

Experimentelle Untersuchungen zur wässrigen Kreuzstromextraktion von Krappwurzelfarbstoff

Jens-Uwe Gerking, Torsten Herfort, Eckhard Meyer, Josef Schmadl

1. Einleitung

Pflanzenfarbstoffe kommen derzeit nur in Spezialanwendungen zum Einsatz, da synthetische Farbstoffe wesentlich kostengünstiger erhältlich sind. Das Interesse an Naturfarbstoffen steigt jedoch zusehends mit wachsendem Umwelt- und Gesundheitsbewusstsein der Menschen, z. B. in der Lebensmittel- und Textilindustrie. Herkömmliche Färbetechniken sind für industrielle Anwendungen ungeeignet, da früher mit der ganzen Pflanzenmasse manuell gefärbt wurde, für den Einsatz mit heutigen Färbemaschinen aber nur konditionier- und dosierfähige, in der Regel volllösliche Farbstoffe in Frage kommen. Auch der in dieser Arbeit untersuchte, als „Färberröte“ seit jeher bekannte, rote Krappwurzelfarbstoff war im „Chemiezeitalter“ nahezu in Vergessenheit geraten. Seit einigen Jahren ist er wieder vermehrt Gegenstand von Forschungsarbeiten sowohl in der Landwirtschaft als nachwachsender Rohstoff, wie auch in der Textilfärbung und in der verfahrenstechnischen Wertstoffabtrennung. Halbquantitative Vorversuche [1,2] mit einer einfachen Apparatur hatten gezeigt, dass der Krappwurzelfarbstoff mit drei Extraktionsstufen im wässrigen Kreuzstrom mit guter Ausbeute extrahierbar war und bei Extraktionstemperaturen um 90 °C die besten Färberegebnisse lieferte. In dieser Arbeit werden Einflüsse verschiedener verfahrenstechnischer Parameter des Extraktionsprozesses auf Farbstoffausbeute, Extraktionskinetik und Färbequalität quantitativ untersucht als Beitrag zur Entwicklung eines Industrieverfahrens zur Isolierung eines konditionierfähigen Färbeproduktes.

2. Versuchstechnik

Die verwendete Miniplant-Technikumsapparatur ist in Abbildung 1 vereinfacht dargestellt. Es handelt sich um einen mit Thermoöl beheizbaren Kreislauf mit Extraktvorlage, Pumpe und Extraktor (wahlweise 5 l und 15 l) mit UV-Vis-Online-Analytik, für die ein Spektralphotometer vom Typ V560 der Firma Jasco mit einer 0,1 mm-Durchflussküvette eingesetzt wurde. Für die Extraktion wurde jeweils Extraktionsmittel vorgelegt und auf die gewünschte Extraktionstemperatur erwärmt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden zunächst der Messvorgang und unmittelbar darauf die Extraktion gestartet. Der Prozess wurde isotherm durchgeführt und anhand der UV-Vis-Absorption bei konstanter Wellenlänge oder – je nach Versuchsziel – anhand des im Intervall-Scan aufgenommenen Gesamtspektrums im Be-

reich 200 – 600 nm kontrolliert. Versuchsende war das Erreichen der theoretischen Trennstufe entsprechend dem Sorptionsgleichgewicht mit einem Absorptionsmaximum bei konstanter Wellenlänge.

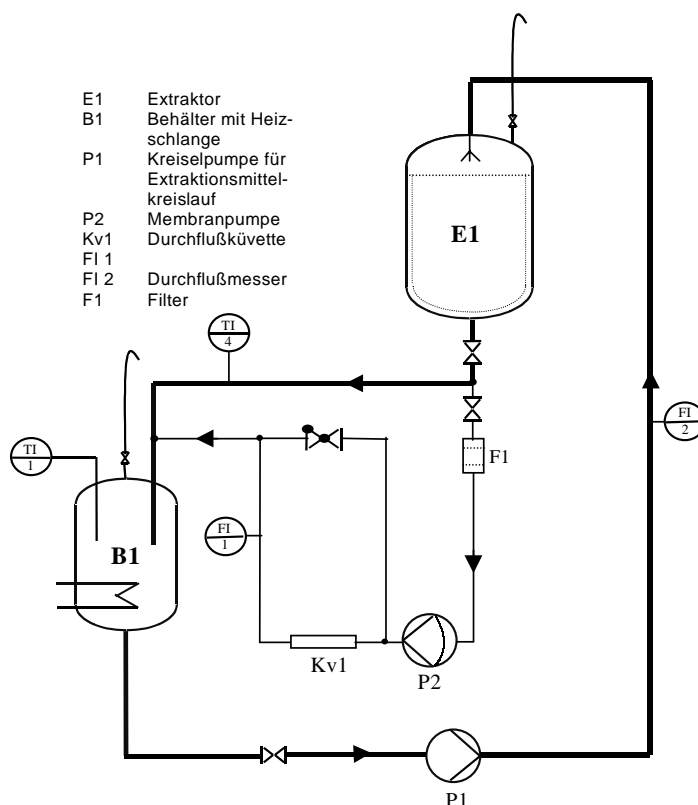


Abb. 1: Extraktionsapparatur mit on-line-Messschleife für die UV-Vis-Spektrophotometrie

Abbildung 2 zeigt die Spektren der wichtigsten, für Krapp bekannten Einzelfarbstoffe aus der Gruppe der Anthrachinon-Farbstoffe im Vergleich zum Spektrum eines wässrigen Krapp-Extraktes. Obwohl der Farbstoffanteil im Extrakt nur etwa 10 % der gesamten Trockenmasse ausmacht, dominieren die Farbstoffe das UV-Vis-Spektrum, welches sich im Wesentlichen als eine Überlagerung der Einzelspektren von Alizarin, Ruberythrinsäure und Purpurin darstellt. Ein Absorptionsmaximum der Einzelspektren liegt jeweils bei 260 nm. Insbesondere im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm unterscheiden sich die Maxima der Einzelsubstanzen jedoch deutlich. Die Überlagerung bewirkt daher, dass im Spektrum eines wässrigen Krapp-Extraktes zwischen 400 und 500 nm ein relativ flacher, breiter Peak, bei 260 nm dagegen ein gut ausgeprägtes Maximum erscheint. Zum steilen Anstieg im Bereich unter 220 nm tragen vor allem nicht färbende Inhaltsstoffe im Krapp-Extrakt bei.

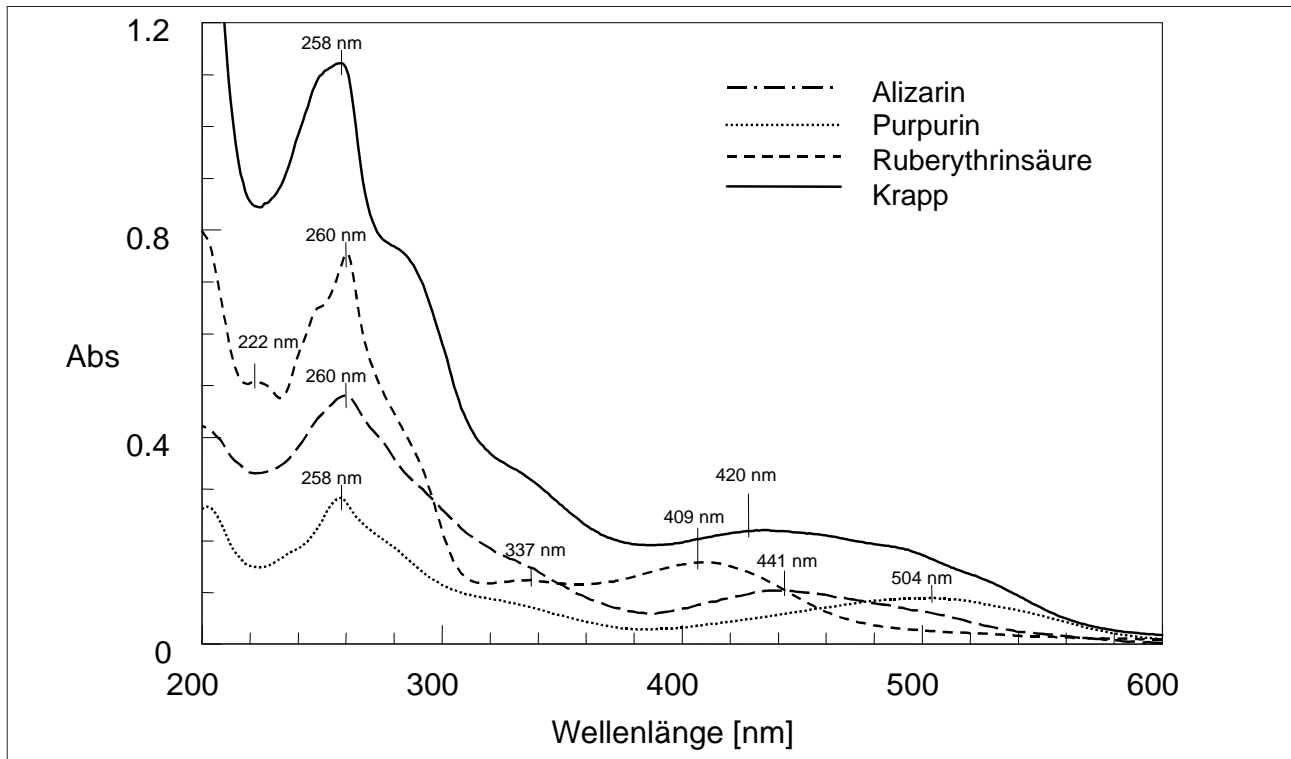


Abb. 2: UV-Vis-Spektren wässriger Lösungen der wichtigsten Krapp-Einzelfarbstoffe im Vergleich zu Krapp-Extrakt.

Abbildung 3 zeigt ein typisches, im Intervall-Scan-Verfahren aufgenommenes Spektrum. Während der Extrakt die Durchflussküvette durchströmt, wird vom Spektrometer in vorgegebenen Zeitabständen ein Spektrum im Bereich 200...600 nm aufgenommen. In der Auswertung wurde daraus der zeitliche Verlauf der Absorption (Extinktion) bei einer beliebigen Wellenlänge ermittelt. Außerdem konnten mit dieser Technik zeitliche Verschiebungen der Absorptionsmaxima im Verlaufe des Extraktionsprozesses, bedingt durch die komplexe Koextraktion verschiedener Farbstoffkomponenten, beobachtet werden.

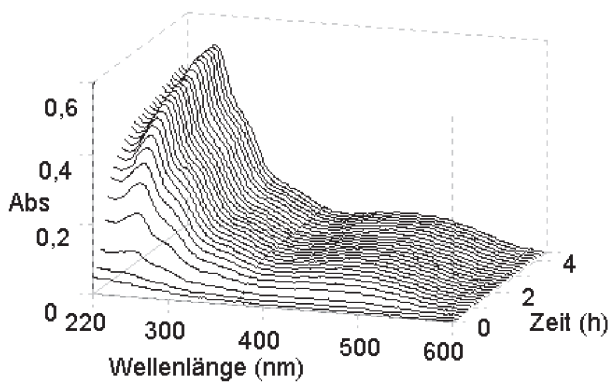


Abb. 3: Typische Intervall-Scan-Messung eines Krapp-Extraktionsversuches bei $T_{extr} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Einfluss der Stufenzahl auf Extraktionsausbeute und Extraktzusammensetzung

Abbildung 4 zeigt das UV-Vis-Spektrum für drei aus einer Reihe von acht Extraktionsstufen bei 90 °C, gemessen jeweils am Ende des Extraktionsprozesses. Das Maximum bei 420 nm deutet auf Ruberythrin säure als dominieren-

den Farbstoff in der ersten Stufe hin, was sich mit der besseren Löslichkeit im Vergleich zum reinen Alizarin erklären lässt. In den folgenden Stufen verschiebt sich das Maximum zu höheren Wellenlängen in einen Bereich, in dem bevorzugt das reine Alizarin, aber auch Purpurin absorbiert. Eine Erhöhung der Alizarin-Konzentration auf Kosten der Ruberythrin säure wird daneben durch Abspal-

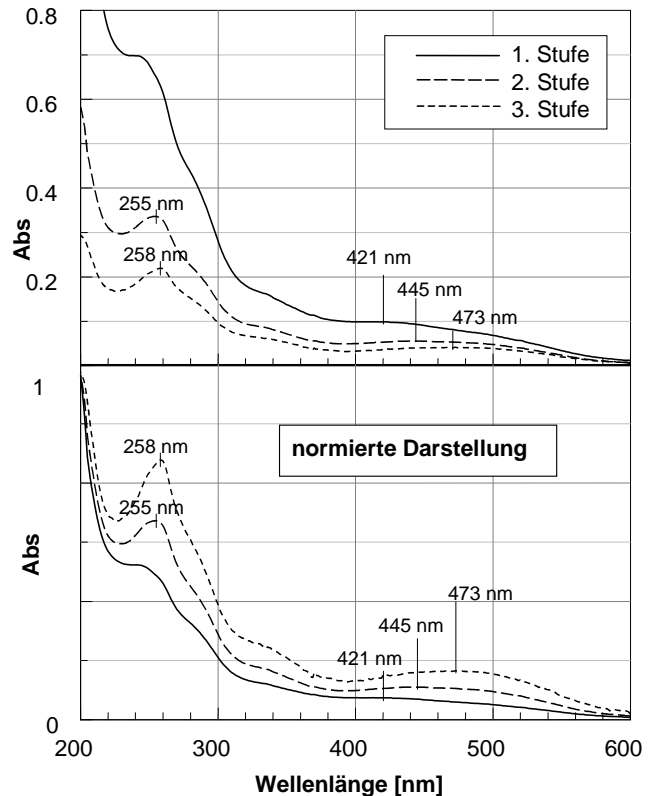


Abb. 4: UV-Vis-Spektren der Extrakte Nr. 1, 2 und 3 aus einer achtstufigen Kreuzstromextraktion bei $T_{extr} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ als Absorption (oben) und normierte Absorption (unten) in Abhängigkeit von der Wellenlänge.



tung des Zuckers von der Ruberythrinsäure, begünstigt durch die hohen Temperaturen und den im Verlauf der Extraktion absinkenden pH-Wert, hervorgerufen. Auch bei niedrigen Wellenlängen erfährt das Spektrum von Stufe zu Stufe deutliche Veränderungen. Das Maximum bei 260 nm tritt mit zunehmender Stufenzahl stärker hervor, die Absorption unter 220 nm, die in der ersten Stufe die Farbstoffabsorption bei 260 nm noch um ein Mehrfaches übertraf, liegt ab der dritten Stufe nur noch geringfügig darüber. Dieses Verhalten wird besonders in der normierten Darstellung deutlich. Daraus ergeben sich erste Hinweise auf in der ersten Extraktionsstufe bevorzugt koextrahierte und deshalb in erheblicher Konzentration vorhandene nicht färbende Begleitstoffe.

Abbildung 5 gibt die Extraktionsausbeute in Abhängigkeit von der Zahl der Extraktionsstufen bei $T = 90\text{ °C}$ an. Dabei wurden für acht Extraktionsstufen zunächst die jeweiligen Trockenmassen der Extrakte bestimmt und durch Extrapolation bis zu Stufe 15 weiter berechnet. Mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,98 ergibt sich bei Stufe 15 eine extrahierte Trockenmasse von 0,26 g, das sind 0,2 % des Wertes der ersten Stufe. Mit dieser Näherung wurde für 15 Extraktionsstufen eine 100%ige Extraktion angenommen. Davon ausgehend wurden die Ausbeuten der einzelnen Stufen berechnet und aufsummiert. Entsprechend Abbildung 5 werden nach drei Stufen 90 % und nach acht Stufen 98 % der Gesamtausbeute erzielt. Nicht berücksichtigt ist dabei, welchen Anteil die Farbstoffe an der extrahierten Trockenmasse haben. Für die Ermittlung der Farbstoffausbeute wurde die Absorption bei 420 nm herangezogen und analog vorgegangen. Dabei ergab sich eine deutlich geringere Ausbeute. Nach acht Extraktionsstufen ist eine Ausbeute von 85 % der auf 15 Stufen extrapolierten Gesamtfarbstoffmenge erreicht.

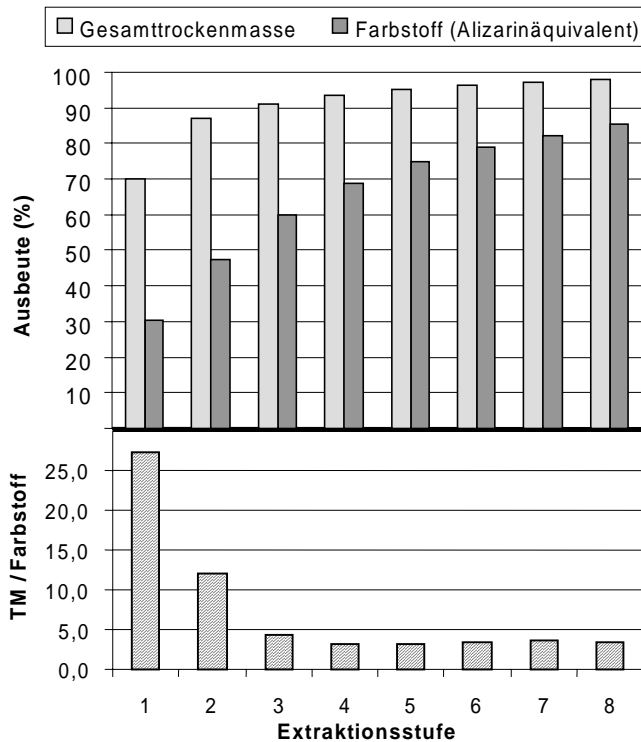


Abb. 5: Gesamtausbeute und Farbstoffausbeute (oben) sowie Verhältnis von extrahierter Trockenmasse zu Farbstoffmenge (unten) bei $T_{\text{extr}} = 90\text{ °C}$ in Abhängigkeit von der Extraktionsstufe

Die Farbstoffe in Krapp sind demnach deutlich schlechter wasserlöslich als andere, koextrahierte Inhaltsstoffe. Das Verhältnis der gesamten extrahierten Trockenmasse zum extrahierten Farbstoff beträgt entsprechend Abbildung 5 (unten) im Extrakt der ersten Stufe noch ca. 30, schon ab der dritten Stufe ist es auf unter fünf abgesunken und bleibt in den weiteren Stufen etwa konstant.

4. Einfluss der Temperatur auf Extraktionsausbeute und -kinetik

In Abbildung 6 ist die Absorption bei 255 nm in Abhängigkeit von der Zeit jeweils für die 1. Extraktionsstufe bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 und 90 °C dargestellt.

Bis auf die – möglicherweise wegen einer Störung der UV-Vis-Messung – nur teilweise vergleichbare Extraktion bei 50 °C stellt sich bei allen untersuchten Temperaturen nach maximal 4 h ein konstanter Wert für die Absorption ein, der erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zunimmt.

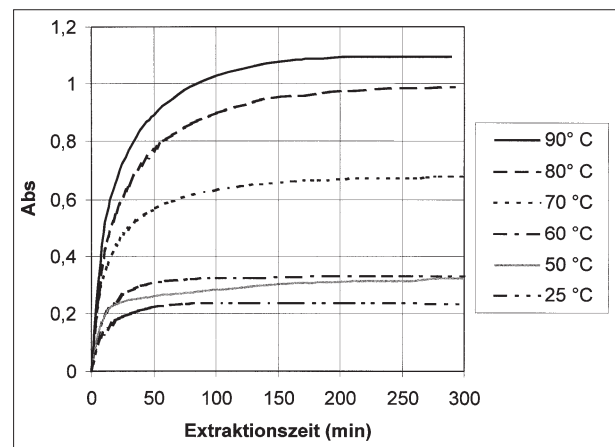


Abb. 6: Absorption bei konstanter Wellenlänge (255 nm) in Abhängigkeit von der Extraktionszeit für unterschiedliche Extraktionstemperaturen

Der Einfluss der Temperatur auf die gesamte extrahierte Trockenmasse ist gering, wie aus Abbildung 7 (oben) hervorgeht. Eine Temperaturerhöhung von 25 auf 90 °C bewirkt einen Anstieg der extrahierten, nach Trocknung gravimetrisch ermittelten Trockenmasse um lediglich 20 %. Der größte Teil der wasserlöslichen Inhaltsstoffe in Krapp ist demnach kaltwasserlöslich.

Betrachtet man die Farbstoffabsorption Abs_{∞} , in Abbildung 7 (unten), zeigt sich demgegenüber ein deutlicher Temperatureinfluss, der zwischen 60 und 80 °C zu einem sprunghaften Anstieg der Farbstoffausbeute führt, so dass bei 90 °C eine um ca. Faktor 5 höhere Ausbeute als bei 25 °C erzielt wird. Da die UV-Vis-Absorption entsprechend Abbildung 2 aus einer Überlagerung der Einzelkomponenten hervorgeht, kann dieses Verhalten auf die unterschiedlichen Sorptionsisothermen der Einzelkomponenten zurückgeführt werden. Ein großer Teil der Inhaltsstoffe, u. a. Ruberythrinsäure, ist auch bei Raumtemperatur in Wasser gut löslich, während insbesondere Alizarin und Purpurin nur bei höheren Temperaturen in Lösung übergehen [3] und erst dann einen merklichen Einfluss auf das Gesamtspektrum ausüben.

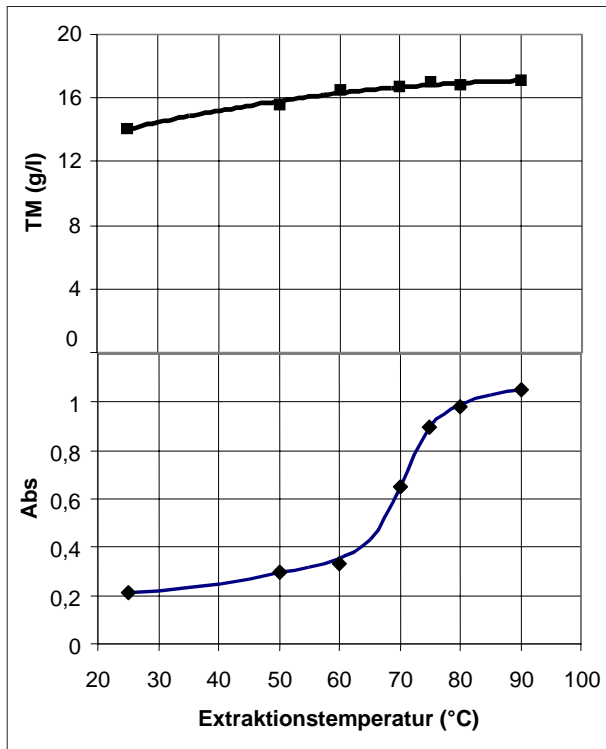


Abb. 7: Extrahierte Trockenmasse (oben) und Absorption bei $t = \infty$ (unten) in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur.

Abbildung 8 zeigt den Verlauf der normierten Absorption Abs/Abs_{∞} bei konstanter Wellenlänge in Abhängigkeit von der Extraktionszeit bei den ersten drei Extraktionsstufen für je ein Beispiel aus den Gruppen hoher und niedriger Extraktionstemperaturen entsprechend Bild 6. Erwartungsgemäß sollte die Extraktion bei hohen Temperaturen schneller ablaufen. Der beispielhafte Vergleich der ersten Stufen ergibt jedoch, dass bei Temperaturen zwischen 25 °C und 60 °C der Endwert schneller erreicht wird als bei Temperaturen zwischen 70 °C und 90 °C. Hingegen bestätigt sich die Erwartung beim Vergleich zweier Isothermen jeweils der zweiten und dritten Stufe.

Bei niedrigen Temperaturen wird das Absorptionsverhalten der ersten Extraktionsstufe von den leicht löslichen Begleitstoffen bestimmt. Der Endwert wird schneller erreicht, da die schwer löslichen Komponenten in der ersten Extraktstufe einen sehr geringen Anteil am Gesamtextrakt ausmachen. Erst mit fortschreitender Abreicherung der leicht löslichen Komponenten in der zweiten und dritten Extraktionsstufe dominiert die Kinetik der schwerer löslichen Farbstoffe das Gesamtverhalten. Die Löslichkeit von Alizarin bei Temperaturen um 50 °C ist jedoch offenbar so niedrig, dass die Absorption selbst nach einer Extraktionsdauer von ca. 12 h in der 3. Stufe noch nicht ihren Maximalwert erreicht hat (Abbildung 8 unten).

5. Färbeergebnisse

Abbildung 9 zeigt die Ergebnisse von Probefärbungen auf alaugebeizter Baumwolle mit Extrakten unterschiedlicher Extraktionstemperaturen. Für die Darstellung wurden die Werte der Helligkeit L^* und des Grün-Rot-Anteils a^* aus dem $L^*a^*b^*$ -Farbsystem ausgewählt.

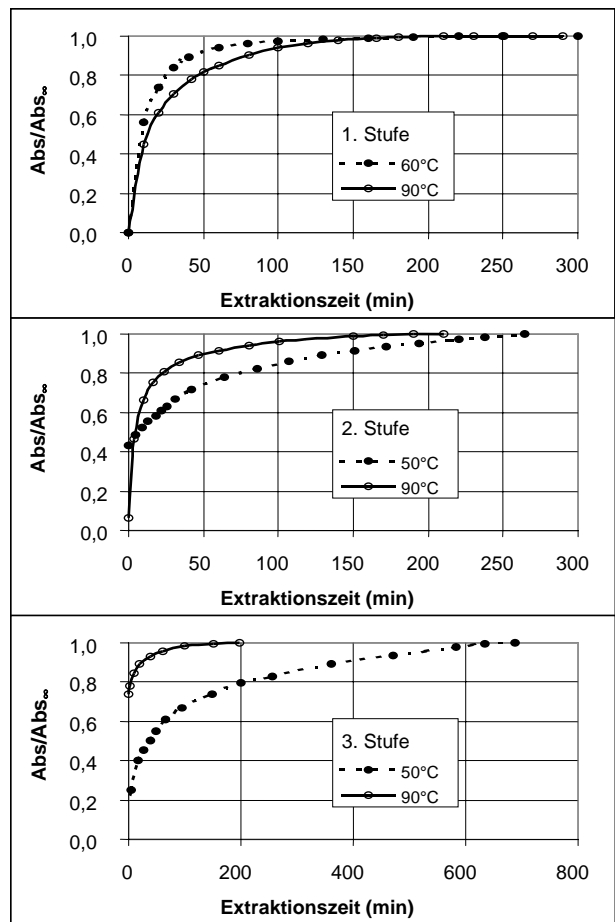


Abb. 8: Normierte Absorption Abs/Abs_{∞} für je zwei Isothermen der ersten drei Extraktionsstufen in Abhängigkeit von der Extraktionszeit.

Analog zu den Ergebnissen der UV-Vis-Messungen unterscheiden sich Extrakte, die bei 25 – 60 °C hergestellt wurden, auch bei Probefärbungen nur wenig. Bei 70 °C ist aber auch hier ein sprunghafter Anstieg zu verzeichnen, d. h. die Helligkeit der Färbungen sinkt und der Rot-Ton wird intensiver. Oberhalb von 80 °C ist eine Abschwächung der Färbungen zu verzeichnen, obwohl die UV-Vis-Messungen bei 90 °C die höchsten Farbstoffausbeuten nachwiesen. Hierin zeigt sich die Temperaturempfindlichkeit der Farbstoffextrakte, die bei Temperaturen oberhalb 80 °C einen merklichen Abbau der Farbstoffe verursacht.

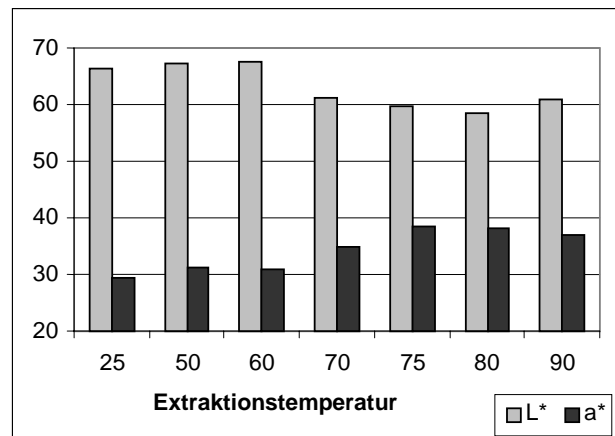


Abb. 9: Farbwerte L^* und a^* von Probefärbungen mit Extrakten aus der ersten Extraktionsstufe in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur.

Abbildung 10 stellt die Farbwerte von Probefärbungen mit Extrakten aus drei Extraktionsstufen gegenüber. Obwohl gemäß Abbildung 5 im Extrakt der zweiten Stufe nur noch halb soviel Farbstoff wie in der ersten Stufe enthalten ist, erweist sich die Färbung mit der zweiten Stufe kaum verändert. Während die Helligkeit leicht ansteigt, bleibt der Rotton nahezu gleich. Wie Abbildung 4 zeigte, erfolgt eine starke Überlagerung der Farbstoffabsorption im Spektrum der 1. Stufe durch nicht färbende Begleitstoffe. Abbildung 7 bestätigt quantitativ das Vorhandensein koextrahierter Begleitstoffe überwiegend in der 1. Stufe. Dies erklärt auch die qualitativ schlechteren Färbergegebnisse mit Extrakten dieser Stufe.

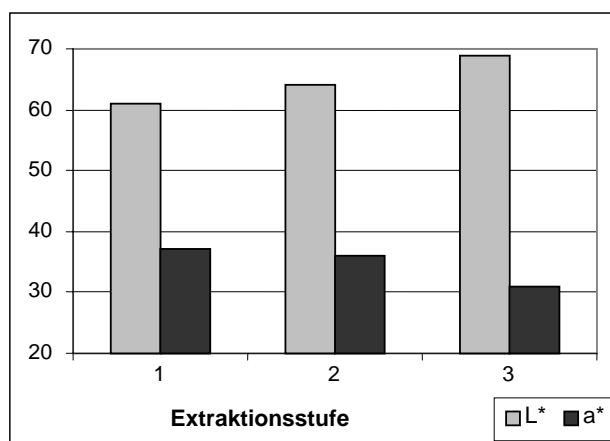


Abb. 10: Farbwerte L^* und a^* von Probefärbungen mit Extrakten aus den ersten drei Extraktionsstufen bei $T_{\text{extr}} = 90^\circ\text{C}$.

6. Zusammenfassung

In einer Technikumsapparatur mit 15-l-Extraktor und UV-Vis-Online-Messtechnik wurde der Einfluss der Stufenzahl und der Temperatur auf die Extraktionsausbeute, -kinetik und Färbequalität bei der wässrigen Extraktion von Krappwurzel-Farbstoff untersucht. Es zeigte sich, dass bei 90°C mit acht Extraktionsstufen 98 % der Gesamttrockenmasse, aber nur 85 % der eigentlichen Farbstoffe extrahiert werden. Dabei werden ca. 2/3 der Begleitstoffe bereits in der 1. Stufe extrahiert, eine Extraktionsausbeute, die für den Farbstoffanteil erst nach der 4. Stufe erreicht wird. Wird eine quantitative Kreuzstromextraktion von Krapp angestrebt, so ist eine relativ hohe Zahl von Extraktionsstufen notwendig.

Während der größte Teil der wasserlöslichen Begleitstoffe schon bei niedrigen Temperaturen extrahiert wird, erfordert die quantitative Gewinnung von Farbstoff eine Mindesttemperatur von 75°C . Die Extraktionsgeschwindigkeit steigt erwartungsgemäß mit der Temperatur, was aber eindeutig nur bei der zweiten und dritten Stufe beobachtet werden konnte. Bei der ersten Stufe wird dieser Trend wegen der massiv koextrahierten, gut löslichen Begleitstoffe umgekehrt.

Die besten Färbergegebnisse wurden mit Extrakten erzielt, die bei 80°C gewonnen wurden. Mit dem erststufigen Krapp-Extrakt ließ sich wegen des hohen Anteils

an Begleitstoffen keine dem Farbstoffgehalt entsprechend bessere Färbung als in der Folgestufe erzielen.

Zur Verringerung der Stufenzahl bietet sich ein intensiverer Zellaufschluss (mechanisch, fermentativ, Quellung) oder die Verwendung anderer Lösungsmittel an. Für eine Verbesserung der Färbereigenschaften sollte der Rohstoff so vorbehandelt werden, dass ein günstigeres Verhältnis Farbstoffe/Begleitstoffe entsteht, z. B. mit einer kalten Vorextraktion oder einer fermentativen bzw. enzymatischen Umwandlung der Begleitstoffe.

7. Danksagung

Für die finanzielle Förderung dieses Vorhabens sind wir dem Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie zu Dank verpflichtet.

8. Literatur

- [1] Abramowski, S.: Extraktion und Trocknung von Inhaltsstoffen der Krapp-Wurzel. Diplomarbeit TFH Wildau, 1998.
- [2] Meyer, E.; Abramowski, S.; Schmadl, J.: Extraktion und Trocknung von Krappwurzel-Farbstoff. Wissenschaftliche Beiträge der TFH Wildau, Heft 2/1998
- [3] Schweppe, H.: Handbuch der Naturfarbstoffe. ecomed, Landsberg/Lech, 1992

Autoren

Dr.-Ing. Eckhard Meyer

Institut für Umweltforschung Schlieben
Gartenstr. 43
04936 Schlieben
Tel. (03 53 61) 534
E-Mail: ifu@ifu-schlieben.de

Dipl.-Ing. Jens Uwe Gerking

Cand. Ing. Torsten Herfort

Prof Dr.-Ing. Josef Schmadl

Technische Fachhochschule Wildau
Technikum für Thermische Verfahrenstechnik
Tel. (0 33 75) 508-110
E-Mail: jschmadl@igw.tfh-wildau.de