

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82111300.8

(51) Int. Cl.³: A 24 B 15/24

(22) Anmeldetag: 07.12.82

(32) Priorität: 07.12.81 DE 3148335
18.05.82 DE 3218760

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.83 Patentblatt 83/24

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Müller, Adam, Dr.
Dr. Hans-Schack-Strasse 28
D-8630 Coburg(DE)

(72) Erfinder: Müller, Adam, Dr.
Dr. Hans-Schack-Strasse 28
D-8630 Coburg(DE)

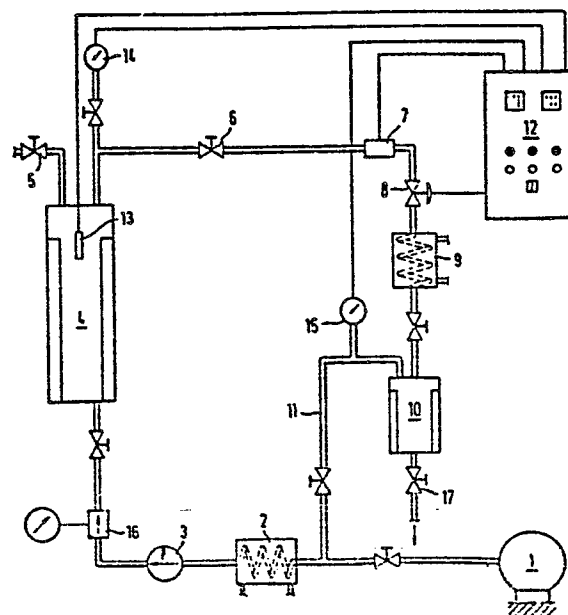
(74) Vertreter: Zumstein, Fritz jun., Dr. et al,
Dr. F. Zumstein sen. Dr. E. Assmann Dr. R.
Koenigsberger Dipl.-Ing. F. Klingseisen Dr. F. Zumstein
jun. Bräuhausstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

(54) Klares Tabak-Aromaöl, sowie Verfahren zu seiner Gewinnung aus einem Tabakextrakt und dessen Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Aromastoffen aus einem mit Lösungsmitteln erhältlichen Tabakextrakt (Primärextrakt), durch Vermischen dieses Tabakextraktes mit einem Adsorptionsmittel, Behandeln des erhaltenen Gemisches in einem Druckextraktionsbehälter mit CO₂ unter Extraktionsbedingungen (Sekundärextraktion) und Gewinnung eines klaren Tabak-Aromaöls in einem nachgeschalteten Abscheidebehälter.

Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein neues Tabak-Aromaöl, frei von Harzen, Wachsen und Polyphenolen, mit einem erheblich reduzierten Nikotinanteil.

Außerdem ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung des erhältlichen Tabak-Aromaöls zum Aromatisieren von Tabak oder Tabakerzeugnissen.



Dr. Adam Müller, D-8630 Coburg

Klares Tabak-Aromaöl, sowie Verfahren zu seiner
Gewinnung aus einem Tabakextrakt und dessen
Verwendung

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft als neues Produkt ein klares Tabak-Aromaöl, frei von Polyphenolen, Harzen und Wachsen, mit einem reduzierten (verminderten) Nikotingehalt von 5 bis 50% relativ (bezogen auf den Tabak, dem das Tabak-Aromaöl entstammt) und mit dem für den jeweils eingesetzten Ausgangstabak typischen Tabakgeruch. Darüberhinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Abtrennung von klarem Tabak-Aromaöl aus Tabakextrakt und dessen Verwendung gemäß den Patentansprüchen.

Bei der Herstellung von Tabakwaren spielt die Aromatisierung des Tabaks eine besondere Rolle. Versuche, aus aromastarken Tabaken oder Tabakabfällen das für den jeweiligen Tabak typische Tabak-Aromaöl teilweise oder ganz zu gewinnen, um es anderen, aromaschwachen Tabaken gleicher Provenienz zuzusetzen, scheiterten bisher daran, daß es nicht gelang, ein absolutes (klares) Tabak-Aromaöl, frei von Harzen und Wachsen mit reduziertem Nikotingehalt, zu gewinnen.

Die DE-OS 21 28 779 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von Aromastoffen und die Umwandlung der Aroma-Precursoren

aus Tabak, indem der Tabak mit einem oder mehreren Lösungsmitteln, die in der eluotropen Reihe zwischen Trichloräthylen und Äthylacetat liegen, extrahiert wird und aus dem gewonnenen Extrakt durch eine Wärmebehandlung zwischen 110 und 180°C die Aroma-Precursoren aktiviert werden. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Aroma-Produkte stellen eine wachsartige, harzige Masse dar, die alle Wachse und Harze sowie Polyphenole und nahezu das gesamte Nikotin des Ausgangsproduktes enthalten.

Die DE-OS 21 42 205 beschreibt ein Verfahren zur selektiven, aromaerhaltenden Extraktion von Nikotin aus Tabak, indem in der ersten Stufe dem trockenen Tabak durch Behandlung mit trockenen, überkritischen Gasen (z.B. CO_2) das Aroma entzogen wird, das dann vorübergehend im Abscheidebehälter B verbleibt, bis dem Tabak im Behälter A durch eine zweite Verfahrensstufe mit Hilfe feuchter CO_2 das Nikotin entzogen wurde, das dann im Behälter D abgeschieden wird. In einer dritten Verfahrensstufe werden die im Behälter B befindlichen Aromastoffe mit z.B. überkritischer CO_2 gelöst, wieder in den Behälter A zurückgeführt und dort auf dem Tabak abgeschieden.

Dieses Verfahren ist bezüglich der Tabakaromagewinnung und Ausnutzung kostspielig und von geringer Effizienz, weil das in der ersten Stufe gewonnene Produkt kein von Harzen und Wachsen abtrennbares, klares flüssiges Tabakaromaöl darstellt, sondern eine Paste ist, die nahezu alle unerwünschten Wachse und Harze des Ausgangsproduktes sowie unerwünschte Polyphenole einschließt. Außerdem verhindern diese wachs- und harzartigen Stoffe die gleichmäßige Verteilung und Aromaübertragung bei der Rearomatisierung eines zu beaufschlagenden Tabaks. Die Polyphenole haben unter anderem den Nachteil, daß sie den Rauchgeschmack beeinträchtigen.

Die DE-OS 28 44 781 beschreibt ein Verfahren zur extraktiven Behandlung von pflanzlichem und tierischem Material, u.a.

auch die Bearbeitung von Tabak unter Verwendung eines aus zwei Komponenten bestehenden Lösungsmittels, wie z.B. 93 Molprozent CO_2 + 7 Molprozent Ethanol oder 94 Molprozent CO_2 + 6 Molprozent Butan. Mit dem Zweiphasengemisch soll erreicht werden, daß z.B. die bei der organischen Lösungsmittlextraktion gebildeten Addukte und Veränderungen im bearbeiteten Material vermieden werden. Das Arbeiten mit CO_2 allein unter überkritischen Druckbedingungen soll, um zu ausreichenden Extraktionsgraden zu kommen - Drucke von über 150 bar erfordern. Nach dem Verfahren der DE-OS 28 44 781 sollen diese Nachteile vermieden werden, wenn dem zur Extraktion eingesetzten CO_2 gewisse Mengen z.B. alkoholische Lösungsmittel als Schleppmittel hinzugefügt werden.

Nach diesem Verfahren wird - ebenso wie nach dem Verfahren der DE-OS 21 42 205 - als Zwischenprodukt nur eine pastenförmige, wenig Aromastoffe enthaltende Substanz mit allen Wachs- und Harzanteilen sowie unerwünschten Polyphenolen des zur Extraktion verwendeten Tabaks gewonnen.

Gemäß keinem der bekannten Verfahren war die Erzielung eines Tabakextrakts bzw. Tabak-Aromas möglich, das den für den jeweils eingesetzten Ausgangstabak typischen Tabakgeruch besitzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein klares, absolutes Tabak-Aromaöl zu gewinnen, das qualitativ und quantitativ nahezu alle Aromastoffe des Ausgangsproduktes enthält, frei von Harzen, Wachsen und Polyphenolen ist und dessen Nikotinhalt - verglichen mit dem Ausgangsprodukt - stark reduziert ist.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß den Patentansprüchen gelöst.

Da nach den bekannten Verfahren der Extraktion des Tabaks mit organischen Lösungsmitteln oder der Extraktion des Tabaks mit überkritischen Gasen, wie z.B. CO_2 , stets nur ein pastenförmiges Aromaprodukt mit nahezu allen Harzen und Wachsen sowie Polyphenolen des Ausgangsmaterials gewonnen wurde, ist es überraschend, daß durch eine Primärextraktion mit organischen Lösungsmitteln oder Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander oder mit Kohlendioxid und durch eine nachgeschaltete Sekundärextraktion mit CO_2 ein zweiphasiges Harz-/Aromaölgemisch gewonnen wird, das leicht in ein klares Tabak-Aromaöl und ein festes Harz/Wachsgemisch ohne Aromaträger aufgetrennt werden kann.

Nachstehend wird die Erfindung im einzelnen erläutert.

Tabak im Sinne der vorliegenden Erfindung sind fermentierte Tabak-Blätter, -Stengel, -Stiele oder -Staub sowie Tabakabfälle.

Tabak-Primärextrakt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein mit üblichen organischen Lösungsmitteln, insbesondere Benzol, Toluol, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Methyläthylacetat, Diäthyläther, Aceton, ^{n-Propan,} n-Hexan, Cyclohexan, Petroläther, Dichlormethan oder Trichlormethan, oder mit Mischungen dieser Lösungsmittel hergestellter Extrakt. Ein Primär-Extrakt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner auch ein CO_2 -Extrakt, d.h. mit Hilfe von CO_2 als Lösungsmittel hergestellter Extrakt.

Adsorptionsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle gebräuchlichen Adsorbentien, insbesondere Aktivkohle, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Natrium-Aluminiumsilikat, Bleicherde, Bentonit, Kieselgel, Kieselgur, zeolithische Molekularsiebe etc.

Tabak-Aromaöl im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine bei Normaltemperatur absolut klare, tabakaromatische, ölige Flüssigkeit - frei von Harzen und Wachsen, frei von Polyphenolen, mit einem reduzierten Nikotinanteil auf 5 bis 50% relativ, ^(insbesondere 10 bis 40% relativ) bezogen auf den Tabak, dem der Tabakextrakt entstammt - die bei Zugabe von 95 Gew.-%-igem Ethanol keine Trübungen oder Ausfällungen zeigt.

Die Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Tabak-Primärextrakts besteht im einzelnen darin, den Tabak in einem der vorgenannten Lösungsmittel oder (im Falle organischer Lösungsmittel) in einem Lösungsmittelgemisch zu extrahieren.

Bevorzugt wird dabei 1 Gewichtsteil vorzerkleinerter Tabak mit etwa 3 bis 30 Gewichtsteilen eines der genannten Lösungsmittel (vorzugsweise CO_2 , n-Hexan oder Dichlormethan) extrahiert. Je nach der Effizienz der vorhandenen Extraktionsvorrichtungen erfolgt die Primärextraktion während mindestens 10 Minuten und höchstens 10 Stunden, vorzugsweise während 1 bis 5 Stunden.

Im Falle des Einsatzes organischer Lösungsmittel erfolgt die Primärextraktion unter normalen Druckbedingungen. Im Falle des Einsatzes von CO_2 bei der Primärextraktion sind die Druck- und Temperaturbedingungen im Extraktionsbehälter und Abscheidebehälter, sowie Extraktionszeit und CO_2 -Strommenge mit denjenigen identisch, die nachstehend im Zusammenhang mit der (einstufigen) Sekundärextraktion angegeben sind (vgl. Seite 10, Zeile 5 bis 19, Seite 11, Zeile 12 bis 32).

Der bei der Behandlung mit diesen Lösungsmitteln ungelöste Rückstand wird abgetrennt und der Lösungsmittel enthaltende Extrakt durch Verdampfen eingeeengt, bis ein sirupartiger lösungsmittelfreier Tabakextrakt gewonnen wird. Das Verdampfen erfolgt im Falle des Einsatzes organischer Lösungsmittel vorzugsweise bei Unterdruck, besonders bevorzugt bei etwa 15 Torr. Im Falle des Einsatzes von CO_2 erfolgt das Verdampfen im Abscheidebehälter, wie bereits vorstehend ausgeführt, unter den Druck- und Temperaturbedingungen, wie sie nachstehend für die (einstufige) Sekundärextraktion angegeben sind.

Ein in dieser Weise gewonnener Tabak-Primärextrakt enthält u.a. Polyphenole, Harze/Wachse, Nikotin und liegt, wie der Erfinder festgestellt hat, in einer für die nachfolgende Sekundärextraktion (mit CO_2) besonders geeigneten, leicht zugänglichen Form vor.

Der erhaltene Tabak-Primärextrakt wird nun erfindungsgemäß mit einem Adsorptionsmittel intensiv vermischt, bis eine gleichmäßige Verteilung zwischen Extrakt und Adsorptionsmittel vorliegt. Dabei sind besonders bevorzugte Adsorptionsmittel: Natrium-Aluminiumsilikat, Bentonit, Magnesiumoxid oder zeolithische Molekularsiebe. Das Mischungsverhältnis Extrakt:Adsorptionsmittel ist variabel und kann in Abhängigkeit von der Konsistenz des Extraktes, der Dichte und Teilchengröße des Adsorptionsmittels sowie der gewünschten Konsistenz des Mischproduktes eingestellt werden. Im allgemeinen ist ein Mischungsverhältnis Extrakt:Adsorptionsmittel zwischen 1:0,1 bis 1:10 ausreichend; bevorzugt wird ein pulverförmiges Extraktgemisch mit einem Mischungsverhältnis Extrakt:Adsorptionsmittel von 1:0,3 bis 1:6.

Das Extrakt/Adsorptionsmittel-Gemisch soll das Verhältnis 1:0,1 nicht unterschreiten, weil das erfindungsgemäß eingesetzte Adsorptionsmittel das Lösen der Aromastoffe bei der folgenden Sekundärextraktion mit CO_2 (im Extraktionsbehälter) und die Abscheidung im Abscheidebehälter als leicht von Harzen und Wachsen abtrennbares, klares absolutes Tabak-Aromaöl maßgeblich beeinflusst.

Ein Mischungsverhältnis von mehr als 1:10 gibt ebenfalls noch eine gute Ablösung und Abscheidung des Tabak-Aromaöls, wobei allerdings ein größeres Druckbehältervolumen in Kauf zu nehmen ist.

Das Gemisch aus Primärextrakt und Adsorptionsmittel wird ^{erfindungsgemäß} in einem ersten Druckbehälter (Extraktionsbehälter), vorzugsweise Hochdruckbehälter, mit CO_2 unter bestimmten Druck- und

Temperaturbedingungen solange behandelt, bis alle Aromastoffe in dem dem Extraktionsgefäß nachgeschalteten zweiten Druckbehälter (Abscheidebehälter) als leicht von Harzen und Wachsen auftrennbare, ölige Flüssigkeit vorliegen.

Diese Sekundärextraktion mit CO_2 nach dem Verfahren der Erfindung wird erreicht, indem man die zur Extraktion des Extrakt/Adsorptionsmittel-Gemisches verwendete CO_2 in Bezug auf Druck und Temperatur überkritisch (> 73 bar und $> 31,3^\circ\text{C}$) oder in bezug auf Druck und Temperatur unterkritisch (< 73 bar und $< 31,3^\circ\text{C}$) oder in bezug auf Druck überkritisch (> 73 bar) und in bezug auf Temperatur unterkritisch ($< 31,3^\circ\text{C}$) hält.

Bei überkritischer Arbeitsweise hinsichtlich Druck und Temperatur werden vorzugsweise Drucke von 85 bis 250 bar und Temperaturen von $+35^\circ\text{C}$ bis $+90^\circ\text{C}$ gewählt. Beim Arbeiten im unterkritischen Druck- und unterkritischen Temperaturbereich sind Drucke von 25 bis 70 bar und Temperaturen von $+5^\circ\text{C}$ bis $+25^\circ\text{C}$ bevorzugt. Beim Arbeiten im überkritischen Druck- und unterkritischen Temperaturbereich sind Drucke von 85 bis 200 bar und Temperaturen von $+10^\circ\text{C}$ bis $+30^\circ\text{C}$ bevorzugt.

Falls ein besonders niedriger Nikotinanteil im Endprodukt (Sekundärextrakt) erwünscht ist (z.B. von 5 bis 10% relativ, bezogen auf den Tabak, der zur Primärextraktion verwendet wurde), kann zwischen der anspruchsgemäßen Primärextraktion und der anspruchsgemäßen Sekundärextraktion ein zusätzlicher CO_2 -Extraktionsschritt bei niedrigen Temperaturen zwischengeschaltet werden. Zu diesem Zweck wird der bei der Primärextraktion erhaltene und mit dem Adsorptionsmittel vermischte Extrakt vorab bei CO_2 -Extraktionstemperaturen von -25°C bis $+5^\circ\text{C}$ und CO_2 -Extraktionsdrucken von etwa 20 bis 25 bar behandelt; bei diesem zwischengeschalteten CO_2 -Extraktionsschritt erfolgt die Entspannung im Abscheidebehälter bei unterkritischen Druck- und Temperaturbedingungen, wobei eine Abscheidung (des Nikotins) im Abscheidebehälter bei Temperaturen von etwa $+15^\circ\text{C}$ bis $+30^\circ\text{C}$ und bei Drucken von etwa 2 bis 15 bar bevorzugt ist. Dabei genügt

eine Extraktionszeit von 0,5 bis 2 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde sowie eine CO₂-Strommenge von 5 bis 50 kg/Stunde, bevorzugt 10 bis 30 kg/Stunde. Überraschenderweise werden bei diesem zwischengeschalteten CO₂-Extraktionsschritt fast ausschließlich Nikotin und andere Nebenalkaloide (nicht aber andere an sich CO₂-lösliche Bestandteile, wie z.B. Aromastoffe, Harze, Wachse, Polyphenole etc.) aus dem Primärextrakt/Adsorptionsmittel-Gemisch herausgelöst und im Abscheidebehälter ausgeschieden. Das erhaltene Nikotin wird dem Abscheidebehälter entnommen, bevor die anschließende Sekundärextraktion (Aromaextraktion) mit CO₂ beginnt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß dem Patentanspruch, insbesondere bei der Sekundärextraktion, sind die Abscheidungsbedingungen im Entspannungsbehälter (Abscheidebehälter) für die Qualität und Quantität des erfindungsgemäß gewonnenen Produkts maßgeblich. Die Entspannungsdrucke und Entspannungstemperaturen liegen zweckmäßigerweise im unterkritischen Bereich der CO₂ (unterkritischer Druck/unterkritische Temperatur). Dabei sind Drucke von 45 bis 65 bar und Temperaturen von 15 bis 30°C bevorzugt; besonders bevorzugt sind Drucke von etwa 50 bis 55 bar und Temperaturen von 20 bis 25°C. Die Abscheidung im Entspannungsbehälter wird vorzugsweise bei gleichzeitiger Druck- und Temperaturabsenkung gegenüber den im Extraktionsbehälter herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen vorgenommen.

Auch die Menge der den Extraktionsbehälter durchströmenden CO₂ und die Dauer der Durchströmung sind für die erfindungsgemäße Verfahrensweise maßgeblich. Zweckmäßig sind Behandlungszeiten von insgesamt 0,5 bis 8 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden, besonders bevorzugt 2 bis 4 Stunden; zweckmäßig ist eine CO₂-Strommenge von insgesamt 0,3 bis 35 kg/Stunde, bevorzugt 3 bis 30 kg/Stunde, besonders bevorzugt 5 bis 15 kg/Stunde, bezogen auf 1 kg unbehandelten Tabak.

Wie bereits oben ausgeführt wurde (vgl. Seite 8, Zeile 20 bis 25), gelten die vorstehend für die

(einstufige) Sekundärextraktion angegebenen Bedingungen der CO₂-Extraktion, wie Druck und Temperatur im Extraktionsbehälter, Druck und Temperatur im Abscheidebehälter, Extraktionszeit und CO₂-Strommenge auch für die Primärextraktion, wenn bei ihr als Lösungsmittel CO₂ eingesetzt wird. Eine nochmalige Aufzählung dieser Parameter, speziell für den Fall der Primärextraktion, erübrigt sich daher.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man nach Beendigung der Sekundärextraktion bei der Entnahme aus dem Entspannungsbehälter ein Feststoff/Ölgemisch, das bereits in 2 Phasen vorliegt. Durch einfache Filtration kann dieses Gemisch in ein klares, absolutes Tabak-Aromaöl frei von Polyphenolen mit stark reduziertem Nikotinanteil und ein festes Harz/Wachsgemisch mit relativ hohem Nikotinanteil getrennt werden.

Ein besonderes Charakteristikum des erfindungsgemäß gewonnenen Tabak-Aromaöls besteht außerdem darin, daß es den für den jeweils eingesetzten Ausgangstabak typischen Tabakgeruch aufweist. Es unterscheidet sich mit dieser Eigenschaft eindeutig von allen bisher bekannt gewordenen Tabakextrakten, denn mit keinem der herkömmlichen Tabakextrakte war es möglich, den typischen Geruch des jeweiligen Ausgangstabaks herzustellen. Aufgrund dieses charakteristischen Merkmals des erfindungsgemäß gewonnenen Tabakextrakts ist davon auszugehen, daß er in seiner stofflichen Zusammensetzung gegenüber dem Stand der Technik völlig neuartig ist.

Mit der vorliegenden Erfindung wird erstmals, ausgehend von einem Produkt (Tabakprimärextrakt), das nebeneinander Aromastoffe, Polyphenole, Nikotin, Harze, Wachse und andere Stoffe enthält, eine Abtrennung und Gewinnung des Tabakaromas als klares und absolutes Öl erzielt, und dies mit einfach durchzuführenden Maßnahmen und besonders effizientem Resultat. Weder für dieses Verfahren als solches noch für das erhaltene Produkt ließ sich dem Stand der Technik ein Hinweis entnehmen.

Bemerkenswert und überraschend an dem erfindungsgemäß gewonnenen Produkt ist, daß nach beendeter Sekundärextraktion aus dem Entspannungsbehälter eine leicht abtrennbare, klare Schicht von Tabak-Aromaöl mit stark reduziertem Nikotinanteil, frei von Polyphenolen, Harzen und Wachsen und eine harzig-wachsartige Schicht entnommen werden kann, die einen wesentlichen Anteil des Nikotins des Primärextrakts einschließt.

Es war überraschend, daß die Tabakinhaltsstoffe, die nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise durch Primärextraktion gewonnen werden, sich in der Mischung mit einem pulverförmigen Adsorptionsmittel und anschließender Sekundärextraktion (mit CO_2) hinsichtlich ihrer Viskosität, ihrer Löslichkeits- und Abscheideverhältnisse ganz anders verhalten als die gleichen Inhaltsstoffe, die nur der Primärextraktion (auch der CO_2 -Primärextraktion), z.B. aus Tabakblättern, unterworfen werden.

Auch im Falle der erfindungsgemäß gegebenenfalls zwischengeschalteten besonders effizienten Nikotin-Extraktion (gegebenenfalls zwischengeschalteter CO_2 -Extraktionsschritt) wird dies sehr deutlich: Nach der geltenden Lehre werden Nikotin und Polyphenole nur in Anwesenheit von Feuchtigkeit, z.B. aus Tabakblättern, mit Hilfe von CO_2 extrahiert. Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise wird jedoch in keiner Verfahrensstufe Feuchtigkeit zugesetzt oder benutzt, und trotzdem wird aus dem erfindungsgemäß hergestellten Primärextrakt fast das gesamte Nikotin gelöst und im Abscheidebehälter niedergeschlagen. Diese neue Erkenntnis resultiert auch in der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante, (sofern gewünscht) nahezu reines Nikotin selektiv aus dem Primärextrakt/Adsorptionsmittel-Gemisch durch (trockene) CO_2 -Extraktion bei Temperaturen von -25°C bis $+5^\circ\text{C}$ zu extrahieren.

Eine weitere Überraschung beruht auf der Ergiebigkeit und der Reinheit des Geruchs des erfindungsgemäß hergestellten Produkts sowie auf dessen den Rauchgeschmack verbessernden Effekt.

Über das Aromaöl speziell des Tabaks ist bisher wenig bekannt geworden. In herkömmlicher Weise gewonnene Aromaöle wurden lediglich durch Wasserdampfdestillation im Labormaßstab hergestellt. Die erhaltenen Öle waren von zahlreichen Fremdgerüchen, wie z.B. Kamille, Kümmel, Pfefferminz, Baldrian und Amylalkohol begleitet, die wahrscheinlich durch Artefakt-Bildungen hervorgerufen werden. Die Ausbeute derartiger Tabaköle betrug etwa 0,1 bis 0,2%.

Wie bereits oben ausgeführt, steht in klarem Unterschied hierzu das erfindungsgemäß gewonnene Tabak-Aromaöl, das den typischen und reinen Geruch des jeweils eingesetzten Ausgangstabaks aufweist. So riecht z.B. das aus Havanna-Tabak gewonnene Aromaöl nach Havannatabak, aus Kentucky-Tabak gewonnenes Aromaöl nach Kentucky-Tabak. In ähnlicher Weise zeigen aus Virginia-, Orient- oder Burley-Tabak gewonnene Aromaöle den ganz typischen und reinen Geruch der jeweiligen Tabaksorte. Aufgrund dieses besonderen, vom Stand der Technik eindeutig unterschiedlichen Charakteristikums ist festzuhalten, daß das erfindungsgemäß gewonnene Tabak-Aromaöl in seiner stofflichen Zusammensetzung gegenüber den Produkten des Stands der Technik ganz neuartig ist.

Das auf die erfindungsgemäße Weise gewonnene Tabak-Aromaöl ist frei von Fremdgerüchen, frei von Polyphenolen, Harzen und Wachsen, hat einen reduzierten Nikotinanteil, der nur 5 bis 50% relativ der verwendeten Tabakblätter beträgt, und wird in Ausbeuten von 0,8 bis 2,5% (absolutes Öl) erhalten.

Hinsichtlich der Ergiebigkeit bei der Aromatisierung von Tabak, zeigen bereits 50 ppm des erfindungsgemäß gewonnenen Produkts z.B. aus Havanna-Tabak die gleiche Ergiebigkeit und Intensität im Aroma wie etwa 250 ppm eines nach bekannten Methoden der Wasserdampfdestillation gewonnenen Aroma-Produktes aus Havanna-Tabak.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung des erfindungsgemäß gewonnenen Tabak-Aromaöls zum Aromatisieren von Tabak^{oder Tabakerzeugnissen}, wobei diese Aromatisierung sowohl durch Beaufschlagen unmittelbar von Tabak erfolgen kann, als auch durch Aromatisieren von porösem Trägermaterial oder von Tabak-Klebmaterial.

Im Fall des unmittelbaren Beaufschlagens von Tabak eignet sich das erfindungsgemäße Tabak-Aromaöl nicht nur zum Aromatisieren aromaschwacher Tabake oder rekonstituierten Tabaks mittels Soßen ("Casing") sondern es ist auch besonders als "Top Flavor" geeignet.

Eine weitere Art des Aromatisierens besteht darin, daß das Tabak-Aromaöl auf poröse Trägermaterialien, die in Berührung mit Tabak oder Tabakerzeugnissen stehen, aufgetragen wird. Solche poröse Trägermaterialien können z.B. in Form von Papier- oder Tonstücken, Attrappen, innerem Verpackungsmaterial (beispielsweise bei Schachteln, Beuteln etc.) vorliegen.

Als weitere Ausführungsform des Aromatisierens unter Einsatz des erfindungsgemäßen Tabak-Aromaöls ist auch die Zugabe zu Klebmaterial für Tabakerzeugnisse zu nennen. Beispiele dafür sind Klebemittel, wie sie üblicherweise für Tabakerzeugnisse verwendet werden, z.B. Klebstoffe für Zigarrendeckblätter, Zigarettenpapier, etc.

Mittels des erfindungsgemäß gewonnenen Tabak-Aromaöls lassen sich etwaige, bei der Produktion auftretende Schwankungen (Qualitätsunterschiede oder sonstige Unterschiede im Rauchgeschmack) des Tabaks entscheidend beeinflussen.

Die zum Aromatisieren von Tabak oder Tabakerzeugnissen eingesetzte Menge an Tabak-Aromaöl kann je nach Beschaffenheit des Tabaks und der angestrebten Aromatisierung schwanken. Im Falle von aus z.B. Havanna-Tabak erfindungsgemäß gewonnenem Aromaöl verwendet man zum Beaufschlagen bevorzugt 25 bis 100, besonders bevorzugt 40 bis 60 mg Tabak-Aromaöl pro

kg Tabak, d.h. 25 bis 100 ppm, bevorzugt 40 bis 60 ppm.

Die mit dem erfindungsgemäßen Produkt erzielbare hohe Erzielbarkeit und Intensität wird besonders dadurch gefördert, daß ein harz-, polyphenol- und wachsfreies Tabak-Aromaöl vorliegt. Auch diese besondere Beschaffenheit des Tabak-Aromaöls stellt ein gegenüber dem Stand der Technik besonders charakteristisches und neuartiges Merkmal dar.

Im folgenden wird eine zur Durchführung der erfindungsgemäßen Sekundärextraktion besonders geeignete Vorrichtung beschrieben (vgl. beigefügte Zeichnung):

Flüssiges CO_2 wird aus dem Tank 1 im unterkritischen Druck- und Temperaturzustand entnommen. Durch den Wärmeaustauscher 2 wird das CO_2 auf die gewünschte unterkritische oder überkritische Temperatur eingestellt und mit Hilfe der Hochdruckpumpe 3 der gewünschte überkritische oder unterkritische Druck erzielt. Durch das Durchflußmeßgerät 16 gelangt das CO_2 in den Extraktionsbehälter 4, wo die Extraktion des Gemisches aus Primärextrakt und Adsorptionsmittel stattfindet. Die Befüllung und Entleerung des Extraktionsbehälters 4 mit Produkt erfolgt diskontinuierlich durch Öffnen und Verschließen der Kopfföffnung nach jeder Extraktion. Der im Extraktionsbehälter herrschende Druck wird mit dem Druckaufnehmer 14 bestimmt. Das flüssige oder fluide CO_2 , das die gelösten Tabakinhaltsstoffe enthält, wird über das Drosselventil 6 zum Druckregelventil 8 (= Entspannungsventil) geführt und durch den Wärmeaustauscher 9 in den Entspannungsbehälter 10 eingebracht. Die Trennung der in dem CO_2 gelösten Tabakinhaltsstoffe wird durch das Druckregelventil 8 eingeleitet und durch Senken der Temperatur im Wärmeaustauscher 9 unterstützt. Im Entspannungsbehälter 10 trennen sich die extrahierten Tabakbestandteile in ein klares Tabak-Aromaöl und ein wachsartiges, harziges Nikotinprodukt, die entweder kontinuierlich durch das Ventil 17 oder nach beendeter Extraktion durch Öffnen des Behälters 10 entnommen werden. Am Ende jeder Extraktion wird durch Öffnen des Ventils 5 auch die Extraktionsseite der

Vorrichtung vom Druck entlastet. Das während der Extraktion aus dem Entspannungsbehälter 10 austretende CO_2 wird über die Leitung 11 rezirkuliert. Die Steuerung der Vorrichtung kann von Hand oder mittels des elektrischen Steuergerätes 12 erfolgen, dem als Eingänge die mit einem Temperaturfühler 13 im Extraktionsbehälter 4 gemessenen Temperatur, die mit Druckaufnehmer 14 und 15 gemessenen Drucke, die aus den Druckbehältern 4 und 10 austretenden CO_2 -Ströme sowie die mit dem Durchflußmesser 7 gemessene Durchflußmenge dienen. In Abhängigkeit von diesen Meßwerten wird das Druckregelventil 8 und auch die Kühlleistung im Wärmeaustauscher 9 eingestellt.

Falls bei der anspruchsgemäßen Primärextraktion CO_2 als Lösungsmittel eingesetzt wird, kann die geschilderte, in der Zeichnung erläuterte Vorrichtung auch dabei Anwendung finden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne ihre Anwendung zu beschränken.

Die Bestimmung des Nikotins erfolgte spektralphotometrisch gemäß der aus "Handbuch der Lebensmittelchemie" Bd. VI, (1970), Seiten 321 bis 325, bekannten Methode von H. Kuhn.

B e i s p i e l 1

1000 g Havanna-Tabak (Wassergehalt 6,5%, Nikotingehalt 1,27%) werden in einer Messermühle zerkleinert und in 10 Liter Dichlormethan erschöpfend extrahiert und das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 15 Torr abgedampft.

Es wurden 75 g lösungsmittelfreier, dunkler, sirupartiger Dichlormethanextrakt (Primärextrakt) erhalten, der mit 90 g Na-Aluminiumsilikat (Na-Al-Zeolith) in einem Knetapparat inten-

siv vermischt wurde (Mischungsverhältnis 1:1,2).

Das Gemisch wurde 120 Minuten lang in einem geschlossenen Hochdruckextraktionsbehälter bei einem Druck von 230 bar und einer Temperatur von 65°C mit CO₂ behandelt. Der Druck auf der Entspannungsseite betrug 50 bar, die Temperatur 24°C.

Die Durchflußmenge an CO₂ beträgt 6 kg/Stunde.

Nach Beendigung des Versuches wurden dem Entspannungsbehälter 40,1 g eines Zweiphasengemisches entnommen, das durch einfache Filtration in 22,5 g klares, öliges Tabak-Aromaöl und 17,6 g eines Harz-/Wachsniederschlages aufgetrennt wurde.

Die Ausbeute an klarem, absolutem Tabak-Aromaöl betrug 2,25% des verwendeten Tabaks. Der Nikotingehalt war 19,92%, das sind 35% relativ von dem im Tabak vorhanden gewesenen Nikotin.

Die Ausbeute des Harz-/Wachsniederschlages war 1,76%, der Nikotingehalt 43% absolut, das sind 60% relativ des im Tabak vorhanden gewesenen Nikotins.

Das gewonnene Tabak-Aromaöl war frei von Harzen und Wachsen und zeigte bei der Zugabe von 95 Gew.-%igem Ethanol keinen Niederschlag und keine Trübung.

B e i s p i e l 2

1000 g Kentucky-Tabak (Wassergehalt 8,0%, Nikotingehalt 1,7%) werden in einer Schneidemühle zerkleinert und in einer CO₂-Hochdruck-Extraktionsanlage (gemäß Zeichnung) mit CO₂ als Lösungsmittel extrahiert:

Extraktionsbedingungen:

Druck im Extraktionsbehälter: 250 bar

Temperatur im Extraktionsbehälter: 40°C

Druck im Entspannungsbehälter: 55 bar

Temperatur im Entspannungsbehälter: 22°C

Dauer der Behandlung: 3 Stunden.

Durchflußmenge CO₂: 8 kg/Stunde.

Nach beendeter Extraktion werden 70 g einer braunen, festen Paste (Primärextrakt) dem Entspannungsbehälter entnommen und intensiv mit 140 g Bentonit vermischt.

Analog den in Beispiel 1 genannten Bedingungen wird dieses Gemisch einer Sekundärextraktion mit CO₂ unterworfen.

Nach beendeter Sekundärextraktion wurden dem Entspannungsbehälter 38 g eines Zweiphasengemisches entnommen, das durch Druckfiltration (Filterdruck 5 bar) in 29 g eines Harz/Wachsgemisches und 9 g klares Tabak-Aromaöl aufgetrennt wurde.

Das gewonnene Tabak-Aromaöl war frei von Harzen, Wachsen und Polyphenolen und hatte den für Kentucky-Tabak typischen Geruch. Bei der Zugabe von 95 Gew.-%-igem Ethanol erfolgte keine Trübung.

B e i s p i e l 3

1000 g Burley-Tabak (Wassergehalt 7%, Nikotingehalt 2,85%), wurden in einer Messermühle zerkleinert, in 6 Liter n-Hexan erschöpfend extrahiert und das verwendete Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 20 Torr restlos abgedampft.

Es wurden 65 g lösungsmittelfreier, dunkler, sirupartiger Primärextrakt erhalten, der mit 260 g Magnesiumoxid intensiv vermischt wurde (Mischungsverhältnis 1:4).

Das Gemisch wurde sodann in einem geschlossenen Hochdruck-Extraktionsbehälter einem zwischengeschalteten CO₂-Extraktionsschritt und erst dann der Sekundärextraktion unterworfen:

-17-

1. Stufe:CO₂-Extraktionstemperatur: -17°CCO₂-Extraktionsdruck: 20 bar

Temperatur im Entspannungsbehälter: +18°C

Druck im Entspannungsbehälter: 8 bar

Behandlungsdauer: 40 Minuten

Die Durchflußmenge an CO₂ beträgt 25 kg/Stunde.

Nach Ablauf der Behandlungszeit werden dem Entspannungsbehälter 25 g eines nahezu farblosen und geruchlosen Öls entnommen. Der Nikotingehalt dieses Öls war 94,1% absolut, das sind 82,5% relativ von dem im Tabak vorhanden gewesenen Nikotin.

2. Stufe (Sekundärextraktion):

Das gleiche, noch im Extraktionsbehälter befindliche Material wurde durch Druck- und Temperaturerhöhung folgendermaßen weiter behandelt:

CO₂-Extraktionstemperatur: +15°CCO₂-Extraktionsdruck: 60 bar

Temperatur im Entspannungsbehälter: +20°C

Druck im Entspannungsbehälter: 50 bar

Behandlungsdauer der 2. Stufe: 200 Minuten

Die Durchflußmenge an CO₂ betrug 15 kg/Stunde.

Nach Ablauf der Behandlungszeit wurden dem Entspannungsbehälter 29,7 g eines Zweiphasengemisches entnommen, das durch einfache Filtration in 15,5 g klares Tabak-Aromaöl und 14,2 g Harz-/Wachsniederschlag aufgetrennt wurde.

Die Ausbeute an klarem Tabak-Aromaöl betrug 1,55% vom eingesetzten Tabak, der Nikotingehalt war 9,55% absolut, das sind 5,2% relativ von dem im Tabak vorhanden gewesenen Nikotin. Das gewonnene Tabak-Aromaöl war frei von Harzen und Wachsen und zeigte bei der Zugabe von 95 Gew.-%igem Ethanol keinen Niederschlag und keine Trübung.

B e i s p i e l 4

1000 g Orient-Tabak (Izmir) (Wassergehalt 7,2%, Nikotingehalt 1,45%) wurden in 8 Liter Petroläther erschöpfend extrahiert und das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 15 Torr restlos abgedampft.

Es wurden 58 g lösungsmittelfreier, dunkler, sirupartiger Primärextrakt erhalten, der mit 23,2 g Kieselgur intensiv vermischt wurde (Mischungsverhältnis 1:0,4). Das Gemisch wurde 180 Minuten lang bei einem Druck von 180 bar und einer Temperatur von +20°C in einem geschlossenen Hochdruckbehälter mit CO₂ behandelt.

Der Druck auf der Entspannungsseite betrug 50 bar, die Temperatur +20°C. Die Durchflußmenge an CO₂ beträgt 10 kg/Stunde.

Nach beendetem Versuch wurden dem Entspannungsbehälter 20 g eines Zweiphasengemisches entnommen, das durch einfache Filtration in 12 g klares, absolutes Tabak-Aromaöl und 8 g Harz/Wachsniederschlag aufgetrennt wurde.

Die Ausbeute an klarem Tabak-Aromaöl betrug 1,2% vom verwendeten Tabak, der Nikotingehalt war 23,2% absolut, das sind 19,17% relativ von dem im Tabak vorhanden gewesenen Nikotin.

Der Harz/Wachsniederschlag hatte einen Nikotingehalt von 57,2% absolut, das sind 31,5% relativ von dem im Tabak vorhanden gewesenen Nikotin.

Das gewonnene Tabak-Aromaöl war frei von Harzen und Wachsen und zeigte bei der Zugabe von 95 Gew.-%-igem Ethanol keinen Niederschlag und keine Trübung.

Beispiel 5

Die Ergiebigkeit des erfindungsgemäß gewonnenen Tabak-Aromaöls wurde wie folgt belegt:

Mit Hilfe bekannter Methoden der Wasserdampfdestillation wurden aus dem gleichen Havanna-Tabak - wie im Beispiel 1 benutzt - 0,14% klares und in 95 Gew.-%-igem Ethanol sich nicht trübendes Tabak-Aromaöl gewonnen. Der Nikotingehalt des Aromaöls betrug 0%.

Zur Beurteilung der Ergiebigkeit wurden in einem Versuch

(Versuch A) 200 mg, in einem weiteren Versuch

(Versuch B) 250 mg

dieses Aromaöls in einer ethanolischen Lösung auf je 1 kg zuvor entaromatisierten Tabak aufgesprüht. In einem weiteren Versuch

(Versuch C) wurden 50 mg

des nach dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 gewonnenen Tabak-Aromaöls in einer ethanolischen Lösung ebenfalls auf 1 kg zuvor entaromatisierten Tabak aufgesprüht.

Der sensorische Vergleich brachte folgendes Ergebnis:

Der Tabak aus Versuch A:

Dieser fiel durch seine geringe Aroma-Intensität auf und war auch bezüglich seines gesamten Aromas auch im Rauchgeschmack wenig ausdrucksvoll.

Der Tabak aus Versuch B:

Er war etwas ausdrucksvoller im Aroma, begleitet von Fremdgerüchen, es wurde ferner eine nachteilige Brenzscharfe im Rauchgeschmack festgestellt.

Der Tabak aus Versuch C:

Er hatte ein intensives, reines abgerundetes Aroma ohne Fremdgeruch und war im Rauchgeschmack voller Herzhaftigkeit. Tabak C wurde eindeutig bevorzugt und ist am besten für die Aromatisierung geeignet.

Case TEX 3

90/S1

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Gewinnung von Aromastoffen aus einem Tabakextrakt, dadurch gekennzeichnet, daß man einen mit einem Lösungsmittel erhältlichen Tabakextrakt (Primärextrakt) mit einem Adsorptionsmittel vermischt, dieses Gemisch mit CO_2 in einem geschlossenen Druckbehälter (Extraktionsbehälter) einer Sekundärextraktion unterwirft und in einem zweiten geschlossenen Druckbehälter (Abscheidebehälter) ein klares, leicht von Harzen und Wachsen abtrennbares Tabakaromaöl mit verringertem Nikotingehalt gewinnt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel zur Herstellung des Primärextrakts Benzol, Toluol, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Methyläthylacetat, Diäthyläther, Aceton, Propan, n-Hexan, Cyclohexan, Petroläther, Dichlormethan, Trichlormethan oder Mischungen dieser Lösungsmittel oder Kohlendioxid verwendet werden.
3. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Adsorptionsmittel bei der Sekundärextraktion Magnesiumoxid, Aktivkohle, Aluminiumoxid, Natrium-Aluminiumsilikat, Bleicherde, Bentonit, Kieselgel, Kieselgur oder zeolithische Molekularsiebe einsetzt.

4. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mischungsverhältnis Primär-extrakt:Adsorptionsmittel von 1:0,1 bis 1:10 anwendet.
5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Sekundärextraktion mit CO_2 im Extraktionsbehälter bei überkritischen Druck- und Temperatur-Bedingungen, bei unterkritischen Druck- und Temperatur-Bedingungen oder bei überkritischen Druck- und unterkritischen Temperatur-Bedingungen arbeitet.
6. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Sekundärextraktion mit CO_2 im Abscheidebehälter bei unterkritischen Druck- und Temperatur-Bedingungen entspannt.
7. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Tabakaromaöl gewonnen wird, dessen Nikotinanteil auf 5 bis 50% relativ (bezogen auf den Nikotingehalt der Tabakblätter vor der Primärextraktion) vermindert ist.
8. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Nikotinreduzierung im Tabak-Aromaöl auf 5 bis 10% relativ (bezogen auf den Nikotin-gehalt der Tabakblätter vor der Primärextraktion) man die Sekundärextraktion mit CO_2 in zwei Stufen durchführt:
 - a. Eine erste Extraktionsstufe mit CO_2 bei einer Temperatur von -25°C bis $+5^\circ\text{C}$ und einem Druck von etwa 20 bis 25 bar im Extraktionsbehälter,
 - b. Eine zweite Extraktionsstufe mit CO_2 durch anschließende Druck- und Temperatursteigerung auf über 25 bar und über 5°C im Extraktionsbehälter.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man im Abscheidebehälter bei unterkritischen Druck- und Temperaturbedingungen entspannt.

10. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sekundärextraktion mit CO_2 während 0,5 bis 8 Stunden durchführt.
11. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Sekundärextraktion CO_2 in einer Menge von 0,3 bis 35 kg/Stunde, bezogen auf 1 kg Tabak, dem der Tabakextrakt entstammt, einsetzt.
12. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Sekundärextraktion im Abscheidebehälter gewonnene Produkt durch Filtration in Harze und Wachse einerseits und klares Tabak-Aromaöl andererseits auftrennt.
13. Klares Tabak-Aromaöl, erhältlich gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Tabak-Aromaöl frei von Polyphenolen, Harzen und Wachsen ist und einen Nikotinanteil von 5 bis 50% relativ besitzt, bezogen auf den eingesetzten Tabak, dem der Tabakextrakt entstammt.
14. Verwendung des Tabak-Aromaöls gemäß einem der vorstehenden Ansprüche zum Aromatisieren von Tabak oder Tabakerzeugnissen.
15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Aromatisierung unmittelbar auf Tabak oder aber auf poröses Trägermaterial oder Tabak-Klebmaterial erfolgt.

