tömegszázalékos összetétele

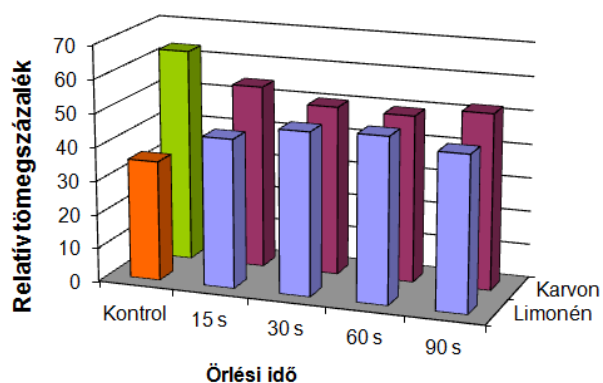
A kezelési körülmények hatása az illóolaj összetételre

Az illóolaj-komponensek minőségi meghatározására Kubeczka és Formacek standard kromatogramjait¹⁵ használtuk. A kromatogramokból megállapítható, hogy az illóolaj-mennyiség több mint 87%-át a két főkomponens, a limonén és a karvon összmenyisége adja. A 8. ábrán látható, hogy a különböző technikával kivont vadkömény illóolaj összetétel (hidrodesztilláció, mikrohullámú előkezelés, és szuperkritikus extrakció) különbséget mutat a két főkomponens arányban a mikrohullámú előkezelés esetében. Itt jól látható, hogy az előkezelés megváltoztatja a limonén/karvon arányt, ami a másik két esetben nem észlelhető. A szárítási módnál is tapasztalható eltérés (9. ábra). A konvekciós, vékonyrétegű szárítás esetében a két főkomponens aránya eltérést mutat, az illékonyabb komponens eltávolításával a relatív tömegszázalék eltolódik a karvon irányába. A két főkomponens változását az őrlési időtartam lényegesen nem befolyásolja (10. ábra).



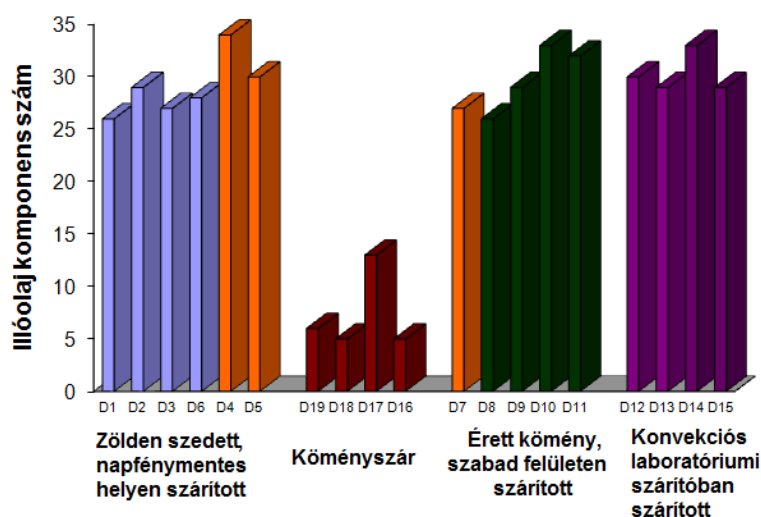
9. ábra

A két főkomponens relatív tömegszázalékos változása a szárítási körülmények függvényében



10. ábra

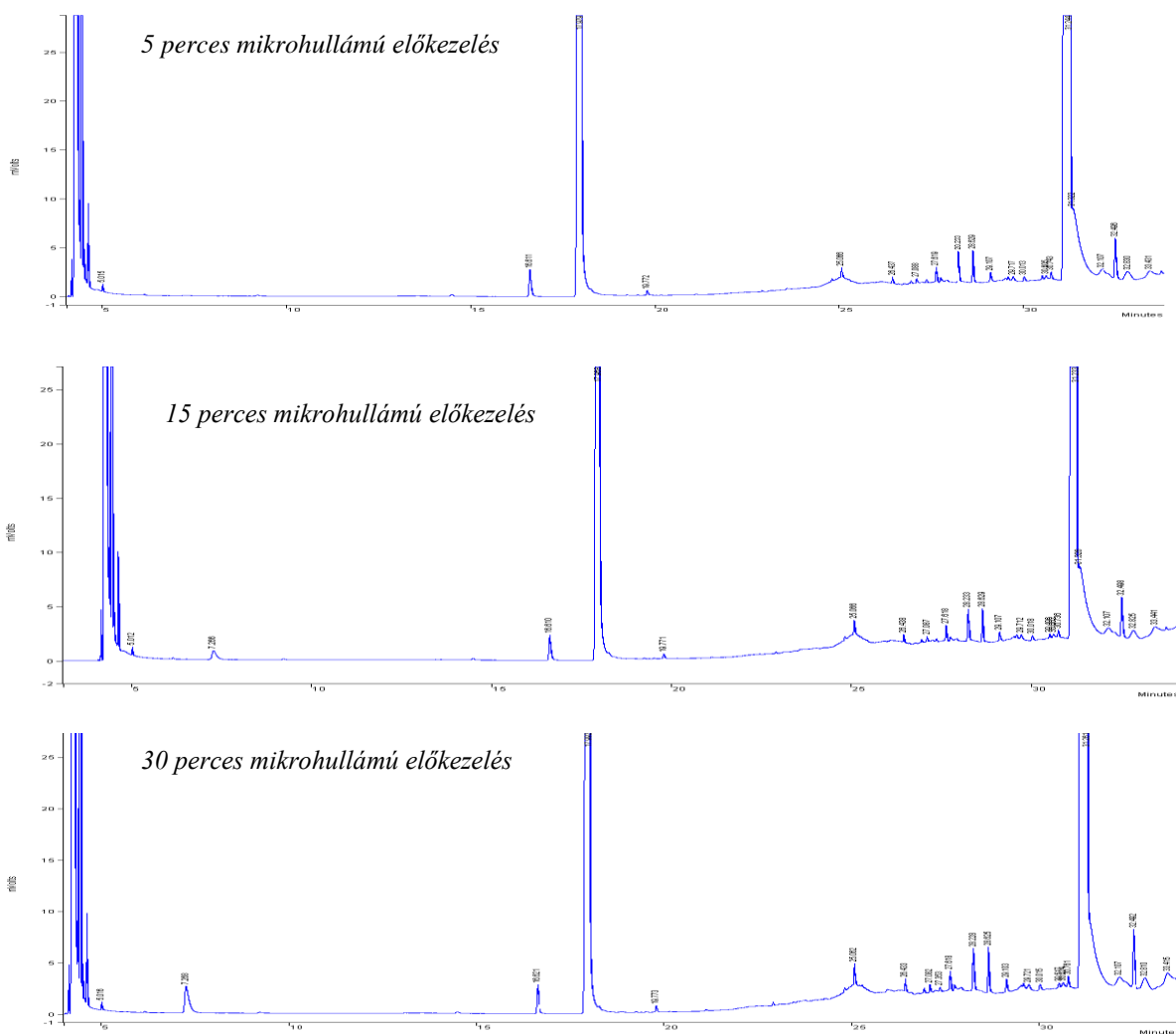
Az őrlési idő befolyása az illóolaj két fő komponensének mennyiségére



11. ábra

Az előkezelési módszer hatása a kromatogramból meghatározható komponensek számára

A legnagyobb különbséget a komponensek számában találtuk (lásd a 11. ábrát) bár itt is a kontrollokhöz képest még nem beszélhetünk szignifikanciáról. Az azonban kijelenthető, hogy a legtöbb komponenst mutató érett kömény se éri el az irodalomban jelzett 42-43 komponenst. Ezt természetesen azzal is magyarázhatjuk, hogy a szárítás, de főleg az őrlési körülmények kedvezőek a nagyon illékony komponens vesztésre. A mikrohullámú előkezelésnél látható, hogy bár vesztéssel számolhatunk, a kezelési idő növelése nem hoz érdemi változást. Így a 30 perces kezelés megfelel a 15 percesnek, amelynek esetében a cisz- és a transz-dihidrokarvon mennyiség megnő az 5 perces kezeléshez képest. Megállapítható, hogy a szén-dioxiddal végzett szuperkritikus fluid extrakció szelektívebb, mint a vízgőz-desztilláció és jelentősen megnő az α -terpineol mennyiség az extraktumban. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy vízgőz-desztilláció során az α -terpineol jelentős hányada a vizes fázisban marad.



12. ábra
A mikrohullámú előkezelés befolyása az illóolaj összetételre

ÖSSZEFOGLALÁS

- A kísérletek azt bizonyítják, hogy a kömény szárítási módja főként a kinyerés mennyiségére és a kinyerés sebességére van befolyással;
- Az őrlési időtartam az illóolaj kinyerésének sebességét növeli, ellenben egy bizonyos komponensen túlmenően az összetételt jelentősen nem változtatja;
- A túlérés majdnem teljességében eltávolítja az illóolajakat a szárból, és a túlérlett mag is kevesebb illóanyagot tartalmaz, mint a konvekciós szárítóban, vékonyrétegben kondicionált kömény;
- A főkomponensek minden esetben a limonén és karvon. A minták összes illó-komponenseinek száma kevesebbnek bizonyult, mint a természetett és alacsony hőmérsékleten szárított és őrölt kömény;
- A mikrohullámú előkezelés, bár kissé növeli a kinyerés sebességét, a nagy veszteségen túlmenően (mint ahogy várható is volt) alig volt befolyással a szárított köményből kinyert illóolaj összetételére;
- Az összetétel nagyon kis mértékben függ az előkezelés módjától: mikrohullámos előkezelésnél a cisz- és a transz-dihidrokarvon mennyisége növekszik;
- Szén-dioxiddal végzett superkritikus fluid extrakció szelektívebb, mint a vízgőz desztilláció és jelentősen megnö az α -terpineol mennyiség az extraktumban. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy vízgőz-desztilláció során az α -terpineol jelentős hányada a vizes fázisban marad.

IRODALOM

- [1.] Bernáth J.: *Gyógy- és aromanövények*, 3. kiadás, Mezőgazda Kiadó, Budapest, 2000, 230-235 o.
- [2.] Szabó L.Gy.: *Gyógynövény-ismereti tájékoztató*, Schmidt und Co.-Méliusz Alapítvány, Pécs, 2005, 109 o
- [3.] Csedő K. (szerk.): *Plantele medicinale și condimentare din județul Harghita - Hargita megye gyógy- és fűszernövényei*, UJCOOP, Tipografia Tg. Mureș-Marosvásárhely, 1980.
- [4.] Valkovszki N.J.: *Az egyéves konyhakömény (Carum carvi L. var. annuum) termesztéstechnológiai feltételeinek optimalizálása csernozjom réti talajon*, Doktori disszertáció, Corvinus Egyetem, Budapest, 2011.ű
- [5.] Madisch A., Holtmann G., Mayr G., Vinson B., Hotz J.: Treatment of functional dyspepsia with a herbal preparation, *Digestion*. 2004, **69** (1), 45-52. o.
- [6.] Bonyadian M., Karim G.: Study of the effects of some volatile oils of herbs (pennyroyal, peppermint, tarragon, caraway seed and thyme) against *E. coli* and *S. aureus* in broth media, *Journal of the Faculty of Veterinary Medicine*, University of Teheran. 2002, **57**(4), 81-83. o.
- [7.] Satyanarayana S.: Antioxidant activity of the aqueous extracts of spicy food additives - evaluation and comparison with ascorbic acid in in-vitro systems. *Journal of Herbal Pharmacotherapy*, 2004, **4**(2), 1-10. o.
- [8.] Eddouks M., Lemhardi A., Michel J.B.: Caraway and caper: potential anti-hyperglycaemic plants in diabetic rats, *Journal-of-Ethnopharmacology*, 2004, **94** (1), 143-148. o.
- [9.] Haggat E.G., Abou-Moustafa M.A., Boucher W., Theoharides T.C.: The effect of a herbal water extract on histamine release from mast cells and on allergic asthma, *Journal of Herbal Pharmacotherapy*, 2003, **3**(4), 41-54. o.
- [10.] Kholif A. M., El-Shewy A.A.: Response of lactating goats to rations supplemented with the medicinal seeds, *Arab Universities Journal of Agricultural Sciences*, 2004, **12**(2), 559-567. o.
- [11.] Sadraei H., Ghannadi A., Takei-Bavani M.: Effects of *Zataria multiflora* and *Carum carvi* essential oils and hydroalcoholic extracts of *Passiflora incarnata*, *Berberis integerrima* and *Crocus sativus* on rat isolated uterus contractions, *International Journal of Aromatherapy*, 2003,**13** (2/3), 121-127. o.
- [12.] Toxopeus H., Bouwmeester H.J.: Improvement of caraway essential oil and carvone production in The Netherlands, *Industrial Crops and Products*, 1993, **1**, 295-301. o.
- [13.] El-Zemity, K.: Antibacterial screening of some essential oils, monoterpenoids and novel N-methyl carbamates based on monoterpenoids against *Agrobacterium tumefaciens* and *Erwinia carotovora*, *Archives of Phytopatology and Plant Protection*, 2008, **41**(6) 451-461 o.
- [14.] Navarrete A., Wallraf, S., Mato, R.B., Cocero, M.J., Improvement of Essential Oil Steam Distillation by Microwave Pretreatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, **50**, 4667-4671 o.
- [15.] Kubeczka K.H., Formacek V.: *Essential Oil Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 2002, 37-40. o.