



Abschlussbericht

***Entwicklung neuartiger ökologischer Druckfarben
unter Nutzung von Naturfarbstoffen aus
Färberpflanzen und Untersuchung der
technologischen Anforderungen zur Substitution
umweltkritischer synthetischer Farbpigmente***

***Teilvorhaben 2:
Bereitstellung von Naturfarbstoffen aus
Färberpflanzen***

Gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.

Themenblatt-Nr.: 42.13.430

Projekt/Förderkennzeichen (FKZ): 00NR185

Langtitel: **Bereitstellung von Naturfarbstoffen aus Färberpflanzen**

Kurztitel: Ökologische Druckfarben

Projekt: Öl-, Energie- und Industriepflanzen

Projektleiter: Dr. habil. Armin Vetter

Abteilung: Pflanzenproduktion

Abteilungsleiter: Dr. habil. Armin Vetter

Laufzeit: 11/2000 bis 06/2004

Auftraggeber: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

Name des Bearbeiters: Dipl.Gerberei-Ing. (FH) Michael Conrad

Jena, im September 2004

(Prof. Dr. Gerhard Breitschuh)
Präsident

(Dr. habil Armin Vetter)
Projektleiter

Inhalt

	Seite
1 Einleitung	3
2 Material und Methoden	4
2.1 Pflanzenmaterial	4
2.1.1 Gelbfärbende Pflanzen	4
2.1.2 Rotfärbende Pflanzen	5
2.1.3 Färberknöterich (Indigo)	6
2.2 Extraktionsmethoden	7
2.2.1 Färberwau, Färberscharte und Färberhundskamille	7
2.2.2 Herstellung von Schüttgelb aus Kreuzdornbeeren	10
2.2.3 Krapp	10
2.2.4 Klatschmohn	12
2.2.5 Färberknöterich (Indigo)	12
2.3 Herstellung von Farblacken für kleintechnische Versuche	13
2.3.1 Extraktion des Pflanzenmaterials	13
2.3.2 Verlackung der Farbstoffextrakte	13
3 Ergebnisse	15
3.1 Gelbfärbende Pflanzen	15
3.1.1 Färberwau/ Färberhundskamille	15
3.1.2 Färberwau/ Färberscharte	16
3.1.3 Färberhundskamille/ Färberscharte	17
3.1.4 Kreuzdornbeeren (Schüttgelb)	17
3.2 Rotfärbende Pflanzen	18
3.2.1 Krapp	18
3.2.1.1 Druckfarbenversuche	18
3.2.1.2 Versuche zur Minimierung des Zuckergehaltes	19
3.2.2 Klatschmohn	22
3.3 Färberknöterich (Indigo)	22
4 Weitere Einsatzgebiete für pflanzliche Farbstoffextrakte und Pigmente	24
4.1 Färbung von Epoxidharzen	25
4.2 Färbung von Verbundwerkstoffen	26
4.3 Färbung von chromfrei gegerbten Leder	27
5 Zusammenfassung	29
6 Literatur	30
6 Anlagen	

1 Einleitung

Das Ziel des Teilvorhabens "Bereitstellung von Naturfarbstoffen aus Färberpflanzen zur Entwicklung neuartiger ökologischer Druckfarben" war es, aus Pflanzenmaterial Farbextrakte definierter Zusammensetzung herzustellen, die bei der Verlackung reproduzierbare Farblacke ergeben und damit geeignet sind, die herkömmlichen synthetischen Farbstoffe zu substituieren. Um eine teilweise Substitution von synthetischen Pigmenten durch aus Pflanzen gewonnene Farbstoffen für den Einsatz in der Druckfarbenherstellung zu ermöglichen, ist es notwendig, entsprechendes pflanzliches Material zu produzieren. Wichtig ist hierbei die Beachtung ökonomischer Prämissen, um ein am Markt etabliertes Produkt teilweise ersetzen zu können.

Voraussetzungen zur Einhaltung möglichst niedriger, konkurrenzfähiger Preise sind ein weitestgehend mechanisierter, großflächiger Anbau, eine schonende, preisgünstige Weiterverarbeitung des Pflanzenmaterials und die wirtschaftlich vertretbare Herstellung von Farbstoffextrakten und Farbpigmenten.

Zur Herstellung von Druckfarben für den Vierfarbendruck sind die Farben Blau, Rot und Gelb sowie ein schwarzes Pigment als Nuancierungskomponente erforderlich. Mit diesen vier Pigmenten lässt sich das gesamte Spektrum an gewünschten Farbtönen abdecken. Bei der Herstellung von Mischfarben aus den genannten Grundfarben war darauf zu achten, dass diese gleiche Eigenschaften hinsichtlich der Teilchengröße, der Konzentration und vor allem der Gebrauchsechtheiten besitzen wie die bisher verwendeten synthetischen Pigmente. Nur so ist ein homogenes und farbstabiles Druckbild zu erreichen.

Als Voraussetzung zur Herstellung von Naturfarben aus Färberpflanzen ist eine entsprechend hohe Qualität des zu verarbeitenden Materials zu sehen. Um reproduzierbare Farblacke herstellen zu können, ist ein möglichst hoher und homogener Farbstoffgehalt sowohl im Pflanzenmaterial als auch in den gewonnenen Farbstoffextrakten und den daraus resultierenden Farblacken notwendig.

Aus der Vielzahl der zur Gewinnung von Gelbfarbstoffen geeigneten Spezies wurden für die Extraktions- und Verlackungsversuche Färberwau (*Reseda luteola*), Färberhundskamille (*Anthemis tinctoria*) und Färberscharte (*Serratula tinctoria*) ausgewählt. Diese einzelnen Arten unterscheiden sich hinsichtlich ihres Farbstoffgehaltes, der zu erzielenden Farbnuancen und -tiefen sowie der Gebrauchsechtheiten zum Teil beträchtlich. Als zugekaufte gelbfärbende Art kamen Kreuzdornbeeren (Schüttgelb) zum Einsatz.

Zur Gewinnung rotfärbender Extrakte wurde das Rhizom des Krapps (*Rubia tinctorum*) genutzt. Diese Pflanze ist die einzige rotfärbende Art, die unter europäischen Witterungsverhältnissen wirtschaftlich in größerem Umfang anbauwürdig ist und hohe Flächenerträge bei gleichzeitig hohen Farbstoffgehalten liefert. Um den bei der Verlackung der Extrakte störenden hohen Glucoseanteil zu minimieren, sind Vergär- und Fermentierungsversuche im Vorfeld der Extraktion unter Verwendung verschiedener Gärhilfsmittel durchgeführt worden.

Neben dem Krapp wurde in einem Versuch Klatschmohn für die Färbung von Lebensmitteln eingesetzt.

Als blauer Farbstoff stand Indigo aus Färberknöterich (*Polygonum tinctorium*), als wasserunlösliches Pigment vorliegend, zur Verfügung.

Um weitere Einsatzgebiete von Pflanzenfarbstoffextrakten bzw. daraus hergestellter Pigmente zu finden, wurden Versuche zur Färbung von Biopolymeren und Epoxydharzen durchgeführt.

Alle im Berichtszeitraum durchgeführten Versuche galten dem Ziel, auf pflanzlicher Basis qualitativ hochwertige Extrakte, Pigmente und daraus resultierende Farben herzustellen, die den Anforderungen eines bereits eruierten Kundenkreises entsprechen.

2 Material und Methoden

2.1 Pflanzenmaterial

2.1.1 Gelbfärbende Pflanzen

Färberwau

In erster Linie wurde Färberwau (*Reseda luteola*) als gelbfärbende Pflanze zur Extraktion eingesetzt. Das Material stammte ausschließlich aus dem Dornburger Versuchsanbau. Die Ernte erfolgte zur Zeit der Vollblüte. Das Pflanzenmaterial wurde durch Kaltbelüftung getrocknet und anschließend grob gehäckselt. Da die Stängel nur einen Farbstoffgehalt von ca. 20 % aufweisen, ihr Masseanteil aber bei ca. 50 % liegt, erfolgte die Entfernung der Stängelbestandteile durch Windsichtung. Hierdurch konnte ein farbstoffreicheres und homogeneres Ausgangsprodukt für die Extraktionsversuche gewonnen werden.

Aus den insgesamt dreizehn verschiedenen Herkunftten wurde eine Mischprobe zur Durchführung der Extraktionsversuche hergestellt.

Färberhundskamille

Bei der Färberhundskamille (*Anthemis tinctoria*) werden zum Färben hauptsächlich nur die Blütenköpfe verwendet. Nach der Ernte mittels Pflückkamm zur Vollblüte, erfolgte die Trocknung durch Kaltbelüftung.

Der reingelbe Farbton der Färberhundskamille, den man unter Verwendung einer Alaunbeize erhält, weist allerdings eine nur sehr schlechte Lichtechtheit auf. Die Vorteile der Färberhundskamille liegen im hohen Farbstoffgehalt der Blütenköpfe und der hohen Brillanz des Farbtönen. Die Extrakte der Färberhundskamille lassen sich vorteilhaft als Mischkomponente zu anderen gelbfärbenden Pflanzen einsetzen.

Färberscharte

Bei dieser in Asien und Europa beheimateten Pflanze färben, ähnlich wie beim Färberwau, alle Pflanzenteile, allerdings ebenfalls in unterschiedlicher Intensität. Die Ernte sollte zur Zeit der Vollblüte, wenn die Pflanze den höchsten Farbstoffgehalt aufweist, erfolgen.

Das aus Dornburger Versuchsanbau stammende Pflanzenmaterial wurde maschinell geerntet, durch Kaltbelüftung getrocknet und anschließend gehäckselt. Analog zum Färberwau schloss sich die Trennung der Blüten und Blätter von den Stängeln durch Windsichtung an. Da die Blüten und Blätter ebenfalls einen höheren Farbstoffgehalt aufweisen als die Stängel, kam zur Extrakterstellung nur gereinigtes Material zum Einsatz.

Kreuzdornbeeren

Die in Dornburg angepflanzten einhundert Kreuzdornsträucher haben im letzten Jahr des Berichtszeitraumes erstmalig Früchte in größerem Maß angesetzt. Zur Ernte wurden besonders fruchtreiche Äste abgeschnitten und durch Kaltbelüftung insgesamt getrocknet. Die Beeren konnten nach der Trocknung von den Ästen abgeschlagen und zur Herstellung von Schüttgelb verwendet werden.

Schüttgelb zählt zu den bekanntesten Farblacken aus Pflanzenfarbstoffen der Flavonreihe. Diese Lacke fanden früher insbesondere als Druckfarben für Tapeten, als Pigmente für Buntpapier oder als Künstlerpigmente Verwendung.

2.1.2 Rotfärbende Pflanzen

Krapp

Der für die Versuchsdurchführung verwendete Krapp stammte ausschließlich aus dreijährigen Beständen des Dornburger Versuchsanbaues. Die Wurzeln wurden nach dem Roden gewaschen, getrocknet und gehäckselt. Die Abtrennung noch verbliebener Sedimentanteile und Krappbestandteile unter einem Zentimeter erfolgte auf einer Mini-Petkus-Reinigungsmaschine. Ein Teil der Wurzeln wurde staubfein gemahlen.

Zwar sind, laut Literaturangaben und eigenen Untersuchungen (Tab. 1), der Wurzelkern (und die Haarwurzeln) am farbstoffreichsten, deren Gehalt an Alizarin ist jedoch gering.

Tabelle 1: Farbstoffgehalte und Farbstoffbestandteile verschiedener Wurzelabschnitte

Wurzelabschnitt	Farbstoffkomponente	
	Ruberythrinsäure (mg/g TS)	Alizarin (mg/g TS)
Wurzelrinde	95,48	2,61
Wurzelkern	265,58	0,80
Wurzelhals	103,90	6,42
starker Stängel über Wurzelhals	172,30	3,80
dünne Haarwurzeln	277,47	1,84
Wurzelmischung	255,81	1,46

Als Farbstoffkomponente enthält der Krapp fast ausschließlich Ruberythrinsäure, ein Glykosid des Alizarins. Das Glycosid war auch der Hauptbestandteil der Krappextrakte. Krappwurzeln beinhalten außerdem hohe Zuckeranteile, die durch die angewandten Lösungsmittel mit extrahiert werden. Eingedickte Krappextrakte sind dadurch sehr stark hygroskopisch. Durch dieses Verhalten weist das verlackte Pigment einen sehr hohen Wasseranteil auf, der sich negativ bei der Herstellung der Druckfarbe auswirkt. Um die Zucker weitgehend zu entfernen, wurden Fermentier- und Vergärversuche durchgeführt.

Die Fermentierung erfolgte durch das Einweichen des Pflanzenmaterials in Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeitdauer. Zum Vergären der Zucker kamen Weizenkeime und verschiedene Hefen zum Einsatz. Weiterhin wurde der Krapp beim Fermentieren mit Ameisensäure oder Essigsäure sauer und mittels Ammoniak basisch gestellt. Es kam sowohl gehäckseltes als auch gemahlenes Pflanzenmaterial zum Einsatz. Das so vorbehandelte Material ist auf seinen noch verbliebenen Zuckergehalt und den Gehalt an den Farbstoffkomponenten Alizarin und Ruberythrinsäure untersucht worden.

Klatschmohn

Da sich Klatschmohn bei der Herstellung von Extrakten für die Lebensmittelindustrie als roter Farbstoff sehr gut eignet, sollte untersucht werden, ob entsprechende Extrakte auch zur Verlackung und Herstellung von Druckfarben zu verwenden sind.

Bei den durchgeführten Versuchen ist auf zugekauft Material zurückgegriffen worden, da Klatschmohn weder in Dornburg angebaut wird, noch in ausreichendem Umfang gesammelt werden konnte.

2.1.3 Färberknöterich (Indigo)

Färberknöterich ist die klassische japanische Färberpflanze zur Indigogewinnung für Blaufärbungen. Im Gegensatz zu Waid, der bis ins 17. Jahrhundert in Europa in großem Umfang angebaut wurde, enthält Färberknöterich ca. fünfmal mehr Farbstoffvorstufen wie der Waid bei etwa gleichem Biomasseertrag.

Indigo liegt in keiner Pflanzenart als native Verbindung vor, sondern immer als Zuckerderivat(e) des Indoxyls. Bei Zerstörung des pflanzlichen Gewebes und auch beim Trocknen wird daraus Indigo gebildet, allerdings nur in einem Bruchteil der theoretisch zu erwartenden Menge. Eine bessere Ausbeute ist zu erhalten, wenn das erntefrische Material sofort extrahiert und die Indigobildung (nach Entfernung des Pflanzenmaterials) nach Hydrolyse der zuckerhaltigen Vorstufe(n) durch gezielte Oxidation des gebildeten Indoxyls erreicht wird.

Der Glührückstand des aus Färberknöterich gewonnenen und für erste Versuche eingesetzten Rohindigos betrug 38,8 %, bezogen auf die Trockensubstanz der Mischprobe. Dieser hohe Anteil an organischen Bestandteilen erwies sich für die Verwendung im Bereich der Druckfarben als ungünstig. Der hohe Verunreinigungsgrad des nach herkömmlichen Methoden hergestellten Rohindigos lässt die Verarbeitung auf einer Druckmaschine auf Grund der Empfindlichkeit der Walzen nicht zu.

Durch Veränderung der Extraktionstechnologie des Knöterichs konnte der Grad der Verunreinigung herabgesetzt werden. Ebenfalls gelang es, die Teilchengröße des Indigos wesentlich zu minimieren. Es treten aber nach wie vor noch Probleme bei der maschinellen Verarbeitung des Materials auf. Um dieses Problem zu lösen, wurde das Indigo mit Natriumthiosulfat verküpt und anschließend mit hochdispersem Aluminiumoxid verlackt.

2003 wurden 0,5 ha Färberknöterich zur Herstellung von Indigo angebaut. Der Anbau und die Verarbeitung erfolgte unter Anleitung der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (TLL). Sowohl der Ertrag an Knöterich als auch die Qualität des gewonnenen Indigos kann als gut eingeschätzt werden.

2.2 Extraktionsmethoden

Einen Überblick über die verwendeten Extraktionsmittel bzw. -gemische gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Extraktionsmittel bzw. Extraktionsmittelgemische für die einzelnen Pflanzenarten

Extraktionsmittel bzw. -gemisch	Pflanzenart			
	Krapp	Färberwau	Sonstige Gelbpflanzen	Färberknöterich
100 % Wasser	x	x	x	x
85 % Wasser/15 % 2-Propanol	x	x	x	
70 % Wasser/30 % 2-Propanol	x	x	x	
50 % Wasser/50 % 2-Propanol	x	x	x	
40 % Wasser/60 % 2-Propanol	x	x	x	
85 % Wasser/15 % Ethanol	x	x	x	
70 % Wasser/30 % Ethanol	x	x	x	
50 % Wasser/50 % Ethanol	x	x	x	
40 % Wasser/60 % Ethanol	x	x		
1 %ige Essigsäure	x	x		
1 % Ammoniak	x	x		

2.2.1 Färberwau, Färberhundskamille, Färberscharte

Die Herstellung der Extrakte aus Färberwau, Färberhundskamille und Färberscharte erfolgte zur Ermittlung des günstigsten Pflanzen- und Extraktionsmittelgemisches vorerst im Labormaßstab. Die Färberpflanzen wurden in prozentual unterschiedlichen Gemischen eingesetzt (Färberwau/Färberhundskamille; Reseda/Färberscharte; Färberhundskamille/Färberscharte) (Tab. 3 - 5).

Zur Herstellung der für diese Versuchszwecke geringen Mengen an Extrakten wurden je 100 g Pflanzenmaterial pro Versuch verwendet. Extraktionsmittel war entweder Wasser oder ein Wasser-Alkohol-Gemisch. Der Alkohol bestand jeweils aus einem Gemisch von 50 % Ethanol und 50 % Isopropanol. Das Extraktionsgut wurde im Lösungsmittel eingeweicht, über Nacht bei Zimmertemperatur belassen und am Folgetag für 2 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf die Umgebungstemperatur erfolgte die Filtration des Extraktes. Die Untersuchung der im Anschluss daran von der Agrar-und Umweltanalytik GmbH (AUA) verlackten

Extrakte auf ihre Verwendbarkeit führte die Firma Michael Huber München GmbH durch. Der Farbstoffgehalt der einzelnen Extrakte ist vor und nach der Verlackung an der TLL gemessen worden.

Tabelle 3: Extrahierte Färberpflanzengemische (Färberwau/Färberhundskamille)

Probe	Färberwau/Färberhundskamille (%)	Lösungsmittel (%)
01	100/0	100 Wasser
02	80/20	100 Wasser
03	60/40	100 Wasser
04	40/60	100 Wasser
05	20/80	100 Wasser
06	0/100	100 Wasser
07	100/0	70 Wasser/30 Alkohol
08	80/20	70 Wasser/30 Alkohol
09	60/40	70 Wasser/30 Alkohol
10	40/60	70 Wasser/30 Alkohol
11	20/80	70 Wasser/30 Alkohol
12	0/100	70 Wasser/30 Alkohol
13	100/0	50 Wasser/50 Alkohol
14	80/20	50 Wasser/50 Alkohol
15	60/40	50 Wasser/50 Alkohol
16	40/60	50 Wasser/50 Alkohol
17	20/80	50 Wasser/50 Alkohol
18	0/100	50 Wasser/50 Alkohol
19	100/0	30 Wasser/70 Alkohol
20	80/20	30 Wasser/70 Alkohol
21	60/40	30 Wasser/70 Alkohol
22	40/60	30 Wasser/70 Alkohol
23	20/80	30 Wasser/70 Alkohol
24	0/100	30 Wasser/70 Alkohol

Tabelle 4: Extrahierte Färberpflanzengemische (Färberwau/ Färberscharte)

Probe	Färberwau/Färberscharte (%)	Lösungsmittel (%)
25	80/20	100 Wasser
26	60/40	100 Wasser
27	40/60	100 Wasser
28	20/80	100 Wasser
29	0/100	100 Wasser
30	80/20	70 Wasser/30 Alkohol
31	60/40	70 Wasser/30 Alkohol
32	40/60	70 Wasser/30 Alkohol
33	20/80	70 Wasser/30 Alkohol
34	0/100	70 Wasser/30 Alkohol
35	80/20	50 Wasser/50 Alkohol
36	60/40	50 Wasser/50 Alkohol
37	40/60	50 Wasser/50 Alkohol
38	20/80	50 Wasser/50 Alkohol
39	0/100	50 Wasser/50 Alkohol
40	80/20	30 Wasser/70 Alkohol
41	60/40	30 Wasser/70 Alkohol
42	40/60	30 Wasser/70 Alkohol
43	20/80	30 Wasser/70 Alkohol
44	0/100	30 Wasser/70 Alkohol

Tabelle 5: Extrahierte Färberpflanzengemische (Färberhundskamille/Färberscharte)

Probe	Färberhundskamille/Färberscharte (%)	Lösungsmittel (%)
45	80/20	100 Wasser
46	60/40	100 Wasser
47	40/60	100 Wasser
48	20/80	100 Wasser
49	80/20	70 Wasser/30 Alkohol
50	60/40	70 Wasser/30 Alkohol
51	40/60	70 Wasser/30 Alkohol
52	20/80	70 Wasser/30 Alkohol
53	80/20	50 Wasser/50 Alkohol
54	60/40	50 Wasser/50 Alkohol
55	40/60	50 Wasser/50 Alkohol
56	20/80	50 Wasser/50 Alkohol
57	80/20	30 Wasser/70 Alkohol
58	60/40	30 Wasser/70 Alkohol
59	40/60	30 Wasser/70 Alkohol
60	20/80	30 Wasser/70 Alkohol

Die Herstellung der Extrakte aus Färberwau, Färberscharte, Färberhundskamille und Krapp für Verlackungsversuche und Herstellung der Farbpigmente erfolgte in der Feststoffextraktionsanlage der TLL. Zur Bereitstellung der zur Verlackung benötigten Mengen war die Beschickung von zwei Extraktoren (mit einem Fassungsvermögen von je 15 Litern), mit je

einem Kilogramm Extraktionsgut nötig. Das Extraktionsgut wurde über Nacht in Wasser eingeweicht und vor der Extraktion, also dem Befüllen des Extraktors, das überschüssige Wasser abgegossen. Der Einsatz der Extraktionsmittel erfolgte in einer Menge von jeweils 20 Litern für 1 kg Extraktionsgut im ersten Extraktionszylinder. Zur Aufkonzentrierung wurde der dabei entstandene Extrakt in den zweiten Zylinder geleitet. Der Vorgang wiederholte sich. Das Extraktionsmittel wurde auf 75 °C erhitzt. Beim Eintritt in den ersten Extraktor betrug die Temperatur noch 72 °C. Der Zylinder wurde geschlossen, so dass das Extraktionsmittel eine Stunde auf das Extraktionsgut einwirken konnte. Da das Beheizen der Extraktoren nicht möglich ist, sank die Temperatur stetig und lag nach einer einstündigen Extraktion noch bei 59 °C, nach Entnahme des Extraktes aus dem zweiten Zylinder nur noch 38 °C.

2.2.2 Herstellung von Schüttgelb aus Kreuzdornbeeren

Die Herstellung von Schüttgelb erfolgte nach Schweppe, H.: Handbuch der Naturfarbstoffe S. 392. Dazu wurden zur Herstellung des Extraktes 3 kg geschrotete unreife Kreuzdornbeeren 24 Stunden eingeweicht und anschließend in 10 Litern Wasser 24 Stunden ausgezogen. Durch Zugabe von 0,5 kg wasserfreiem Soda und 3 kg eisenfreiem Alaun zu dieser Lösung erfolgte die Erzeugung von Schüttgelb. Das so gewonnene wässrige Pigment wurde bei 50 °C im Umluftofen getrocknet und in einer Mühle staubfrei vermahlen.

2.2.3 Krapp

Druckfarbenversuche

Mit dem ersten Teil der Krappversuche wurde das Ziel verfolgt, durch Ansäuerung, Fermentation bzw. Vergärung das Pflanzenmaterial zur Extraktion vorzubereiten. Die Fermentation erfolgte durch das Einweichen des Pflanzenmaterials, die Vergärung unter Verwendung von Backhefe jeweils über Nacht. Zur Extraktion wurden jeweils 100 g fein gemahlener bzw. gehäckselter Krapp eingesetzt (Tab. 6 und 7).

Tabelle 6: Krapp-Extraktionen (gemahlenes Material) für Druckfarbenversuche

Probe	Krapp gemahlen	Extraktionsmittel (%)
01	ohne Vorbehandlung	ohne
02	ohne Vorbehandlung	100 Wasser
03	ohne Vorbehandlung	50 Wasser/50 Isopropanol
04	fermentiert	ohne
05	fermentiert	100 Wasser
06	fermentiert	50 Wasser/50 Isopropanol
07	vergoren	ohne
08	vergoren	100 Wasser
9	vergoren	50 Wasser/50 Isopropanol
10	abgesäuert (verdünnte Schwefelsäure)	ohne
11	abgesäuert (verdünnte Schwefelsäure)	100 Wasser
12	abgesäuert (verdünnte Schwefelsäure)	50 Wasser/50 Isopropanol

Tabelle 7: Krapp-Extraktionen (gehäckselt Material) für Druckfarbenversuche

Probe	Krapp gehäckselt	Extraktionsmittel (%)
13	ohne Vorbehandlung	ohne
14	ohne Vorbehandlung	100 Wasser
15	ohne Vorbehandlung	50 Wasser/50 Isopropanol
16	fermentiert	ohne
17	fermentiert	100 Wasser
18	fermentiert	50 Wasser/50 Isopropanol
19	vergoren	ohne
20	vergoren	100 Wasser
21	vergoren	50 Wasser/50 Isopropanol
22	abgesäuert (verdünnte Schwefelsäure)	ohne
23	abgesäuert (verdünnte Schwefelsäure)	100 Wasser
24	abgesäuert (verdünnte Schwefelsäure)	50 Wasser/50 Isopropanol

Die so hergestellten Extrakte verlackte die Agrar-und Umweltanalytik GmbH. Die gewonnenen Farblacke sind wiederum der Michael Huber München GmbH zur Eignungsprüfung übergeben worden.

Versuche zur Minimierung des Zuckergehaltes

Weiterhin wurden 114 Versuche zur Zuckergehaltsminimierung durch Vorbehandlung gemahlener als auch gehäckselter Krappwurzeln durchgeführt. Die Einsatzmenge betrug je 50 g Pflanzenmaterial. Als Fermentationsmittel kam Wasser unter Verwendung von Fermentationshilfsmittel, wie Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak sowie als Gärhilfsmittel Weizenkeime, Backhefe und Bierhefe zum Einsatz (Tab. 8).

Tabelle 8: Versuche zur Minimierung des Zuckergehaltes bei Krappwurzeln

Probe	Versuchsansätze
1	Wasser
2	Wasser + 5 g Weizenkeime
3	Wasser + Essigsäure
4	Wasser + Ameisensäure (%ig)
5	Wasser + 5 g Backhefe
6	Wasser + 5 ml Bierhefe
7	Wasser + Ammoniak (6,25 %ig)

Jeder dieser Versuchsansätze erfolgte bei verschiedenen Temperaturen in unterschiedlicher Zeitdauer. Die jeweiligen Temperaturen wurden je 2 Stunden gehalten, der Rest zur Gesamtlaufzeit entsprach der Zimmertemperatur (Tab. 9).

Tabelle 9: Zeit und Temperatur je Versuchsansatz (1 bis 7)

Temperatur (°C)	Aufheizzeit (h)	Gesamtlaufzeit (h)
Raumtemperatur	-	6
Raumtemperatur	-	24
30	2	6
40	2	6
50	2	6
30	2	24
40	2	24
50	2	24

2.2.4 Klatschmohn

Es wurden je 70 g der Blütenblätter des Klatschmohn über Nacht in Wasser eingeweicht, anschließend 30 Minuten bei 40 °C extrahiert (Tab. 10) und danach der Extrakt abfiltriert, bei der AUA GmbH verlackt und der Firma Michael Huber GmbH zur Testung übergeben.

Tabelle 10: Extraktionsmittel für Klatschmohn

Probe	Extraktionsmittel (%)
01	100 Wasser
02	70 Wasser/ 15 Ethanol/ 15 Isopropanol
03	50 Wasser/ 25 Ethanol/ 25 Isopropanol
04	30 Wasser/ 35 Ethanol/ 35 Isopropanol
05	70 Wasser/ 30 Isopropanol
06	50 Wasser/ 50 Isopropanol
07	30 Wasser/ 70 Isopropanol

2.2.5 Färberknöterich

Um genügend Indigo für Druckversuche zur Verfügung stellen zu können, machte es sich erforderlich das gesamte, in der agrotechnischen Versuchen erzeugte Knöterichmaterial zu extrahieren.

Extraktion mit Vorwäsche

Bei den Extraktionsversuchen kam folgendes Schema zur Anwendung:

- schonende Ernte des Pflanzenmaterials und Transport zur halbtechnischen Extraktionsanlage
- Einweichen des Erntegutes in frischem Wasser über 48 Stunden (1. Befüllung)
- Entnahme des Blattmaterials → Kompostierung
- Einweichen von frischem Erntegut in selbiger Lösung über 24 bis 48 Stunden (2. Befüllung)
- Entnahme des Blattmaterials → Kompostierung
- Einweichen von frischem Erntegut in der angereicherten Lösung über 24 bis 48 Stunden (3. Befüllung)

- Entnahme des Blattmaterials → Kompostierung
- Zusatz von Ammoniak zur angereicherten Lösung bis zu einem pH-Wert von 9 bis 11
- Einleitung von Luftsauerstoff → Oxidation des Indoxyls zu wasserunlöslichem Indigo
- Abtrennung des Indigos aus der Lösung durch Filtration, Separation, etc. anschließend Trocknen und Vermahlen des Rohindigos.

Das vorherige Waschen und Spülen des Färberknöterichs ist für die Verwendung als Pigment zur Herstellung und Weiterverarbeitung einer Druckfarbe notwendig, um Bodenbestandteile zu entfernen und gleichzeitig eine möglichst geringe Partikelgröße zu gewährleisten.

Nachreinigung des bereits gewonnenen Indigos

Wie bereits erwähnt, ist das in früheren Versuchen gewonnene Indigo zwar sehr gut zum Färben von Textilien, Papier oder Biokunststoffen geeignet, aber auf Grund seiner anorganischen Verunreinigungen und der dadurch bedingten hohen Teilchengröße nicht zur maschinellen Verarbeitung auf einer Papierdruckmaschine einsetzbar.

Ziel war deshalb, das vorliegende Indigo zu reinigen. Hierzu wurden 2 kg Indigo in 20 Liter Wasser suspendiert. Durch die Zugabe von alkalischem Natriumdithionit zu dieser Indigolösung erfolgte die Reduktion des Indigos zu wasserlöslichem "Indigoweiß". Diese gelbgrüne Lösung ist anschließend filtriert worden, um die Verunreinigungen zu entfernen. Aus der Küpe wurde das Indigo durch Belüftung wieder ausgefällt. Nach zweistündiger Belüftung erfolgte die erneute Filtration der Lösung zur Gewinnung des gereinigten Indigos. Die Ausbeute betrug nach dem Trocknen und Vermahlen ca. 300 g. Eine Wiederholung des gesamten Vorgangs mit den 300 g gereinigtem Indigo ergab eine Restmenge von 210 g.

2.3 Herstellung von Farblacken für kleintechnische Versuche

Farblacke von Kreuzdorn, Färberwau, Krapp und verlacktem Indigo sind in Anlage 1 abgebildet.

2.3.1 Extraktion des Pflanzenmaterials

Färberwau

Zur Bereitstellung von 500 g Pigment wurde der dazu benötigte Farbstoffextrakt in drei Ansätzen mit je einem Kilogramm des jeweiligen Pflanzenmaterials wie folgt hergestellt:

- Einweichen des Pflanzenmaterials in je 4 Liter Ethanol
- 1. Ansatz
 - 1 kg eingeweichter Färberwau + 12 Liter Wasser
 - Extraktionszeit 2 Stunden bei 75 °C
 - Abseihen des Sudes nach Erkalten
- 2. Ansatz
 - 1 kg eingeweichter Färberwau + Sud aus erster Extraktion
 - Extraktionszeit 2 Stunden bei 75 °C
 - Abseihen des Sudes nach Erkalten

- 3. Ansatz
 - 1 kg eingeweichter Färberwau + Sud aus zweiter Extraktion
 - Extraktionszeit 2 Stunden bei 75 °C
 - Abseihen des Sudes
- Verlackung
- Filtration über Nacht
- Waschen mit 20 °C warmen Wasser
- Filtration

Färberhundskamille

Es wurden je 500 g Pflanzenmaterial, wiederum in je drei Ansätzen, verarbeitet. Das Einweichen des Pflanzenmaterials erfolgte in je 2 Liter Ethanol und 2 Liter Iso-Propanol, die Extraktion und die Weiterverarbeitung des Extraktes analog der Vorgehensweise bei Färberwau.

Krapp

Es wurden 1,5 kg gehäckselte Krappwurzel in einem Ansatz zur Extraktion des Farbstoffes verwendet und wie folgt weiterverarbeitet:

- Einweichen des Materials in 10 Liter Wasser zur Fermentation, über Nacht
- Abseihen des überschüssigen Wassers
- Waschen des Pflanzenmaterials unter fließendem Wasser
- Ansatz der Extraktion 4,5 Liter Iso-Propanol + 10,5 Liter Wasser
- Extraktionszeit 3 Stunden bei 60 °C
- Abseihen des Sudes nach Erkalten (ca. 12 Liter)
- Weiterverarbeitung des Extraktes analog Färberwau und Färberhundskamille

Indigo

Es wurden 8 g unverlacktes, gemahlenes Indigo-Pigment der Firma Michael Huber München GmbH zur Prüfung übergeben.

2.3.2 Verlackung der Farbstoffextrakte

Unter Verlackung versteht man die Bildung von dispersen Metallsalz-Niederschlägen, an die die Farbstoffe aus Farbstofflösungen (Färberpflanzenextrakten) adsorbiert werden.

Die Verlackung der im Punkt 2.3.1 beschriebenen Extrakte von Krapp, Färberwau und Färberhundskamille erfolgte unter Zusatz von Aluminium-Kalium-Sulfat zur Färbeflotte, welche anschließend auf 70 °C für 30 Minuten erhitzt wurde. Die Ausfällung des so gewonnenen Farbstoff-Metallsalzkomplexes erfolgte anschließend unter Zusatz von wasserfreiem Natriumcarbonat. Der gewaschene und abfiltrierte Farblack ist danach im Vakuum zu einer stichfesten Paste entwässert, getrocknet und zu einem Pulver vermahlen worden.

Alle so entstandenen Produkte erhielt die Firma Michael Huber München GmbH zur Prüfung der Eignung und Bewertung.

3 Ergebnisse

Die ausführliche Beschreibung der Verlackungsversuche sowie der Versuche zur Herstellung entsprechender Druckfarben und die Auswertung daraus resultierender Probedrucke erfolgte bereits im Abschlussbericht zum Projektteilverhaben „Produkt- und Verfahrensentwicklung“ der Firma Michael Huber München GmbH (MHM), der bei der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Förderkennzeichen 00NR022) vorliegt. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Versuche zur Herstellung geeigneter Extrakte sowie zur Untersuchung verschiedener Arten von Färberpflanzen dargestellt.

3.1 Gelbfärbende Pflanzen

3.1.1 Färberwau und Färberhundskamille

Das Färberpflanzenmaterial wurde in unterschiedlichen Gemischen unter Zugabe verschiedener Extraktionsmittel bzw. Extraktionsmittelgemische (siehe Tab. 3) behandelt. Einen Überblick über die Farbstoffgehalte im Extrakt vor und nach der Verlackung sowie die Verwertbarkeit der Farblacke für Druckfarben gibt Tabelle 11.

Tabelle 11: Farbstoffgehalte im Extrakt vor und nach der Verlackung sowie Verwertbarkeit der Farblacke für Druckfarben

Probe	Farbstoffgehalt vor der Verlackung (mg/l)	Farbstoffgehalt nach der Verlackung (mg/l)	% Farbstoff im Lack	Verwertbarkeit
01	282	124	66,1	nein
02	345	99	71,3	nein
03	553	89	83,9	nein
04	729	99	86,4	nein
05	1.223	95	92,3	nein
06	2.233	67	97,0	nein
07	6.037	335	94,1	nein
08	6.258	271	95,7	nein
09	5.748	215	96,3	nein
10	7.148	173	97,5	nein
11	18.130	150	99,2	nein
12	15.882	294	98,1	nein
13	37.178	1.178	96,8	ja
14	36.035	1.061	97,1	ja
15	31.776	935	97,1	nein
16	28.770	911	96,8	nein
17	25.466	655	97,4	nein
18	20.467	402	98,0	nein
19	35.010			
20	30.739			
21	10.604			
22	8.591			
23	6.100			
24	4.130			

Insgesamt ist der Übergang des Farbstoffes aus der Extraktionslösung in den Lack sehr hoch. Die besten Ergebnisse bei der Farbstoffanreicherung im Extrakt und bei der Herstellung des Extraktes durch die Verlackung konnten beim Einsatz von sowohl 100 % Färberwau als auch bei dem Gemisch von 80 % Färberwau und 20 % Färberhundskamille erzielt werden (Proben 13 und 14). Die Prüfung dieser Farblacke ergab, dass beide eine hohe Farbdichte aufwiesen und als Pigment zur Druckfarbenherstellung durchaus geeignet sind.

Eine Verlackung der Proben 19 bis 24 war auf Grund des zu hohen Alkoholgehaltes der Extrakte nicht möglich, da Alaunsalze nur wasser-, aber nicht alkohollöslich sind. Die Farbausbeute ist zu gering.

3.1.2 Färberwau und Färberscharte

Das Färberpflanzenmaterial wurde in unterschiedlichen Gemischen unter Zugabe verschiedener Extraktionsmittel und Extraktionsmittelgemische (siehe Tab. 4) behandelt. Die Ergebnisse zu Farbstoffgehalten vor und nach der Verlackung sowie zur Eignung für Druckfarben beinhaltet Tabelle 12.

Tabelle 12: Farbstoffgehalte im Extrakt vor und nach der Verlackung sowie Verwertbarkeit der Farblacke für Druckfarben

Probe	Farbstoffgehalt vor der Verlackung (mg/l)	Farbstoffgehalt nach der Verlackung (mg/l)	Farbstoff im Lack (%)	Verwertbarkeit
25	311	122	60,8	nein
26	298	114	61,7	nein
27	429	100	76,7	nein
28	475	100	78,9	nein
29	492	58	88,2	nein
30	6.348	270	95,7	nein
31	6.028	234	96,1	nein
32	5.814	169	97,1	nein
33	5.364	144	97,3	nein
34	4.169	118	97,2	nein
35	12.968	1.014	92,2	ja
36	12.715	1.172	90,8	nein
37	9.168	974	89,4	nein
38	7.073	789	88,8	nein
39	5.553	777	86,0	nein
40	10.610			
41	10.562			
42	10.008			
43	6.647			
44	6.227			

Die Verlackung der Proben 40 bis 44 war ebenfalls auf Grund des zu hohen Alkoholgehaltes im Extrakt nicht möglich.

Wie bereits beim Einsatz von Färberwau und Färberhundskamille zu sehen war, erwies sich auch der Einsatz von 80 % Färberwau und 20 % Färberscharte als günstigste Variante bis hin zur Herstellung des Farblackes.

3.1.3 Färberhundskamille und Färberscharte

Das Färberpflanzenmaterial wurde in unterschiedlichen Gemischen unter Verwendung verschiedener Extraktionsmittel und Extraktionsmittelgemische (siehe Tab. 5) verarbeitet. Die Ergebnisse der Farbstoffuntersuchung und der Prüfung der Verwertbarkeit beinhaltet Tabelle 13.

Tabelle 13: Farbstoffgehalte im Extrakt vor und nach der Verlackung sowie Verwertbarkeit der Farblacke für Druckfarben

Probe	Farbstoffgehalt vor der Verlackung (mg/l)	Farbstoffgehalt nach der Verlackung (mg/l)	Auszehrung der Extrakte (%)	Verwertbarkeit
45	775	43	94,5	nein
46	749	62	91,7	nein
47	556	67	87,9	nein
48	621	99	84,1	nein
49	3.742	135	96,4	nein
50	4.575	170	96,3	nein
51	4.418	179	95,9	nein
52	4.080	178	95,6	nein
53	5.008	421	91,6	nein
54	4.414	409	90,8	nein
55	4.307	479	88,9	nein
56	4.996	623	87,5	nein
57	3.800			
58	4.933			
59	5.408			
60	4.437			

Diese Versuche zeigen, dass die Verwendung eines Gemisches aus Färberhundskamille und Färberscharte selbst bei einer teilweise sehr guten Ausfällung der Farbstoffe nicht zur Herstellung von Druckfarben geeignet ist. Die Farblacke haben nur eine geringe Farbstärke und wirken schmutzig. Die Proben 57 bis 60 waren wegen des hohen Alkoholgehaltes ebenfalls nicht zur Verlackung geeignet.

3.1.4 Kreuzdornbeeren

Die Versuche zur Herstellung von Schüttgelb können durchaus als positiv angesehen werden. Allerdings weisen die gewonnenen Pigmente, unabhängig von der Extraktionsmethode, sehr schlechte Lichteigenschaften auf. Dies ist vorwiegend darauf zurückzuführen, dass nur Aluminiumoxid und keine sonst üblich verwendeten Schwermetalle für die Verlackung zum Einsatz kamen.

Da Schüttgelb aber eine sehr hohe Brillanz besitzt und gegenüber Färberwau-Pigment preiswerter herzustellen ist, eignet sich dieses Pigment aber zum Verschneiden kostenintensiverer Produkte.

3.2 Rotfärbende Pflanzen

3.2.1 Krapp

3.2.1.1 Krapp für Druckfarbenversuche

Einen Überblick über die mit Krapp durchgeführten Extraktions- und Verlackungsversuche gibt Tabelle 14.

Tabelle 14: Farbstoffgehalte im Extrakt vor und nach der Verlackung sowie Verwertbarkeit der Farblacke für Druckfarben (siehe Tab. 6 und 7)

Probe	Ruberythrinsäure vor Verlackung (mg/l)	Ruberythrinsäure nach Verlackung (mg/l)	Alizarin vor Ver- lackung (mg/l)	Alizarin nach Ver- lackung (mg/l)	Verwert- barkeit
02	0	3	168	18	nein
03	8.306	4.248	554	102	nein
05	0	16	12	10	nein
06	560	353	190	20	nein
08	0	< 2	14	11	nein
09	788	314	180	n. b.	nein
11	75	45	6	n. b.	nein
12	1.968	1.059	198	25	bedingt
14	0	n. b.	14	n. b.	nein
15	14.636	6.220	531	88	nein
17	50	< 2	13	12	nein
18	3.549	1.863	261	n. b.	nein
20	353	48	13	n. b.	nein
21	3.557	2.072	277	n. b.	bedingt
23	58	40	3	n. b.	nein
24	5.500	2.823	189	n. b.	nein

* n. b.: nicht bestimmbar

Wie anhand der gemessenen Werte ersichtlich ist, wird der hohe Anteil an Ruberythrinsäure nur zu ca. 50 % bei der Verlackung aufgenommen, während der Anteil an Alizarin fast vollständig in den Farblack übergeht. Die beiden Farblacke, die sich bedingt zur Herstellung von Druckfarben eignen, wurden jeweils mit einem Extraktionsmittelgemisch von 50 % Wasser und 50 % Isopropanol extrahiert.

Da der Anteil an Alizarin in den verlackten Extrakten immer noch nicht ausreichend war, erfolgte im Anschluss an die Versuche eine Versuchsreihe zur Minimierung des Zuckergehaltes und zur Erhöhung des Alizaringehaltes.

3.2.1.2 Versuche zur Minimierung des Zuckergehaltes

Die Ergebnisse der Versuche beinhalten die Tabellen 15 und 16.

Tabelle 15: Versuche zur Minimierung des Zuckergehaltes (siehe Tab. 8), Krapp gemahlen

Versuch	Temp. (°C) über 2 h	Gesamtlaufzeit (h)	Reaktionsmittel	Zuckerge- halt (%)	Ruberythrin- säure (mg/kg)	Alizarin (mg/kg)
original				21,5	166.120	5.520
01	Raum	6	Wasser	11,5	3.302	14.628
02	Raum	6	Weizenkeime	13,9	< 500	14.761
03	Raum	6	Essigsäure	12,0	8.318	13.530
04	Raum	6	Ameisensäure	12,0	22.557	12.505
05	Raum	6	Backhefe	6,3	1.618	14.906
06	Raum	6	Bierhefe	9,7	1.011	15.358
07	Raum	6	Ammoniak	13,4	< 500	10.223
08	30	6	Wasser	10,9	90.715	10.752
09	30	6	Weizenkeime	11,6	91.346	11.308
10	30	6	Essigsäure	9,9	< 500	16.258
11	30	6	Ameisensäure	9,6	132.535	10.061
12	30	6	Backhefe	7,4	< 500	17.288
13	30	6	Bierhefe	9,2	< 500	17.893
14	30	6	Ammoniak	11,8	52.116	6.897
15	40	6	Wasser	9,1	< 500	18.311
16	40	6	Weizenkeime	10,6	< 500	19.241
17	40	6	Essigsäure	8,8	120.100	11.897
18	40	6	Ameisensäure	8,8	128.650	9.735
19	40	6	Backhefe	10,2	3.462	20.056
20	40	6	Bierhefe	10,1	582	19.438
21	40	6	Ammoniak	13,7	88.978	6.311
22	50	6	Wasser	11,1	5.079	19.607
23	50	6	Weizenkeime	11,2	1.549	19.709
24	50	6	Essigsäure	9,9	112.210	11.357
25	50	6	Ameisensäure	11,5	170.160	7.848
26	50	6	Backhefe	11,3	8.870	18.272
27	50	6	Bierhefe	12,9	7.706	20.182
28	50	6	Ammoniak	15,2	107.775	7.114
29	Raum	24	Wasser	11,5	20.455	18.100
30	Raum	24	Weizenkeime	11,6	20.439	23.833
31	Raum	24	Essigsäure	10,1	28.778	19.091
32	Raum	24	Ameisensäure	9,5	91.405	13.046
33	Raum	24	Backhefe	5,4	11.239	22.413
34	Raum	24	Bierhefe	10,2	9.382	23.100
35	Raum	24	Ammoniak	11,6	37.181	9.736
36	30	24	Wasser	10,2	6.964	22.763
37	30	24	Weizenkeime	9,9	18441	24006

Versuch	Temp. (°C) über 2 h	Gesamtlaufzeit (h)	Reaktionsmittel	Zuckerge- halt (%)	Ruberythrin- säure (mg/kg)	Alizarin (mg/kg)
38	30	24	Essigsäure	9,7	< 500	4194
39	30	24	Ameisensäure	10,2	162420	12080
40	30	24	Backhefe	7,1	15101	25544
41	30	24	Bierhefe	10,3	15354	24407
42	30	24	Ammoniak	11,2	49808	8579
43	40	24	Wasser	11,7	9353	25127
44	40	24	Weizenkeime	10,5	9094	22613
45	40	24	Essigsäure	11,4	121845	12650
46	40	24	Ameisensäure	9,3	155320	10600
47	40	24	Backhefe	10,8	9249	20872
48	40	24	Bierhefe	12,6	21090	19951
49	40	24	Ammoniak	12,6	65013	7545
50	50	24	Wasser	11,6	5990	21436
51	50	24	Weizenkeime	12,9	8426	24208
52	50	24	Essigsäure	11,7	144960	11162
53	50	24	Ameisensäure	10,8	196450	10623
54	50	24	Backhefe	12,4	9674	21866
55	50	24	Bierhefe	12,9	16124	22266
56	50	24	Ammoniak	15,7	89289	7769

Tabelle 16: Versuche zur Minimierung des Zuckergehaltes (siehe Tabelle 9), Krapp gehäckselt

Versuch	Temp. (°C) über 2 h	Gesamtlaufzeit (h)	Reaktionsmittel	Zuckerge- halt (%)	Ruberythrin- säure (mg/kg)	Alizarin (mg/kg)
original				20,2	193.950	4.356
01	Raum	6	Wasser	13,1	28.292	13.236
02	Raum	6	Weizenkeime	12,4	38.347	12.214
03	Raum	6	Essigsäure	11,3	57.093	13.053
04	Raum	6	Ameisensäure	10,7	89.616	10.654
05	Raum	6	Backhefe	10,4	70.797	11.520
06	Raum	6	Bierhefe	11,6	66.421	13.042
07	Raum	6	Ammoniak	16,4	40.285	11.243
08	30	6	Wasser	12,2	22.036	14.183
09	30	6	Weizenkeime	13,1	< 500	15.994
10	30	6	Essigsäure	11,5	24.791	15.233
11	30	6	Ameisensäure	12,5	106.480	10.983
12	30	6	Backhefe	8,9	23.822	18.389
13	30	6	Bierhefe	11,7	32.926	20.574
14	30	6	Ammoniak	13,6	94.856	11.467
15	40	6	Wasser	14,0	27.216	14.725
16	40	6	Weizenkeime	12,5	36.657	15.906
17	40	6	Essigsäure	11,6	112.960	11.812
18	40	6	Ameisensäure	13,9	169.900	8.312

Versuch	Temp. (°C) über 2 h	Gesamtlaufzeit (h)	Reaktionsmittel	Zuckerge- halt (%)	Ruberythrin- säure (mg/kg)	Alizarin (mg/kg)
19	40	6	Backhefe	11,9	30.909	16.930
20	40	6	Bierhefe	10,7	27.075	17.360
21	40	6	Ammoniak	13,7	79.519	9.892
22	50	6	Wasser	13,5	27.243	18.059
23	50	6	Weizenkeime	14,7	35.404	17.673
24	50	6	Essigsäure	13,6	133.560	10.450
25	50	6	Ameisensäure	13,3	163.940	8.957
26	50	6	Backhefe	13,7	34.159	15.119
27	50	6	Bierhefe	13,9	32.629	19.211
28	50	6	Ammoniak	14,6	115.170	7.330
29	Raum	24	Wasser	13,4	36.565	17.957
30	Raum	24	Weizenkeime	13,8	31.022	19.458
31	Raum	24	Essigsäure	12,6	61.258	17.699
32	Raum	24	Ameisensäure	12,4	184.860	8.715
33	Raum	24	Backhefe	3,3	28.447	22.574
34	Raum	24	Bierhefe	13,3	36.383	22.876
35	Raum	24	Ammoniak	15,6	71.299	12.978
36	30	24	Wasser	13,3	34.235	23.191
37	30	24	Weizenkeime	12,6	27.645	22.761
38	30	24	Essigsäure	13,9	81.058	16.863
39	30	24	Ameisensäure	13,7	126.770	15.365
40	30	24	Backhefe	3,7	29.115	25.078
41	30	24	Bierhefe	12,3	21.332	22.847
42	30	24	Ammoniak	14,4	89.229	11.611
43	40	24	Wasser	13,8	21.671	24.849
44	40	24	Weizenkeime	14,6	29.218	23.040
45	40	24	Essigsäure	12,0	129.350	11.150
46	40	24	Ameisensäure	13,5	296.330	24.107
47	40	24	Backhefe	12,4	19.321	20.014
48	40	24	Bierhefe	12,4	21.090	21.323
49	40	24	Ammoniak	14,1	104.060	8.115
50	50	24	Wasser	14,5	35.387	19.728
51	50	24	Weizenkeime	15,2	40.337	22.127
52	50	24	Essigsäure	13,4	144.420	12.120
53	50	24	Ameisensäure	12,2	169.580	10.108
54	50	24	Backhefe	14,0	22.727	20.105
55	50	24	Bierhefe	14,3	21.683	21.782
56	50	24	Ammoniak	14,3	102.360	7.508

Die Verfahrensweise zur Bestimmung und zur Berechnung des Zuckergehaltes sowie der Farbstoffgehaltsbestimmung sind in den Anlagen 2 bis 4 ausführlich beschrieben.

Die Bestimmung der Gehalte an Ruberythrinsäure und Alizarin in den Krappwurzeln nach den unterschiedlichen Fermentationsversuchen zeigt, dass sich das Verhältnis der beiden Farbstoffkomponenten zum Teil drastisch verschoben hat. Im günstigsten Fall hat der Alizaringehalt um den Faktor 4,6 zugenommen (von 5.529 mg/kg Wurzeln auf 25.544 mg/kg bei gemahlenem Krapp). Durch die Fermentation wird nicht nur der freie Zucker der Krappwurzeln vergoren, sondern es tritt noch gleichzeitig eine Hydrolyse der Ruberythrinsäure ein. Wegen der sehr viel größeren färberischen Bedeutung von Alizarin gegenüber Ruberythrinsäure ist das sehr vorteilhaft. Allerdings sind im Pflanzenmaterial nach der Fermentation nur noch 30 bis 40 % der ursprünglichen Farbstoffmenge vorhanden. Der Rest ist wahrscheinlich als Ruberythrinsäure in die Fermentationslösung übergegangen. Einzig Ameisensäure und weitestgehend auch Essigsäure lassen den Farbstoffgehalt nahezu unverändert. Die Umwandlung der Ruberythrinsäure in Alizarin ist in diesen Fällen allerdings auch nur sehr gering. Von den eingesetzten Mitteln zur Vergärung der Zucker hat sich nur die Backhefe als geeignet erwiesen.

Während es somit möglich ist, den Zuckergehalt auf ein vertretbares Maß zu reduzieren, muss weiter nach Wegen zur Hydrolyse der Ruberythrinsäure gesucht werden.

Die hier beschriebenen Versuche zur Senkung des Zuckergehaltes wurden in einer Arbeit während des „Praktischen Studiensemesters“ an der TLL in Dornburg unter Mitarbeit der Fachhochschule Jena wiederholt. Die Auswertung der Versuche und Analysen bestätigte die beschriebenen Ergebnisse. Diese Arbeit kann sowohl an der Fachhochschule Jena, als auch an der TLL in Dornburg eingesehen werden (Darr, Cathleen, Matrikel-Nr.: 772790).

3.2.2 Klatschmohn

Die Prüfung der Farblacke durch die Firma Michael Huber München GmbH hat ergeben, dass sich diese, im Gegensatz zur Herstellung von Lebensmittelfarben, nicht zur Verwendung in Druckfarben eignen. Die Lacke zeigen wenig Farbstärke und wirken schmutzig.

3.3 Indigo

Da Verunreinigungen im Rohindigo eine Verwendung des pflanzlichen Indigos in der Druckfarbenherstellung unmöglich machen, musste nach Lösungen gesucht werden, diese zu verringern. Des Weiteren waren Möglichkeiten zur Steigerung des Indigotin-Gehaltes des Färberknöterich-Indigos und zur Senkung der Partikelgröße unter 5 µm aufzuzeigen. Während alle anderen Pigmente aus Färberpflanzen Partikelgrößen von unter 2 µm aufwiesen, lag deren Größe beim Indigo bei 20 µm. Durch diese Partikelgrößen kommt es zur Beschädigung der Druckwalzen.

In den bisherigen Experimenten zur Gewinnung von Indigo aus Färberknöterich wurde das Pflanzenmaterial unmittelbar nach der Ernte ohne weitere Reinigungsschritte zur Farbstoffextraktion in Wasser eingeweicht. An den Pflanzen anhaftende Bodenbestandteile führen dabei zu Verunreinigungen des gewonnenen Rohindigos, wie ca. 40 % Glührückstand einer

untersuchten Rohindigo-Probe beweisen. Um den Großteil der anhaftenden Erde zu entfernen, wurde der Färberknöterich, der zur Gewinnung des Indigos Verwendung fand, vor dem Extraktionsvorgang zweimal gewaschen.

Die im Nachgang mit 10 %iger Salzsäure behandelten Indigoproben zeigten zwar eine Verbesserung hinsichtlich der Minimierung des Glührückstandes, allerdings wurde auch der Gehalt an Indigo verringert, so dass diese Behandlung als nicht besonders geeignet einzuschätzen ist.

Die im Punkt 2.2.5 beschriebene Reinigung des hergestellten Indigos mittels Reduktion und Filtration, mit dem die Firma Michael Huber München GmbH zu Anfang gearbeitet hat, ist aus qualitativer Sicht zufriedenstellend. Der Indigogehalt im Rohindigo betrug nach der zweiten Reinigungsstufe 41 %. Wegen des hohen Arbeitsaufwand sowie der Notwendigkeit des Einsatzes zusätzlicher Chemikalien ist diese Art der Reinigung aus ökonomischer und ökologischer Sicht wenig sinnvoll.

Dahingegen hat sich das ebenfalls im Punkt 2.2.5 beschriebene Verfahren der Vorreinigung der geernteten Färberknöterichpflanzen als sehr gut erwiesen. Der Indigo-Gehalt im Rohindigo lag bei 58 %. Die mikroskopische Untersuchung zur Partikelgröße erfolgte durch die Agrar-und Umweltanalytik GmbH sowohl im nachgereinigten als auch im vorbehandelten Indigopulver. Hierzu wurden die Proben in Wasser und einem Dispersionsmittel gelöst und fünf Minuten im Ultraschallbad bei 36 kHz behandelt. Die gemessenen Teilchengrößen lagen bei beiden Proben unter den geforderten 5 µm, wobei der überwiegende Teil eine Größe von 0,5 bis 1 µm aufwies. Einige größere Teilchen, die wahrscheinlich noch nicht vollständig gelöst waren, hatten eine Größe von 1 bis 5 µm.

Das Verfahren der Vorreinigung der Knöterichpflanzen ist wenig arbeitsintensiv und lässt eine praxisnahe, maschinelle Bearbeitung zu. Der Indigo-Gehalt im Rohindigo ist mit 58 % als gut einzuschätzen und gegebenenfalls noch steigerungsfähig. Tabelle 17 beinhaltet die anorganischen Bestandteile im Rohindigo ohne Vorbehandlung bzw. nach Nachreinigung oder Vorwäsche.

Anhand der bisher vorliegenden Ergebnisse ist ersichtlich, dass durch eine Nachreinigung des Rohindigos bzw. Vorwäsche des Erntegutes deutlich niedrigere organische Beimengungen im Farbpigment zu erreichen sind.

Aus dem zur Verfügung stehenden Erntegut der Färberknöterichversuche konnten, wie im Punkt 2.2.5 beschrieben, ca. 5 kg Indigo gewonnen werden. Ein Teil des Materials wurde der Michael Huber München GmbH zur Prüfung sowie zur Erschließung eines potentiellen Kundenkreises übergeben.

Tabelle 17: Anorganische Bestandteile im Glührückstand von Knöterich-Indigo nach verschiedenen Behandlungen

Parameter	Maßeinheit	Gehalt (ungereinigt)	Gehalt (nachgereinigt)	Gehalt (vorgewaschen)
Glührückstand	Masse % TM	38,8	n. b.	n. b.
Kalium	%	1,04	0,62	0,40
Magnesium	%	4,03	0,44	2,60
Phosphor	%	3,67	0,29	2,90
Eisen	%	0,597	n. b.	n. b.
Aluminium	%	0,49	n. b.	n. b.
Mangan	%	0,201	0,03	0,05
Kalzium	%	0,143	1,07	0,67
Natrium	mg/kg TM	89	630	40
Zink	mg/kg TM	151	80,4	n. b.
Barium	mg/kg TM	37	160	20
Blei	mg/kg TM	29	11,8	6,3
Chrom	mg/kg TM	19	n. b.	n. b.
Kupfer	mg/kg TM	17	40,1	28,1
Titan	mg/kg TM	17	n. b.	n. b.
Arsen	mg/kg TM	12	0,52	5,01
Nickel	mg/kg TM	9,8	n. b.	n. b.
Bor	mg/kg TM	2	0,008	0,007
Kobalt	mg/kg TM	1,2	0,6	0,8
Selen	mg/kg TM	0,6	n. b.	n. b.
Cadmium	mg/kg TM	0,7	0,07	0,02
Molybdän	mg/kg TM	< 1	0,18	0,20
Quecksilber	mg/kg TM	< 1	0,017	0,026

4 Weitere Einsatzgebiete für Farbstoffextrakte und Pigmente

Im Rahmen eines weiterführenden Projektes, welches durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. gefördert wurde, sollte untersucht werden, inwieweit sich Verbundwerkstoffe und Zweikomponenten-Epoxidlacke mit pflanzlichen Farbstoffen einfärben lassen.

An der Bearbeitung des Themas waren folgende Kooperationspartner beteiligt:

- Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (Herstellung entsprechender Farbstoffextrakte und Themenkoordinierung)
- Agrar- und Umwelttechnik GmbH Jena (Verlackung der gewonnenen Farbstoffextrakte)
- Ingenieurbüro für Verpackung Dresden (Herstellung von Master-Batches aus den Farblacken)
- XS M. Malok KG Leipzig (Verarbeitung der gefärbten Epoxidharze zu Farblacken und Einsatz der Master-Batches zu Färbung von Verbundwerkstoffen).

Nachdem es gelungen ist, für pflanzlich gefärbte Leder bei einigen Kunden Interesse für diese Produkte zu wecken, war ein weiterer Schritt die Umsetzung der Färbung von chromfrei gegerbtem Leder mit Naturfarbstoffen vom labortechnischen Maßstab für den großtechnischen Betrieb vorzubereiten. Grundlage hierfür waren die Erkenntnisse aus dem bearbeiteten Thema „Züchterische Bearbeitung von Färberpflanzen sowie Extraktion von Farbstoffen und deren Einsatz in der Lederfärbung“. An der Bearbeitung des Themas war die Lederfabrik Weida GmbH beteiligt.

4.1 Färbung von Epoxidlacken

Material

Als Farbstoffe kamen sowohl Pflanzenfarbstoffextrakte als auch daraus hergestellte Farblacke zum Einsatz. Verwendet wurden sowohl Extrakte, die durch die TLL hergestellt worden sind, als auch Referenzmaterial, das die Nahrungsingenieurtechnik GmbH Magdeburg (NIG GmbH) zur Verfügung stellte. Die teilweise Verlackung der Extrakte erfolgte an der AUA GmbH Jena. Die Prüfung der Farbstoffextrakte und Farblacke hinsichtlich ihrer Eignung zum Einsatz als färbende Komponente in Epoxidlacken übernahm die Firma XS Malock.

Folgende Farbstoffextrakte bzw. -lacke wurden geprüft:

- Extrakte TLL aus Krapp, Färberwau sowie Naturindigo
- Extrakte NIG GmbH aus Krapp, Färberwau, Kreuzdornbeeren sowie ein Extraktgemisch zu Grün
- Farblacke aus Krapp, Färberwau, verküptem Indigo, Kreuzdornbeeren (Schüttgelb) - zweimal mit Aceton gespült

Der einzufärbende Epoxidlack besteht aus den Komponenten A (Gemisch von Epoxiden und Polyhydroxiden) und B (Lösungsmittel/Härtergemisch).

Ergebnisse

Sowohl die Farbstoffextrakte als auch die Farblacke wurden sowohl in die höher viskose Komponente A als auch in die niedrig viskose Komponente B eingemischt. Die niedrig viskose Komponente B wurde zusätzlich mit einem Turbo-Rührwerk bearbeitet, um eine homogene Mischung zu erreichen. Da die Korngröße der Farbstoffe mit 90 µm zu hoch war, wurden beide Komponenten mit einem Dreiwalzenstuhl bearbeitet. Danach war eine Korngröße von 30 µm zu verzeichnen.

Die Auswertung der Versuche zeigt, dass Farbstoffextrakte allein nicht in Lösung gehen. Es erfolgt ein sofortiges Absetzen der Pigmente nach Abschalten des Mixers. Farbstoffpigmente hingegen zeigen eine homogene Mischung, mit der eine Topfzeit bei beiden Lackkomponenten von fünf Minuten erreicht wird.

Die Verarbeitung des Kreuzdornlackes, der zur Verhinderung von Verklumpungen 2 x mit Aceton nachgewaschen wurde, zeigte sich als beste praxistaugliche Variante.

4.2 Färbung von Verbundwerkstoffen

Material

Als Matrix der hier verwendeten Verbundwerkstoffe wird mit Holzfasern verstärkte Stärke aus Mais oder Kartoffeln eingesetzt. Die durch die TLL hergestellten Farbstoffextakte für die Farben Rot, Blau und Gelb wurden bei der AUA GmbH verlackt und waren Ausgangsprodukt zur Herstellung der notwendigen Farbmaster-Batches.

Ergebnisse

In Auswertung der Versuche bei der XS Malok KG, oben genannte Verbundwerkstoffe im Strangpress- oder Strangextrusionsverfahren mit Master-Batches unter Verwendung von Pflanzenfarben zu färben, ist nur bedingt möglich. Farben, die heller sind als das bräunliche Verbundmaterial, sind nicht geeignet, da hier eine Anfärbung nur bedingt erkennbar ist. Beim Einsatz dunklerer Farben, wie zum Beispiel Indigo, wird eine Mischfarbe aus dem eingesetzten Farbstoff und der Eigenfarbe des Werkstoffes erzielt.

Prinzipiell ist der Einsatz von Pflanzenfarbstoffen zur Färbung dieser speziellen Verbundwerkstoffe möglich. Allerdings können nicht alle speziellen Farbwünsche aus den genannten Gründen abgedeckt werden.

4.3 Färbung von chromfrei gegerbtem Leder

In einem vom Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt geförderten Pilotprojekt wurde an der Umsetzung der Färbung von chromfrei gegerbtem Leder mit Pflanzenfarbstoffen vom labortechnischen Maßstab in den großtechnischen Betrieb gearbeitet. Die hierbei erzeugten Leder wurden auf der Ledermesse „Lineapelle“ in Bologna (Italien) im Frühjahr 2004 ausgestellt und fanden reges Interesse bei entsprechenden Lederverarbeitern. Aufgrund dessen wurden weitere Muster gefertigt und die Technologie in den Praxisbetrieb (Thüringer Lederfabrik Weida GmbH, TLW) überführt (gefördert von der FNR).

Material

Zum Einsatz kamen 31 im TLW gefertigte chromfrei gegerbte Rindschäute, die in drei Farben mit pflanzlichen Naturfarbstoffen gefärbt werden sollten.

Im Laufe des Projektes wurden in der 1. Phase drei Haut gelb-, drei Haut grau- und zwölf Haut lachsgefärbt. Vier weitere Häute wurden ungefärbt belassen und farblos zugerichtet.

In einer 2. Phase erfolgte die Färbung von drei Haut in der Farbe Lachs, drei Haut in Hellbraun und drei Haut in Oliv.

Der für die Färbungen benötigte Farbstoffextrakt ist von der Nahrungsingenieurtechnik GmbH Magdeburg bezogen worden. Diese Firma steht auch für die künftige Bereitstellung des standardisierten Extraktmaterials zur Verfügung.

Für die Färbungen in den Farben Gelb, Grau und Oliv wurde Färberwauextrakt und für die bräunlichen und lachsfarbenen Töne Krappextrakt eingesetzt. Das für die Extraktherstellung

verwendete Pflanzenmaterial stammte aus Thüringer Produktion. Färberwau wurde von der Agrargenossenschaft Nöbdenitz und Krapp von der Agrarprodukte Ludwigshof e. G. bezogen.

Um einen haltbaren Farbstoffkomplex zu bilden, ist es notwendig, zur Färbung Metallsalze als Komplexbildner (Verlackung) zuzusetzen. Da im Projekt ein den Anforderungen der „Ökobranch“ entsprechendes Produkt hergestellt werden sollte, kamen nur ökologisch und gesundheitlich unbedenkliche Produkte zum Einsatz. Diese sind im Folgenden aufgeführt:

Beizmittel:

- Kalium-L-tartrat (Weinstein)
- Kaliumaluminiumsulfat (Alaun)
- Eisen-II-Sulfat (handelsüblicher Rasendünger).

Prüfung der Extrakte

Die Prüfung der Extrakte bzw. das Ausmustern der Farben erfolgte im labortechnischen Maßstab in der TLL. Da die Qualität des Wassers auf die Färbung einen wesentlichen Einfluss hat, wurde für diese Versuche das auch in der Färberei der TLW GmbH verwendete Oberflächenwasser genutzt.

Um den gewünschten Farbton zu erreichen, sind die Farbstoffextrakte in verschiedenen Konzentrationen unter Zusatz ebenfalls variabler Mengen an Beizmitteln gemustert worden. Der gelbe Farbton entsteht durch die Färbung mit Färberwau unter Zusatz von Kaliumaluminiumsulfat, der graue hingegen mit gleicher Färbung unter Zusatz von Eisen-II-Sulfat. Einen bräunlichen Farbton ergibt die Färbung mit Krapp unter Zusatz von Kaliumaluminiumsulfat und Kalium-L-tartrat und der olivfarbene Ton wird mit einer Mischebeize erzielt (siehe Muster, Anlagen 5 und 6). Einen Überblick über den Umfang der im labortechnischen Maßstab durchgeführten Versuche gibt Tabelle 18.

Tabelle 18: Labortechnische Versuche zur Lederfärbung

Farbstoffextrakt	%	Eingesetzte Verlackungsmittel		
		Eisen-II-Sulfat	Kaliumaluminiumsulfat	Kalium-L-tartrat
Krapp	2	X	X	X
	4		X	X
	6	X	X	X
	8		X	X
	10	X	X	X
Färberwau	2	X	X	
	4	X		X
	6	X	X	
	8	X	X	
	10	X	X	

Hieraus ergaben sich 25 Färbeversuche. Aus diesen wurden die vom Farbton her geeigneten ausgewählt und mit den jeweils passenden Beizen, die ebenfalls im prozentualen Einsatz variierten, wiederholt.

Durchführung der Lederfärbungen in der TLW GmbH

Aus der großen Anzahl der bis dahin durchgeführten Versuche wurde für jeden Farbton jeweils eine Farb- und Beizrezeptur zum Färben des bereitgestellten Hautmaterials ausgewählt. Die Färbung erfolgte in den aufgeführten Schritten:

- Broschieren (Einweichen des trockenen Leders)
Laufzeit 60 Minuten
- Neutralisation
Einstellen des für die Färbung notwendigen pH-Wertes während der Broschur
- 2 x Waschen
Herausspülen des überschüssigen Neutralisationsmittels und abgelöster Lederfasern
- Färbung
Zugabe der entsprechenden Flottenmenge (Wasser) und des gelösten Farbstoffextraktes
- Kontrolle der Durchfärbung nach 60 Minuten, dann alle 10 Minuten bis die Leder im gesamten Querschnitt eine Färbung aufweisen
- 2 x Waschen
Entfernung des Farbüberschusses und der Restflotte
- Verlackung
Zugabe einer definierten Flottenmenge und des jeweils entsprechenden Metallsalzes
Laufzeit 60 Minuten
- 2 x Waschen
- Entnahme der gefärbten Leder
- Ausrecken
Glätten, Entwässern, Oberflächenvolumen vergrößern
- Trocknen im Trockenkanal
- Walken
Weichmachen im Walkfass
- Trockenzurichtung
Versehen der Leder mit teilweise pigmentierten Lacken und Mitteln zur Verbesserung der Gebrauchsechtheiten (Lichtecktheit, Schweißechtheit, Reibecktheit, u. a.).

Die Arbeiten zeigen, dass die Färbung von Leder (in diesem Fall chromfrei gegerbtes Leder) technisch und technologisch keine Schwierigkeiten bereitet. Eine gravierende Veränderung der betrieblichen Technologie ist nicht notwendig. Eine Erhöhung des Preises der Leder ist höchstens durch einen preisintensiveren Naturfarbstoff zu erwarten.

Es ist ein den Anforderungen entsprechendes, verkaufsfähiges Produkt entstanden, an dem noch durch die Erweiterung der Farbpalette und der weiteren Verbesserung der Gebrauchsechtheiten gearbeitet werden soll.

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In Auswertung der im gesamten Berichtszeitraum durchgeführten Versuche und der daraus resultierenden Ergebnisse kann eingeschätzt werden, dass die aus den zugelieferten Extrakten gewonnenen Farblacke den Qualitätsanforderungen, die an das Farbpigment einer Druckfarbe für den Tissuebereich gestellt werden, für einen bereits gefundenen Kundenkreis akzeptabel sind. Der im Thema geplante Einsatz derartiger Pigmente im Bereich des Off-Set-Druckes hat sich als nicht möglich herausgestellt, da auf Grund der minimalen Schichtdicke der Druckfarbe keine akzeptable Lichtechtheit erreicht werden konnte. Problematisch bei einer Vermarktung in größeren Mengen erweist sich momentan noch der Preis der Farblacke.

Zur Erzielung verschiedener Gelbtöne sind Versuche unter Einsatz von Färberpflanzengemischen, die mit verschiedenen definierten Lösungsmittelgemischen extrahiert wurden, durchgeführt worden. Es hat sich gezeigt, dass einige Gemische von Färberwau und Färberschärte zusammen mit Färberhundskamille gut zur Herstellung gebrauchsfähiger Druckfarben geeignet sind. Bei dem Mischungsverhältnis des Pflanzenmaterials stellte sich heraus, dass der Anteil von Färberwau bei ca. 80 % liegen sollte. Als Extraktionsmittel erwies sich ein Lösungsmittelgemisch von 50 % Wasser + 50 % Alkohol als vorteilhaft. Nur unzureichende Ergebnisse konnten mit Farblacken aus Extrakten, gewonnen aus Gemischen von Färberhundskamille und Färberschärte, erzielt werden.

Weitere Arbeiten müssten sich in erster Linie auf eine ökonomisch vorteilhaftere Technologie zur Herstellung der als gebrauchsfähig eingestuften Farbextrakte und der daraus gewonnenen Farblacke konzentrieren.

Die Krapp-Lacke entsprechen, trotz Vorbehandlung des Pflanzenmaterials durch Fermentation bzw. Vergären, noch nicht vollständig den industriellen Ansprüchen. Es wurden weitere Versuche zur Minimierung des Zuckergehaltes und der damit verbundenen Umwandlung der Ruberythrinsäure in das wirksam färbende Alizarin durchgeführt. Dabei erwies sich von den eingesetzten Mitteln zur Vergärung nur die Backhefe als brauchbar und ökonomisch vertretbar. Das ist im Rahmen einer Praktikumsarbeit nochmals bestätigt worden. Infolge der Vergärung hat sich das Verhältnis der beiden Farbstoffkomponenten drastisch zugunsten des gewünschten Alizarins verschoben. Im günstigsten Fall erhöhte sich der Gehalt an Alizarin bei gemahlenem Krapp um den Faktor 4,6. Auf diesen Ergebnissen ist bei der Herstellung geeigneter Krapp-Extrakte und nachfolgender Farblacke aufzubauen. Zur Gewinnung „industrieller“ Mengen an Krapp-Extrakt wurde erstmalig Krapp auf einer Fläche von 2,7 ha in einer Agrargenossenschaft in Thüringen angebaut, davon sind 0,2 ha bereits geerntet und von der Nahrungsingenieurtechnik GmbH Magdeburg verarbeitet worden. Die Ernte und Verarbeitung der Restfläche von 2,5 ha ist für das Jahr 2004 vorgesehen.

Indigo aus Färberknöterich konnte im vergangenen Berichtszeitraum in ausreichenden Mengen und in guter Qualität zur Durchführung von Versuchen bei der Michael Huber München GmbH hergestellt werden. Im Jahr 2003 baute, unter Anleitung und Betreuung durch die TLL, ein mittelständiges Unternehmen Färberknöterich zur Indigogewinnung an. Sowohl der Ertrag als auch die Qualität des erzeugten Indigos sind als „gut“ zu bewerten. Bei entsprechendem Bedarf ist eine Ausdehnung der Anbaufläche geplant.

Unter Berücksichtigung des Geheimhaltungsvertrages mit der Firma Michael Huber München GmbH sind Kontakte zu weiteren Firmen, die sich für Farbstoffextrakte bzw. Farblacke, gewonnen aus einheimischen Pflanzen, interessieren, aufgenommen worden. Zu ihnen ist die Firma BIOP Biopolymer Technologies AG Dresden zu zählen. Sie setzt Farblacke aus Dornburger Extrakten zum Färben von Kunststoffen ein. Diese biologisch abbaubaren Kunststoffe dienen zur Folienherstellung und wiesen bei der Verwendung von Naturfarbstoffextrakten eine Lichtechtheit von 4 bis 6 auf. Eine weitere Firma ist die XS Malok GmbH Leipzig. Hier können Farbstoffextrakte zum Färben von Epoxidlacken, deren Grundkomponente kaltgepresstes Öl des Iberischen Drachenkopfs ist, eingesetzt werden. Ein weiteres Einsatzgebiet ergibt sich in dieser Firma beim Einfärben von Verbundmaterialien zur Herstellung von Konsumartikeln.

Des Weiteren wurden im Laufe des Projektes der Ricola AG Schweiz lebensmitteltaugliche Extrakte zum Einfärben von den dort hergestellten Hartkaramellen zur Verfügung gestellt. Die bisherigen Ergebnisse, die auch zum Forum Färberpflanzen 2004 durch die Firma dargestellt wurden, sind sehr zufriedenstellend.

Durch eine Weiterentwicklung bei der Nass- und Trockenzurichtung von chromfrei gegerbtem Leder ist auch hier ein Einsatzgebiet von Farbstoffextrakten aus Färberpflanzen erschlossen worden. Ein Kundenkreis für dieses Produkt existiert bereits. Die bisher in diesem Bereich durchgeführten Arbeiten zeigen, dass die Färbung von Leder (in diesem Fall chromfrei gegerbtes Leder) technisch und technologisch keine Schwierigkeiten bereitet. Eine gravierende Veränderung der betrieblichen Technologie ist nicht notwendig. Eine Erhöhung des Lederpreises ist höchstens durch den preisintensiveren Farbstoff zu erwarten und dürfte sich im Bereich von ca. 10 bis 15 % des Lederendpreises bewegen. Alles in allem ist ein den Anforderungen entsprechendes, verkaufsfähiges Produkt entstanden.

Auch wenn die Substitution mineralischer durch pflanzliche Pigmente im Bereich der Druckfarben nicht im gewünschten Umfang erreicht wurde, sind die durchgeführten Untersuchungen auf Grund der Erweiterung des Themas nicht ohne praktische Bedeutung.

6 Literatur

Schweppe, H.: Handbuch der Naturfarbstoffe (1993), S. 392

Bericht Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2003), Themenblattnummer 42.13.430
Förderkennzeichen 00NR022

Bericht der Fachhochschule Jena (2003), Darr, C.: Matrikel-Nummer: 772790

Anlage 1

Kreuzdorn gelb



Kreuzdorn rot



Krapp bläulich



Krapp gelblich



Reseda



Indigo (aus Färberknöterich)



Anlage 2: Zuckergehaltsbestimmung

1. Norm

Methodenbuch, Band 3, Gliederungspunkt 7.1.1 VDLUFA Verlag, 1983

Die Methode ist anwendbar bei Gehalten $> 1,8\%$ Gesamtzucker, ausgedrückt in Saccharose.

2. Prinzip

Die Zucker werden in Ethanol gelöst. Die Lösung wird mit den CARREZ- Lösungen I und II geklärt. Nach dem Abdampfen des Ethanols werden vor und nach der Inversion die Bestimmungen nach der LUFF-SCHOORL- Methode durchgeführt.

Die Bestimmung vor der Inversion ergibt die reduzierten Zucker. Die Bestimmung nach der Inversion (Reaktion mit HCL) ergibt den Gesamtzucker. Die Differenz zwischen Gesamtzucker und reduziertem Zucker (beide ausgedrückt in % Glucose) multipliziert mit dem Faktor 0,95 ergibt den Saccharosegehalt in %.

3. Reagenzien

- Ethanol, 40 %ig (V/V), auf den Umschlagspunkt von Phenolphthalein eingestellt
- CARREZ-Lösung, 1 : 219 g Zinkacetat, p.a., $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \times 2 \text{H}_2\text{O}$ und 30 g Eisessig, p.a., werden in Wasser gelöst und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt
- Methylorangelösung, 0,1 %ig (G/V) (100 mg Methylorange/100 ml Wasser)
- Salzsäure, ca. 0,4 N (395 ml konzentrierte HCl mit Wasser zu 1000 ml aufgefüllt)
- Salzsäure, 0,1 N (9,84 ml konzentrierte HCl mit Wasser zu 1000 ml aufgefüllt)
- Natronlauge, 0,1 N (1,09959 Tritisol, Fa. Merck, 40 g-Ampulle mit Wasser zu 1000 ml aufgefüllt)
- Zitronensäurelösung: 50 g Zitronensäure, p.a., werden in 50 ml Wasser gelöst
- Natriumcarbonatlösung: 143,8 g Natriumcarbonat, p.a., wasserfrei werden in 100 ml Wasser gelöst
- Kupfersulfatlösung: 25 g Kupfersulfat werden in 100 ml Wasser gelöst
- Siedesteine: Bimssteinkörnchen die mit HCl gekocht, mit Wasser gewaschen und getrocknet sind
- Kaliumjodidlösung: 30 %ig (G/V), p.a., mit Wasser zu 1000 ml aufgefüllt
- Schwefelsäure 6 N, p.a., 196,2 ml HCl konz. mit Wasser zu 1000 ml aufgefüllt
- Natriumthiosulfatlösung 0,1 N, 1,0095 g Tritisol mit Wasser zu 1000 ml aufgefüllt
- Stärkelösung: eine Aufschlammung von 5 g löslicher Stärke in 30 ml Wasser wird zu 1 Liter siedendem Wasser hinzugefügt und für 3 Minuten am Sieden gehalten, danach wird abgekühlt

- Reagenz nach LUFF-SCHOORL: unter vorsichtigem Schwenken wird die Zitronensäurelösung in die Natriumcarbonatlösung gegossen, dann wird die Kupfersulfatlösung hinzugefügt und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt, über Nacht stehen gelassen und anschließend filtriert

4. Geräte

- Schüttelwasserbad
- mechanische Schüttelmaschine, 60 U/min
- Erlenmeyerkolben (300 ml) mit Rückflusskühler

5. Verfahrensweise

5.1. Herstellen der Analysenlösung

2,5 g Probe werden auf 1 mg genau in einen 250 ml Messkolben eingewogen. Nach Zugabe von 200 ml Ethanol wird der Kolben in der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann werden 5 ml CARREZ-Lösung I hinzugefügt und 1 Minute geschüttelt. Danach werden 5 ml CARREZ-Lösung II zugegeben und es wird ebenfalls 1 Minute geschüttelt. Mit Ethanol wird bis zur Eichmarke aufgefüllt, geschüttelt und filtriert. 100 ml des Filtrats werden in einen 300 ml Erlenmeyerkolben abpipettiert und auf die Hälfte des Volumens eingedampft.

Die eingedampfte Lösung wird mit heißem Wasser in einem Messkolben (100 ml) überspült, abgekühlt, mit Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und geschüttelt.

Diese Lösung wird zur Bestimmung des reduzierten Zuckers und nach der Inversion zur Bestimmung des Gesamtzuckers verwendet.

5.2. Bestimmung der reduzierten Zucker

Ein Teil von höchstens 25 ml der Analysenlösung, der weniger als 60 mg reduzierende Zucker, ausgedrückt als Glucose, enthält, wird abpipettiert, falls erforderlich mit destilliertem Wasser auf 25 ml aufgefüllt und der Gehalt an reduzierenden Zucker nach LUFF-SCHOORL bestimmt. Das Ergebnis wird in % Glucose ausgedrückt.

5.3. Bestimmung des Gesamtzuckers

50 ml der Analysenlösung werden in einen Messkolben (100 ml) abpipettiert, einige Tropfen Methylorangelösung hinzugefügt und unter Schütteln einige Tropfen Salzsäure bis zum eindeutigen Umschlag nach Rot hinzugegeben. Dann werden nochmals 15 ml Salzsäure hinzugefügt. Der Kolben wird 30 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt und danach sofort auf 20°C abgekühlt. Anschließend werden 15 ml Natronlauge zugegeben. Der Kolben wird bis zur Eichmarke mit Wasser aufgefüllt, geschüttelt und filtriert.

Die Bestimmung des Zuckers erfolgt wie im Punkt 5.2 beschrieben nach LUFF-SCHOORL.

5.4. Verfahren nach LUFF-SCHOORL

25 ml Reagenz nach LUFF-SCHOORL werden in einen Erlenmeyerkolben (300 ml) pipettiert. Anschließend wird der nach Nummer 5.2. oder 5.3. auf 25 ml ergänzte Teil der Analysenlösung hinzugefügt. Nach Zugabe von 2 bis 3 Körnchen Bimsstein wird über freier Flamme

erhitzt bis die Flüssigkeit zu sieden beginnt. Anschließend lässt man genau 10 Minuten sieden, kühlt dann sofort in kaltem Wasser ab und titriert nach ca. 5 Minuten wie folgt:

zu der Lösung werden 10 ml Kaliumjodidlösung und anschließend sofort 25 ml Schwefel zugegeben. Mit Natriumthiosulfatlösung wird zunächst bis zum Austreten einer mattgelben Farbe titriert und nach Zugabe der Stärkelösung, als Indikator, die Titration zu Ende geführt.

Die gleiche Titration wird zur Bestimmung des Blindwertes in einer Mischung aus 25 ml Reagenz nach LUFF-SCHOORL und 25 ml Wasser nach Zugabe von 10 ml Kaliumjodidlösung und 25 ml Schwefelsäure durchgeführt, jedoch ohne vorheriges Erhitzen.

Anlage 3

Berechnung des Zuckergehaltes

Es wird die Differenz aus den Werten der für die Zucker- und Blindwertbestimmung bei der Titration verbrauchten Menge an Natriumthiosulfatlösung gebildet. Die Zuckermenge, die dieser Differenz entspricht, wird aus einer Tabelle abgelesen.

Verfahrensschritte

2,5 g Einwaage in 250 ml	= 10 mg/ml
davon 100 ml eindampfen, überspülen	= 1000 mg Einwaage
wieder auf 100 ml auffüllen	
davon 50 ml Analysenlösung	= 500 mg Einwaage
in Messkolben (100 ml)	= 500 mg Einwaage
davon 25 ml für Titration	= 125 mg Einwaage

Die Angabe des Zuckergehaltes erfolgt jedoch in Prozent Glucose oder Saccharose. Bei der Umrechnung wird der Faktor 0,95 berücksichtigt.

Umrechnung von Prozent Glucose in Prozent Saccharose:

$$\% \text{ Saccharose} = \text{gefundene Glucose in mg} \times 100 \times 0,95/125$$

Anlage 4

Arbeitsanweisung für Rotfarbstoffe

Geräte: Soxhlet-Rückflusskühler

Maßkolben (50 ml)

Trichter

Filterpapier

HPLC- Anlage

Chemikalien: Methanol

Essigsäure

Vorgehensweise:

Es werden 0,5 g der getrockneten und gemahlenen Probe eingewogen und 50 ml Methanol zugesetzt. Im Anschluss daran wird der Ansatz eine Stunde am Rückflusskühler gekocht.

Der Extrakt wird danach in einen Maßkolben (50 ml) abfiltriert, abgekühlt und in der HPLC gemessen. Je nach Gehalt an Inhaltsstoffen wird die Probe verdünnt. Die Verdünnung ist über die Dilution im Samplefile der Rechnersoftware nachvollziehbar. Bei der Bestimmung von Glykosiden empfiehlt es sich, mit 2/3 Methanol und 1/3 Wasser zu verdünnen.

HPLC- Bedingungen:

Fluss: 0,5 l/min

Laufmittel: 2 % Essigsäure, 2% methanolische Essigsäure

Säule: RP-18 (endcap.) Merck

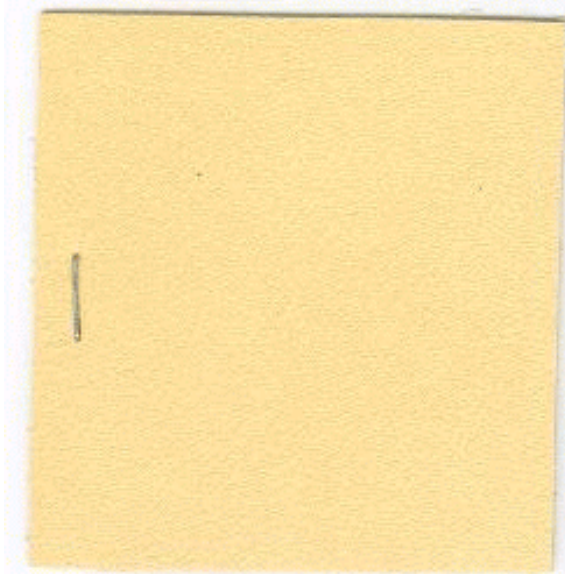
Anlage 5: Ledermuster



Naturbelassen



Krapp mit Alaun und Weinstein



Reseda mit Alaun



Reseda mit Eisen-II-Sulfat

Anlage 6: Ledermuster



Krapp (3% Reinfarbstoff)



Krapp (10% Reinfarbstoff)



Reseda mit Alaun



Reseda mit Alaun und Eisen-II- Sulfat
Nachgezogen