

## Aufarbeitung von *Schisandra Chinensis*

*H. Kranawetter, T. Raab, und W.M. Samhaber*

Institut für Verfahrenstechnik, Johannes Kepler Universität Linz, Austria

### ***Processing of Schisandra Chinensis***

*Schisandra has been a primary medicinal agent of Chinese herbal medicine for centuries. It is famous for its hepatoprotective effect which is due to its high content of dibenzo[a,c]cyclooctadiene lignans. Concentrating fruit juices by means of reverse osmosis preserve the original flavour more than evaporation processes do. For the investigation, a microfiltration and a reversed osmosis system were used on a laboratory scale. Commercial RO membranes, which are normally used for certain desalination processes, were applied for the concentration of the clarified juices. Analysis of the lignans was done by GC-MS. The stability of the lignan molecule during electric ionisation delivers molecule ions with high intensity. The resolution of the compounds on common GC column is also superior. GC-MS is more sensitive and selective for the investigation of Schisandra lignans.*

Hermann Kranawetter  
Institut für Verfahrenstechnik  
Welser Straße 42  
A-4060 Leonding / Austria  
<http://www.ivt.uni-linz.ac.at>

---

### **EINLEITUNG**

In der chinesischen Pflanzenheilkunde hat Schisandra einen hohen Stellenwert. Besonders hervorzuheben ist der hepatoprotektive Effekt, der mit dem hohen Gehalt an Dibenzo[a,c]cyclooctadien-Lignanen in Zusammenhang steht. Traditionell werden Beeren, Samen, Blätter, Wurzeln und die Rinde in den verschiedensten Formulierungen genutzt. Nach ersten Versuchen des Anbaus in Mitteleuropa, welche vergleichbare Qualitäten lieferten, werden nun weitere Untersuchungen völlig neuer Produktformulierungen von *Schisandra chinensis* am Institut für Verfahrenstechnik der Universität Linz durchgeführt. Membranverfahren bieten dabei die Möglichkeit, ohne Erwärmung des Produkts ein keimarmes Konzentrat herzustellen. Durch Umkehrosiose wird dem Saft beinahe inhaltsstoffreies Wasser entzogen. Im Gegensatz zu den bei der Fruchtsaftkonzentrierung herkömmlichen Eindampfverfahren ist dabei keine thermische Belastung des Produkts notwendig.



GC-MS ist zur Charakterisierung der Lignane von *Schisandra chinensis* in Hinblick auf Sensitivität, Selektivität und Auflösung den traditionellen Methoden TLC und HPLC weit überlegen.

Die Stabilität des Lignan-Moleküls während der Ionisierung führt zu einer ausgeprägten Intensität der Molekülionen, was die Auflösung von komplizierten Chromatogrammen wesentlich erleichtert. Die Probenvorbereitung beschränkt sich auf Verdünnen der wäßrigen Lösungen oder Öle.

## SAFTKONZENTRIERUNG MITTELS MEMBRAN-TRENNVERFAHREN

Im Gegensatz zu den bei der Fruchtsaftkonzentrierung herkömmlichen Eindampfverfahren ist bei den Membrantrennverfahren keine thermische Belastung des Produkts notwendig. Durch die Anwendung von Drücken bis zu 150 bar sind keimarme Konzentrate mit über 40° Brix herstellbar. Verwendet wurden handelsübliche Membranen, die Anlagenkonfiguration erlaubt eine Membranfläche von ca. 1m<sup>2</sup>.

Als Ausgangsprodukt dienten 109 kg Beeren, die in Österreich geerntet worden sind. Nach dem Reibeln verblieben 94,2 kg Früchte. Durch Pressen wurden daraus 45,1 kg Saft und 47,7 kg Preßkuchen gewonnen.

Zur Mikrofiltration und Umkehrosiose kam eine Membrantrennanlage im Labormaßstab zum Einsatz, wobei der Mikrofiltrationsprozeß für die Klärung mit Drücken bis 4 bar durchgeführt wurde. Für die Konzentrierung der geklärten Säfte durch Umkehrosiose wurden Drücke bis zu 130 bar angewendet.

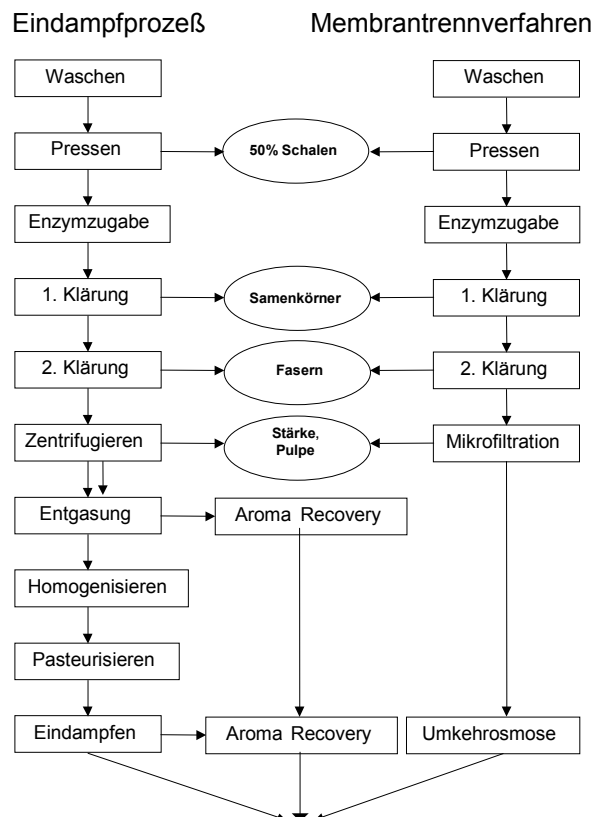
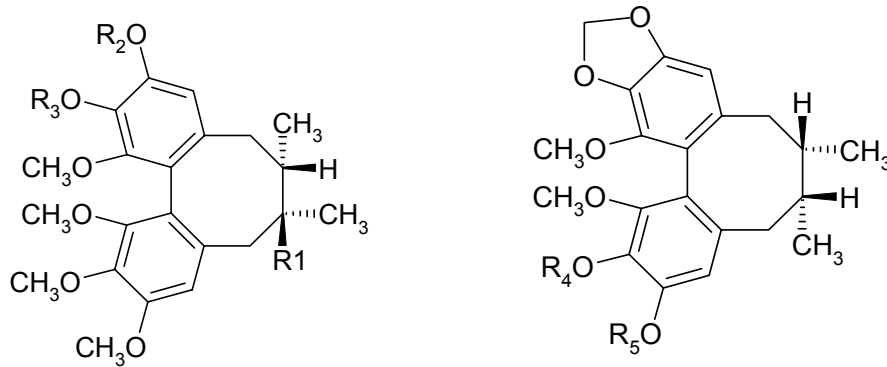


Abbildung 1: Fließschema zur Herstellung von Saftkonzentraten

## ANALYTIK

Bis dato wurden über 40 verschiedene Lignane aus dem Unverseifbaren isoliert und charakterisiert. Da sich diese Verbindungen teilweise nur durch ihre Stereoisomerie unterscheiden, ist deren Untersuchung an hohe Selektivität gebunden.

Bei den Verfahrensschritten der Pasteurisation, des Eindampfens und der Aromarückgewinnung kommt es zu einer thermischen Belastung des Produktes.

Tabelle 1: Struktur verschiedener Lignane aus *Schisandra chinensis*

Lignan	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
Schisandrin	OH	Me	Me	Me	Me
Gomisin A	OH		-CH <sub>2</sub>	Me	Me
Gomisin N	H	Me	Me		-CH <sub>2</sub> -
Deoxyschisandrin	H	Me	Me	Me	Me
Wuweizisu C	H		-CH <sub>2</sub> -		-CH <sub>2</sub> -

Die Lignane stellen eine umfangreiche Gruppe an ähnlichen und isomeren Verbindungen dar, welche durch konventionelle Methoden wie TLC und HPLC nur unzureichend aufgelöst werden kann. Die Gaschromatographie unter Verwendung von unpolaren Säulen, wie HP5-MS, wird traditionellerweise für die Untersuchung des Unverseifbaren eingesetzt. Durch die ausgeprägte Stabilität der Lignangerüstmoleküle

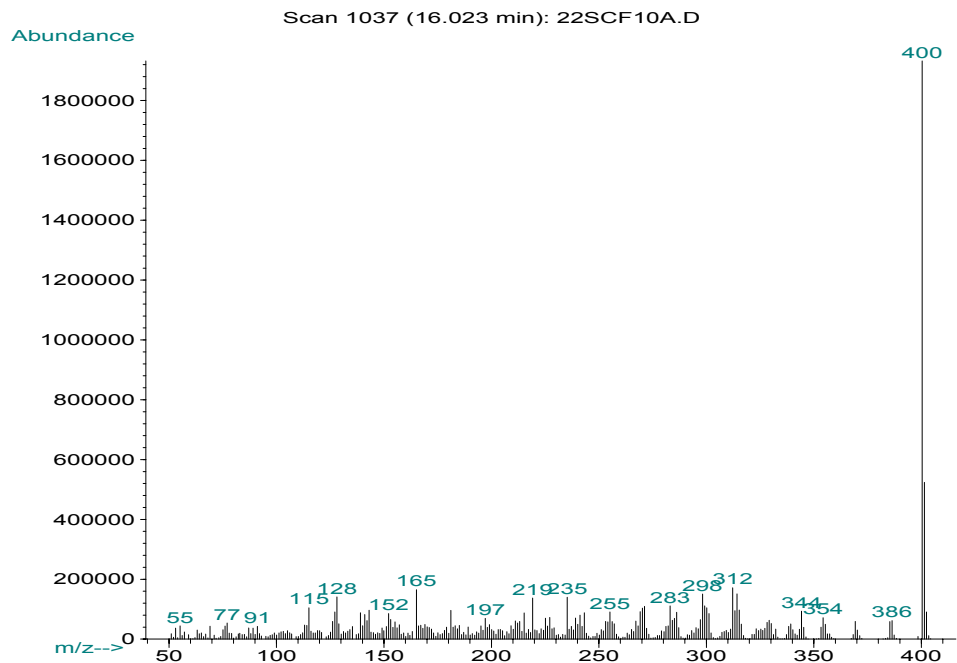


Abbildung 2: Massenspektrum von Gomisin N

fragmentieren diese bei 70eV kaum. Dadurch steht dem Analytiker in vielen Fällen die Molmasse sofort zur Verfügung, was die Suche, auch neuer Lignane, erheblich erleichtert. Durch Verdünnen mit Isopropanol für wäßrige Proben (1/10) und Isooctan (1/100) für lipophile Matrizen können die Proben einfach und schnell vorbereitet werden. Als interner Standard dient 5- $\alpha$ -Cholestan.

Folgende Geräteeinstellungen wurden verwendet:

Gerät: HP 5971 MS mit HP 5890 GC  
 Säule: HP5-MS (30m x 0,25mm x 0.25 $\mu$ m)  
 Temperaturprogramm: 150°C für 2 min; 10°C/min auf 290°C; 290°C für 10 min  
 Injektion: Splittless, 280°C, 1  $\mu$ l  
 Detektortemperatur  
 (Transfer Line): 280°  
 Scan: 10-700 amu  
 SIM-Fragmente: 384, 400, 416, 432 amu

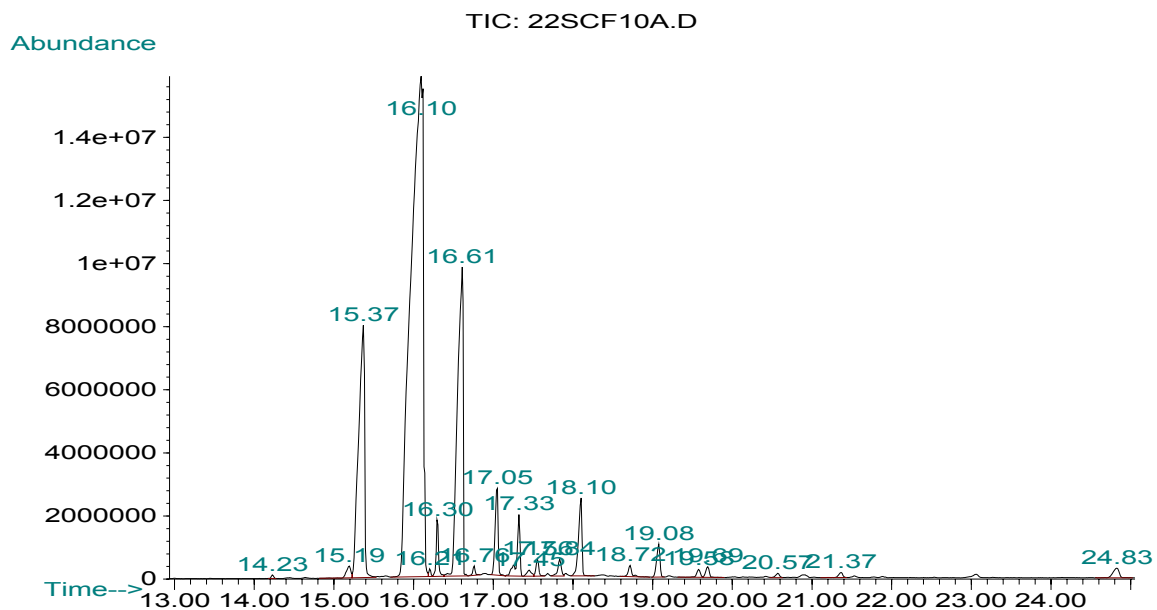


Abbildung 3: GC-MS Chromatogramm von Schisandraöl

Lignan	Bestimmungsgrenze Korrelationskoeffizient	
	[ng/ $\mu$ l]	[ng/ $\mu$ l]
Schisandrin	0,13	0,9999
Gomisin A	0,10	1,0000
Gomisin N	0,14	1,0000
Wuweizisu	0,13	0,9999

Tabelle 2: Kenndaten der Analysenmethode für n=7

Die Robustheit und Einfachheit der Methode ist vor allem im Hinblick auf klinische Studien von Interesse.

## ERGEBNISSE

Der Rohsaft und die Saftkonzentrate wurden weiters mittels Ionenpaarchromatographie auf Genußsäuren und durch Ionenchromatographie mit gepulster Amperometrie auf Kohlenhydrate untersucht. Durch Titration (pH 7) mit 1,0 M Natronlauge wurde die Gesamtsäure ermittelt.

Parameter	Rohsaft	Konzentrat
Schisandrin [mg/L]	4	29
Gomisin A [mg/L]	1	7
Gomisin N [mg/L]	<1	<1
Wuweizisu C [mg/L]	<1	<1
°Brix	14	41
Gesamtsäure [mval]	1280	4160
Citronensäure [g/L]	52	163
Äpfelsäure [g/L]	20	78
Glucose [g/L]	20	101
Fruktose [g/L]	27	123

Tabelle 3: Meßergebnisse der Saftuntersuchungen

Parameter	Kerne	Holz
Schisandrin [g/kg]	4,13	1,43
Gomisin A [g/kg]	0,97	1,06
Gomisin N [g/kg]	2,44	0,71
Wuweizisu C [g/kg]	0,63	0,27

Tabelle 4: Meßergebnisse der Nebenprodukte

## ZUSAMMENFASSUNG

Mittels Umkehrosiose läßt sich aus den Früchten von *Schisandra chinensis* ein Konzentrat herstellen, welches einen nachweisbaren Gehalt an Lignanen aufweist. Die Kerne fallen dabei als Nebenprodukt an. Der größte Teil der Lignane ist allerdings in den lipophilen Anteilen der Kerne, Rinden und Hölzer von Schisandra enthalten. Auch das Aroma verschiedener Pflanzenteile stellt eine einzigartige Komposition dar. Die Vielfalt der aus *Schisandra* zu gewinnenden Produkte läßt einen intensiveren Anbau in Mitteleuropa sinnvoll erscheinen. Mittels GC-MS steht für die Untersuchung von Lignaneneine robuste, einfache und präzise Analysenmethode zur Verfügung.