

Gesamtheitliche Nutzung von Quinoa für Feinchemikalien, Diätnahrungsmittel und Fasermaterial

V. Ribitsch, et al.

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

14/2011

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Downloadmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter
<http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Gesamtheitliche Nutzung von Quinoa für Feinchemikalien, Diätnahrungsmittel und Fasermaterial

Prof. Dr. Volker Ribitsch, Birgit Pointner, Martin Reischl
(JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH,
MATERIALS - Institut für Oberflächentechnologien und Photonik)

Herbert Böchzelt, Angela Thaller, Susanne Wagner (JOANNEUM RESEARCH
ForschungsgesmbH, RESOURCES – Inst. f. Wasser, Energie, Nachhaltigkeit)

Karin Stana-Kleinschek, Madja Sfiligoj Smole (Institute of Engineering Materials
and Design, University of Maribor)

Michael Narodoslowsky, Karl-Heinz Kettl (Inst. f. Prozess- u. Partikeltechnik, TU Graz)

Waltraud Hein (Institut für Biologische Landwirtschaft und Biodiversität der
Nutztiere, Abteilung für Biologischen Ackerbau, HBLFA Raumberg-Gumpenstein)

Jörg Moser (Infood GmbH)

Johanna Winkler (Saatzucht Gleisdorf)

Werner Pfannhauser (Analytikum GmbH, Labor für Lebensmitteluntersuchung)

Anton Rosnak (Biohof Rosnak)

Franz Seidl (Steirerkraft Naturprodukte GmbH)

Johann Pfeiffer (E-Werk Stubenberg ReggenmbH –Mühle Stubenberg)

Dieter Gall (GPH Produktions GmbH)

Maria Pieper (Pieper Naturkosmetik Manufaktur)

Herbert Haan (Bender Iglauer Backwaren GmbH)

Ulrich Hirschhofer (Bio-Anlagen GmbH)

Graz, November 2010

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT. Sie wurde im Jahr 2000 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT sollen durch Forschung und Technologieentwicklung innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential initiiert und realisiert werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in FABRIK DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse – seien es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.FABRIKderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula
Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

Inhaltsverzeichnis

1.	Projektabriss	4
1.1.	Ausgangssituation	4
1.2.	Inhalte und Zielsetzung.....	5
1.3.	Methodische Vorgehensweise.....	6
1.3.1.	Vom Anbau bis zur Verwertung des Korns.....	6
1.3.2.	Vom Non-Food Rohstoff (Schale) bis zur Verwertung der Saponine	7
1.3.3.	Vom Food Rohstoff bis zur Verwertung der Frucht	7
1.3.4.	Vom pflanzlichen Reststoff bis zur Verwertung der Faser	7
1.4.	Ergebnisse und Schlussfolgerung	7
1.5.	Ausblick	8
2.	Einleitung	9
2.1.	Allgemeine Einführung in die Thematik	9
2.2.	Beschreibung der Vorarbeiten zum Thema	11
2.3.	Schwerpunkt der Arbeit	12
2.4.	Einpassung in die Programmlinie	13
2.5.	Kurzbeschreibung des Aufbaus des Endberichts	14
3.	Ziele des Projektes	15
4.	Inhalte und Ergebnisse des Projektes	17
4.1.	Modul I: Vom Anbau bis zur Verwertung der Korns.....	17
4.1.1.	Einleitung	17
4.1.2.	Verwendete Methoden und Daten	18
4.1.3.	Stand der Technik und Innovationsgehalt des Projektes.....	20
4.1.4.	Projektergebnisse	21
4.1.4.1.	Kultivierung 2008: Feldanbau	21
4.1.4.2.	Kultivierung 2009: Kleinparzellenversuche.....	25
4.1.4.3.	Gewinnung der Rohstoffe Schale und Frucht.....	32
4.1.5.	Ökologische Betrachtung, insbesondere die Folgen des landwirtschaftlichen Anbaus für die Ökosysteme.....	40
4.1.6.	Zusammenfassung der Ergebnisse von Modul I	46
4.2.	Modul II: Vom Non-Food Rohstoff bis zur Verwertung der Saponine.....	46
4.2.1.	Einleitung	46
4.2.2.	Verwendete Methoden und Daten	48
4.2.2.1.	Verfahren zur Herstellung des Saponinextraktes	49
4.2.2.2.	Aufreinigungsmethoden.....	52
4.2.2.3.	Methoden für die Ermittlung des Saponingehaltes	55
4.2.2.4.	Methoden für die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des Saponinextraktes	57
4.2.2.5.	Methoden für die Charakterisierung der Eigenschaften der Saponine	58
4.2.2.6.	Rheologische Methoden	66
4.2.3.	Stand der Technik und Innovationsgehalt des Projektes.....	67
4.2.4.	Projektergebnisse	67

4.2.4.1.	Gewinnung der Saponine	67
4.2.4.2.	Charakterisierung der Saponinextrakte	72
4.2.4.3.	Charakterisierung des Saponinextraktes und der Vergleichstensi- de	77
4.2.4.4.	Aufreinigung der Saponinextrakte	89
4.2.4.5.	Charakterisierung der gewonnenen Saponinextrakte.....	91
4.2.4.6.	Aufreinigung der ethanolischen Saponinextrakte mittels Ultrafiltration.....	93
4.2.4.7.	Gewinnung der Saponine aus dem Weichwasser der Keimung.....	107
4.2.4.8.	Ermittlung der Schaumstabilität und Reinigungsleistung von APG/Saponin- Tensidsystemen.....	111
4.2.4.9.	Testherstellung von Spezialshampoo der Fa. Pieper	118
4.2.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse von Modul II	118
4.3.	Modul III: Vom Food Rohstoff bis zur Verwertung der Frucht.....	119
4.3.1.	Einleitung	119
4.3.2.	Verwendete Methoden und Daten	120
4.3.3.	Stand der Technik und Innovationsgehalt des Projektes.....	121
4.3.4.	Projektergebnisse	122
4.3.4.1	Ernährungsphysiologisches Profil der Quinoa.....	122
4.3.4.2	Diätahrungsmittel aus Quinoamehl.....	124
4.3.4.3	Quinoa als Ersatzstoff für NEM-Füllstoffe und Quinoakeimling als Nahrungsergänzungsmittel.....	128
4.3.4.4	Quinoadrink aus Quinoamalz	133
4.3.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse von Modul III	136
4.4.	Modul IV: Vom pflanzlichen Reststoff bis zur Verwertung der Faser.....	138
4.4.1.	Einleitung	138
4.4.2.	Stand der Technik und Innovationsgehalt des Projektes.....	138
4.4.4.	Konzeptionierung „Verwertung der Quinoafaser“ und Zusammenfassung der Ergebnisse von Modul IV.....	139
4.5.	Ökologisches Gutachten – SPI – Sustainable Process Index	143
4.5.1.	Einleitung	143
4.5.2.	Durchführung SPI - Berechnungsvorgang.....	145
4.5.3.	Zusammenfassung der Ergebnisse	148
5.	Detailangaben in Bezug auf die Ziele der Programmlinie.....	151
5.1.	Beitrag zum Gesamtziel der Programmlinie und den sieben Leitprinzipien nachhaltiger Technologieentwicklung.....	151
5.2.	Einbeziehung der Zielgruppen.....	152
5.3.	Beschreibung der Umsetzungspotentiale	152
5.4.	Potential für Demonstrationsvorhaben	153
6.	Schlussfolgerungen zu den Projektergebnissen.....	154
7.	Ausblick und Empfehlungen	157
8.	Literatur-, Tabellen- und Abbildungsverzeichnis.....	158
8.1.	Literaturverzeichnis.....	158
8.2.	Tabellenverzeichnis	162
8.3.	Abbildungsverzeichnis	165

Kurzfassung

Die in Österreich sehr gut kultivierbare einjährige Pflanze **Quinoa** (*Chenopodium quinoa* Willd.) kann ganzheitlich genutzt werden. Die Fruchtschale liefert hochwertige natürliche Emulgatoren und Tenside für Körperpflegeprodukte, aus der Frucht können Nahrungsergänzungstoffe sowie ein Diätmehl für Zöliakieerkrankte und aus den Stängeln Fasermaterialien hergestellt werden. Das Ziel des Projektes war eine Gesamtnutzung der Pflanze grundlegend zu entwickeln, sodass eine Verwertung aller Pflanzenteile im Pilot-Maßstab gesichert werden kann.

Das Hauptaugenmerk der Forschung lag auf der Gewinnung einer hochwertigen Feinchemikalie aus der Naturstoffklasse der Saponine, die aus den Schalen der Quinoa-Samenkörner gewonnen und als natürliche Emulgatoren bzw. Tenside in der Naturkosmetik eingesetzt werden können. Durch die charakteristische Nährstoffzusammensetzung der Samenkörner kann die Quinoa aber „gesamtheitlich“ genutzt werden, was als zusätzlicher Anreiz für dieses Projekt diente. Das Korn der Quinoa stellt einen noch nicht etablierten Rohstoff für glutenfreie Diät-Nahrungsmittel und hochwertige Nahrungsergänzungsmittel dar. Um diese Nutzung in Österreich zu forcieren, wurden gemeinsam mit verarbeitenden Betrieben (Mühlen, Backwaren- und Nahrungsergänzungsmittelhersteller) Beispielprodukte hergestellt. Je nach deren Anforderungen wurden unterschiedliche Rohstoffe (z.B. Keimling, Mehl und Malz) hergestellt und die Verfahren für die Gewinnung der Produkte an die Rohstoffe angepasst. Weiters war eine gesamte Verwertungskette für alle Pflanzenteile aufzubauen. Die bei der Aufbereitung anfallenden Pflanzenfasern sind für die Verwendung als technische Faser, Naturkurzfaser oder als Verstärkungsfaser in Verbundwerkstoffen geeignet.

Die Aktivitäten in dem vorliegenden Forschungsprojekt waren auf die Optimierung der unterschiedlichen Verfahren, um hochwertige Produkte mit Frucht- und Schalennutzung entwickeln zu können, ausgerichtet.

Die im Labormaßstab entwickelten Methoden konnten für die Gewinnung der Saponine aus den Schalen erfolgreich in den Technikumsmaßstab übertragen werden. Eine zusätzliche Rohstoffquelle stellte das Weichwasser der Keimung dar. Die Isolierung der Saponine basierte auf der Anwendung von Membrantrennverfahren. Aus den hergestellten Saponinfraktionen (0-Serien) wurden die Methoden für die Qualitätssicherung erarbeitet und Testherstellungen von naturkosmetischen Formulierungen durchgeführt.

Im Food-Bereich konnten nach Anwendung von Veredelungsverfahren und Fermentationstechnologien Beispielsprodukte mit hoher Qualität hergestellt werden. Ein Quinoa-Pulver für glutenfreie Diät-Nahrungsmittel, ein Nahrungsergänzungsmittel (NEM) mit Quinoa B-Vitaminen, ein Füllstoff für NEM-Produkte und ein Getreideextrakt für Quinoa-Drinks wurden gewonnen.

Es liegt eine Gesamt-Wertschöpfungskette für die wirtschaftliche Verwertung der Rohstoffe und Produkte aus der Pflanze Quinoa vor, die neben dem Bioanbauer, dem Biohändler und der Mühle, die Hersteller von Diät-Nahrungs- und Nahrungsergänzungsmitteln im Food Sektor und die Hersteller von Körperpflege- und Haushaltsreinigerprodukten im Non-Food-Sektor umfasst.

Abstract

The plant CHENOPODIUM QUINOA can be cultivated in Austria and enables the complete utilisation of this plant as a renewable resource. The fruitstand contains natural surfactants applicable in body and health care products which can be isolated using green chemistry methods. From the fruit itself, dietary foodstuff for patients suffering from celiac disease or gluten intolerance can be obtained. In addition, extraction of highly valuable nutrition additives is feasible. The stem contains cellulose fibres for a wide variety of utilizations, e.g. insulation materials. Aim of the project is to develop the complete exploitation of all these plant parts for high added value products in pilot-scale.

The emphasis in research is laid on the extraction and utilisation of Saponins from the fruitstands, which can be applied as a natural surfactant and emulsifier. Not only the fruitstands, but also the fruit itself can be used as a special dietary aliment, which is an additional benefit for the integral utilisation of Quinoa. In spite of the value as high quality foodstuff and additive for gluten-free products, the use of Quinoa is still poorly established in Austria. In order to accelerate the utilisation, demonstrator products were developed in cooperation with the project partners (mills, manufacturers of bakery products, soft drinks and nutritional supplements). Depending on the demands of the partners, different primary products (seedlings, flour, extract) were utilized and the appropriate production processes had to be developed. The exploitation chain for the whole plant had to be established, e.g. the cellulose-containing stems can be used as insulation material or as additive in fibre-reinforced plastics.

The laboratory extraction process of the Saponins was successfully scaled up to technical production requirements. Using the gained Saponin fractions, methods for quality control were evaluated and first cosmetic formulations are produced and tested. The empirical tests of the seed peeling and milling, as well as the resulting demonstrator products for dietary aliments and nutritional supplements show that the product quality is fundamentally dependent on the degree of desaponification of the primary products.

As an additional way of Quinoa utilisation in the food sector, the obtained extract from the seedlings can be used as primary product in soft drink manufacture.

The planned research activities in this project were concentrated on the optimisation of the different production processes for high added value products utilising the fruitstands (surfactants) and seeds (flour, extracts) of Quinoa.

At the end of the project, a complete exploitation chain was set up for all Quinoa raw materials and products. This commercialisation chain includes the production of Quinoa in bio-dynamic agriculture, the trader of seeds, the mill and other processing suppliers, and finally the manufacturers of the end products in the food (bakery products, soft drinks, nutritional supplements) and non-food sector (cosmetics, emulsifiers).

1. Projektabriss

1.1. Ausgangssituation

Die Pflanze Quinoa (*Chenopodium Quinoa* Willd.) ist eine alte Kulturpflanze aus den Andenregionen und ermöglicht eine gesamtheitliche Nutzung. Die Motivation war, ein konkretes Konzept zur nachhaltigen Nutzung einer alternativen Pflanze zu erarbeiten, wobei aus allen Pflanzenteilen, der Frucht, den Schalen und den Pflanzenstängeln wertvolle Produkte gewonnen werden sollen.

Im Rahmen des Forschungsprojektes soll die Pflanze Quinoa unter kontrolliert biologischen Anbau (kbA)–Bedingungen in der Steiermark bzw. in anderen Teilen Österreichs angebaut werden. Die Frucht soll zu glutenfreien Erzeugnissen für Zöliakieerkrankte, die Schalen zu natürlichen Reinigungstensiden und die Pflanzenstängel zu Werkstoffen verwertet werden.

In den Schalen der Quinoafrucht, die ein Abfallprodukt bei der Verwertung des Korns darstellen, befindet sich ein hoher Prozentsatz der Naturstoffklasse der Saponine. Durch ihre oberflächenaktiven Eigenschaften stellen diese Saponine jene Substanzen dar, die als natürliche Tenside und Emulgatoren in Körperpflegeprodukten eingesetzt werden können. Pflanzliche Emulgatoren und Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen nehmen für die Hersteller von Naturkosmetik aber auch zunehmend für die traditionelle Kosmetikindustrie an Bedeutung zu. Die Ursachen für das wachsende Interesse an naturkosmetischen Produkten sind zunehmende Haut- und Allergieprobleme aber auch kategorische Änderungen der EU Kosmetik-Richtlinien.

Von Seiten des Antragstellers wurden im Rahmen einer selbstfinanzierten Diplomarbeit sowie einer mehrjährigen Forschungsarbeit erste Vorarbeiten zur Überprüfung der grundsätzlichen Machbarkeit der Gewinnung von Saponinen durchgeführt. Aufbauend auf diese ersten Arbeiten sollen für die Entwicklung einer Produktlinie für natürliche Tenside und Emulgatoren die Gewinnungsverfahren im Labormaßstab verifiziert, optimiert und auf den Pilotmaßstab übertragen werden.

Durch die charakteristische Nährstoffzusammensetzung der Samenkörner kann die Quinoa „gesamtheitlich“ genutzt werden, was als zusätzlicher Anreiz für dieses Projekt diente. Den Quinoa Samenkörnern fehlt das ernährungsphysiologisch geringwertige Klebereiweiß Gluten und die Frucht stellt somit einen noch nicht etablierten Rohstoff für glutenfreie Diätahrungsmittel dar.

Es existieren mehrere Gründe, warum die Quinoa bis heute als Nahrungsmittel keine internationale Bedeutung erlangt hat. Bedingt durch die kleinen Samenkörner der Frucht und die daraus resultierenden Verluste während dem Druschverfahren sowie die erschwerte Abreife des in europäischen Breitengraden kultivierten Pseudogetreides werden im Vergleich zu den konventionellen Getreidesorten geringe Ernteerträge erhalten. Zusätzlich verursacht der Saponingehalt der Schale, der für den Bittergeschmack des Korns verantwortlich ist und vor der Kornverwertung entfernt werden muss, einen Arbeitsmehraufwand und höhere Kosten bei der Getreideherstellung.

Der grundsätzliche Ansatz des vorliegenden Projektes ist es, ein Konzept für die Doppelnutzung des Getreides durch die Verwertungsmöglichkeiten im Food- und Non-Food-Bereich entlang der Wertschöpfungskette zu erstellen um das ökonomische Potential des nachhaltigen Rohstoffes voll ausschöpfen zu können.

In Kooperation mit den Wirtschaftsbetrieben aus den Bereichen Pflanzenanbau, Mühle, Kosmetik- und Lebensmittelproduktion sollen die notwendigen Grundlagen für eine erfolgreiche Umsetzung des Gesamtsystems geschaffen werden. Es wird die gesamte Verwertungskette im kleinen Maßstab für alle Pflanzenteile aufgebaut. Konkret wird ein umfassendes Nutzungskonzept

- für die Saponine als Tenside und Emulgatoren in der Körperpflegemittelindustrie,
- für die Frucht als glutenfreie Produkte für Zöliakiekranken und als hochwertiges Nahrungsergänzungsmittel und
- für die Pflanzenfasern als Naturkurzfaser oder Verstärkungsfaser in Verbundwerkstoffen

erstellt.

1.2. Inhalte und Zielsetzung

Das Hauptziel des Projektes war die Wertschöpfung, basierend auf einem Rohstoff aus biologischer Produktion unter nachhaltigem Wirtschaften mit dem Detailziel der nachhaltigen Nutzung einer alternativen Pflanze, von der aus allen Pflanzenteilen wertvolle Rohstoffe und Produkte gewonnen werden sollen:

- | | |
|-------------------------------|---|
| ○ aus der Frucht | Diätnahrungsmittel und Füllstoff für Nahrungsergänzungsmittel |
| ○ aus der Schale | Feinchemikalie, Reinigungsmittel für Körperpflege- und Haarpflegeprodukte |
| ○ aus dem Keimling | Nahrungsergänzungsmittel und Getreideextrakt |
| ○ aus dem Keimungsweichwasser | Reinigungsmittel für Haushalt und Textilien |
| ○ aus der Faser | technischer und textiler Werkstoff |

Für den Aufbau einer ganzheitlichen Wertschöpfungs-, Produktions- und Dienstleistungskette wurde die Quinoa unter kontrolliert biologischen Bedingungen (kbA) angebaut um die Rohstoffe für die Herstellung von Beispielsprodukten im Food- und Non Food-Bereich zu gewinnen. Die Rohstoffe im Non Food-Bereich stellten die durch abrasive Schälverfahren gewonnene Schale, das mit Saponinen angereicherte Weichwasser der Keimung und die Pflanzenfaserstoffe dar. Im Lebensmittelbereich wurden die geschälte und die gekeimte Frucht als Rohstoffe herangezogen.

Der Schwerpunkt des Projektes lag in der Gewinnung der Saponine. Das Ziel war die Technologieentwicklung und das Upscaling der Verfahren für Rohstoff und marktfähige Produkte. Die Arbeiten umfassten dabei die Entwicklung der Isolierungsverfahren, das Einbinden der Membrantechnologie in den Downstream-Prozess, die Überführung der

Methoden von dem Labor- in den Technikumsmaßstab und die Charakterisierung der Tensid- und Emulgatoreigenschaften mit ausgewählten Testmethoden. Die Saponine wurden mit einem Extraktionsverfahren aus der Fruchtschale und mit einem Membranfiltrationsverfahren aus dem Weichwasser der Keimung gewonnen. Die gewonnenen Saponinextrakte sollen in einer naturkosmetischen Formulierung und als Haushaltsreinigerprodukte entsprechende Anwendungen finden.

Der Schwerpunkt im Food-Bereich war der Aufbau einer Verwertungskette für Frucht und Keimling als glutenfreie Produkte. Mehl und Backwaren wurden zu Diät-Nahrungsmittel, Keimlinge zu hochwertige Nahrungsergänzungsmittel und Getreideextrakte zu Getreidedrinks verwertet.

Die Pflanzenfasern wurden im Rahmen einer Konzepterstellung auf ihre Fasereigenschaften und auf Eignung als Werkstoff oder naturfaserverstärkter Kunststoff untersucht.

Die Forschungspartner haben mit den zukünftigen Herstellern und Anwendern ein Team erstellt, welches in der Lage war, alle anfallenden Problemstellungen in hoher Qualität zu bearbeiten. Das Ergebnis dieser Kooperation stellte eine konzipierte Gesamtwertschöpfungskette für die wirtschaftliche Verwertung der Rohstoffe und Produkte dar. Diese Wertschöpfungskette umfasste neben dem Bioanbauer, dem Biohändler und der Mühle vor allem die Hersteller von Lebensmitteln im Food-Sektor, den Hersteller von Nahrungsergänzungsmitteln im Functional-Food-Sektor und den Hersteller von Körperpflegeprodukten im Non-Food-Sektor.

1.3. Methodische Vorgehensweise

Das vorliegende Projekt wurde durch die unterschiedlichen inhaltlichen Themen in vier Arbeitsschwerpunkte eingeteilt. Die Entwicklung der Verfahren und Produkte wurde in enger Zusammenarbeit mit den Kooperations- und Werkvertragspartnern durchgeführt. Der Austausch der Ergebnisse erfolgte in Form von Workshops und Besprechungen mit den beteiligten Wirtschaftsbetrieben und Forschungseinrichtungen.

1.3.1. Vom Anbau bis zur Verwertung des Korns

Für die Gewinnung der Rohstoffe für den Food- und Non Food-Bereich wurde die Quinoa in der Steiermark und im Burgenland angebaut. Der erste Anbauversuch erfolgte mit einer Quinoasorte vom Altiplano-Typ aus Bolivien auf einer Anbaufläche von 6 Hektar. Im zweiten Forschungsjahr wurden Kultivierungsversuche mit 22 unterschiedlichen Genosorten vorwiegend vom Sealevel-Typ durchgeführt. Für die Auswahl von in Österreich adaptierbaren Quinoasorten wurden die Pflanzen auf Wachstumsverlauf, Abreife, Photosensibilität sowie Ernteertrag untersucht. Da die Entfernung der Saponine eine wesentliche Voraussetzung für die Verwertung der Frucht darstellt, wurden unterschiedliche Schältechnologien für die mechanische Abrasion der Schale eingesetzt und die Effizienz der Schälverfahren ermittelt. Dafür wurden Bestimmungsmethoden evaluiert, mit denen der erforderliche Entsaponierungsgrad des Korns ermittelt werden konnte.

1.3.2. Vom Non-Food Rohstoff (Schale) bis zur Verwertung der Saponine

Für die Gewinnung der Saponine aus der Fruchtschale der Quinoa wurde das Verfahren der Fest-Flüssig-Extraktion eingesetzt. Die Entwicklung und Optimierung der Methode erfolgte im Labormaßstab mit der Extraktionsanlage ASE (accelerated solvent extraction – beschleunigte Lösemittelextraktion). Für das Up-Scaling stand die DIG-MAZ Extraktionsanlage der Fa. Innoweld zur Verfügung. Der Saponinextrakt kann in der Regel nicht in reiner Form gewonnen werden. Als Downstream-Verfahren wurden mehrere Verfahren insbesondere das Membranfiltrationsverfahren implementiert. Der membranunterstützte Prozess wurde auch für die Gewinnung der Saponine aus dem Weichwasser der Quinoakeimung eingesetzt. Eine neue chromatographische Bestimmungsmethode (HPLC) wurde für die Ermittlung der Saponine validiert. Die Charakterisierung der Tensid- und Emulgatoreigenschaften sowie die Ermittlung der Qualität der Saponinextrakte wurden mit physikalisch-chemischen, elektrokinetischen, kolloidchemischen und tensiometrischen Untersuchungsmethoden durchgeführt. Die gewonnenen Saponinextrakte wurden von dem Konsortialpartner in einer kosmetischen Formulierung (Shampoo) erprobt und bewertet.

1.3.3. Vom Food Rohstoff bis zur Verwertung der Frucht

In dem Lebensmittelbereich wurde das glutenfreie und ernährungsphysiologisch hochwertige Getreide zu Diätahrungs- und Nahrungsergänzungsmittel verarbeitet. Die Rohstoffe und deren Zwischenprodukte wurden einer umfassenden Lebensmitteluntersuchung unterzogen. Für die Neugestaltung der Produkte aus Frucht und Keimling wurden einerseits die vorhandenen betrieblichen Herstellverfahren an die neuen Rohstoffe angepasst und weiterentwickelt. Andererseits wurde mit dem Keimling in Anlehnung an die Würzebereitung für die Bierherstellung ein enzymatisches Verfahren entwickelt, mit dem ein Getreideextrakt und in weiterer Folge ein Quinoa-Drink von guter sensorische Qualität hergestellt werden konnte. Für die zukünftige Verwertung von Korn und Keimling wurden von den Wirtschaftspartnern Beispielsprodukte (Backwaren, Feingebäck, Extrudat, Extrakt, Füllstoff und Drink) hergestellt und diese bewertet.

1.3.4. Vom pflanzlichen Reststoff bis zur Verwertung der Faser

Entscheidend für den Einsatz der Quinoa-Faser als technische Faser, Naturkurzfaser oder Füll- und Verstärkungsfaser in Verbundwerkstoffen sind die Isolierung und Charakterisierung der Fasern. Für das Ziel der gesamtheitlichen Nutzung der Quinoa wurden die Pflanzenstängel einer Faserbehandlung unterzogen und auf ihre morphologischen und mechanischen Eigenschaften untersucht.

1.4. Ergebnisse und Schlussfolgerung

Die Quinoa wurde im zweiten Forschungsjahr 2009 erfolgreich in der Steiermark angebaut. Die durchgeführten Exaktversuche ermöglichten die Auswahl von Quinoa-Genotypen, die für den regionalen Anbau geeignet sind.

Die Aktivitäten in dem vorliegenden Forschungsprojekt waren auf die Optimierung der unterschiedlichen Verfahren, um hochwertige Produkte mit Frucht- und Schalennutzung entwickeln zu können, ausgerichtet.

Die im Labormaßstab entwickelten Methoden für die Gewinnung der Saponine aus den Schalen konnten erfolgreich in den Technikumsmaßstab übertragen werden. Aus den gewonnenen 0-Serien wurden Formulierungen mit hoher Qualität hergestellt:

- aus der Schale Tenside und Co-Tenside für Haarpflegeprodukte
 Tenside für Haushaltsreinigerprodukte

Für eine weitere Rohstoffquelle, das Weichwasser der Keimung, wurde ein Gewinnungsverfahren für Saponine auf Basis der Membrantrenntechnik entwickelt und Saponinextrakte mit sehr guten Tensideigenschaften gewonnen:

- aus dem Weichwasser Tenside für Körperpflegeprodukte

Im Food-Bereich konnten nach Optimierung und Modifikation der Prozesse (Schäl- und Keimungsprozess für die Frucht) sowie Anwendungen von Veredelungsverfahren und Getränketechnologien (Herstellung von Mehl/Pulver und Getreideextrakt) Beispielsprodukte mit hoher Qualität erzeugt werden:

- aus dem Keimling Nahrungsergänzungsmittel (NEM) mit B-Vitaminen der Quinoa
- aus dem Mehl Ersatzstoff für den Füllstoff Mannitol in NEM-Produkten
- aus dem Malz Getreideextrakt als Rohstoff für einen Quinoa-Drink
- aus dem Keimling Quinoapulver als glutenfreier Rohstoff für Diätahrungsmittel

Durch die erfolgreiche Isolierung und Charakterisierung der Fasern aus den Pflanzenstängeln kann die Quinoafaser als technische Faser, Naturkurzfaser oder Füll- und Verstärkungsfaser in Verbundwerkstoffen Anwendung finden.

Eine Wertschöpfungskette für die wirtschaftliche Verwertung der Rohstoffe und Produkte aus der Pflanze Quinoa liegt vor, die neben dem Bioanbauer, dem Biohändler und der Mühle, die Hersteller von Diätahrungs- und Nahrungsergänzungsmittel im Food Sektor und die Hersteller von Körperpflege- und Haushaltsreinigerprodukten im Non-Food-Sektor umfasst.

1.5. Ausblick

Durch fehlende standortangepasste Sorten und der Problematik der hohen Kornverluste wird die Quinoa derzeit in Österreich und Deutschland nicht wirtschaftlich angebaut. Die Nutzung der Quinoa ist somit über das Versuchsstadium noch nicht hinausgekommen. Für eine wirtschaftliche Nutzung des Kornes ist eine umfangreiche züchterische Bearbeitung notwendig. Die Quinoa besitzt ein hohes Verwertungspotential. Die Nutzung der Frucht als glutenfreies Diätahrungsmittel und der Schale als Rohstoffquelle für Feinchemikalien ist ökologisch äußerst interessant. Voraussetzung für eine gesamtheitliche Nutzung der Quinoa ist eine gesicherte Verfügbarkeit der Pflanze mit einer reproduzierbaren hohen Qualität.

2. Einleitung

2.1. Allgemeine Einführung in die Thematik

Quinoa (*Chenopodium quinoa* WILLD.), im Deutschen auch Reismelde genannt, ist eine krautige einjährige Pflanze, die bis zwei Meter hoch werden kann. Sie ist anspruchslos, gedeiht auf minderwertigen Böden und überdauert sogar Trockenperioden. Deshalb ist die aus Südamerika stammende Pflanze auch in Österreich sehr gut kultivierbar. Die senfkorngroßen Samen der Quinoa haben eine getreideähnliche Zusammensetzung, deshalb wird dieses Korn neben Buchweizen und Amaranth als glutenfreie Pseudogetreideart bezeichnet.

Die Samen der Quinoa haben als Nahrungsmittel in Südamerika eine lange Geschichte. Quinoa wurde bereits 3000 v. Chr. von den Inkas in den Hochebenen der Anden kultiviert.

In Europa wurde die Reismelde erstmalig um 1550 erwähnt. Es gab immer wieder Anbauversuche, die aber nie zu einem verstärkten Anbau der Pseudogetreideart führten. Erst in den letzten Jahren wurde, vorwiegend in Frankreich und Spanien, die Vorzüge der ernährungsphysiologisch wertvollen Quinoa wieder entdeckt.

Das Hauptaugenmerk dieses Projektes richtete sich primär auf die Gewinnung der in den Schalen der Quinoa lokalisierten Saponine und deren Einsatz in unterschiedlichen Industriebereichen. Da das vorliegende Projekt auch den Aufbau einer regionalen Wertschöpfungskette zum Ziel hatte, wurde die regionale Kultivierung der Pflanze unter kontrolliert biologischen Anbaubedingungen berücksichtigt und die Quinoa in der Steiermark und im Burgenland angebaut.

Auch wird in der Landwirtschaft verstärkt nach neuen, alternativen Anbaupflanzen gesucht, die durch eine ganzheitliche Nutzung einen entsprechenden Ertrag gewährleisten und zu hochwertigen Produkten im Food und Non-Food Bereich weiterverarbeitet werden können. Dies trifft in hohem Maß auf die **Quinoa** zu.

Gewinnung einer hochwertigen Feinchemikalie – eine oberflächenaktive Substanz natürlichen Ursprungs

Das hauptsächliche Ziel der Forschung lag auf der Gewinnung einer hochwertigen Feinchemikalie. Das angestrebte Endprodukt stellte eine waschaktive Substanz (Emulgator, Tensid) auf Saponin-Basis für den Einsatz in der Körperpflegeindustrie dar. Saponine sind in Pflanzen vorkommende Glycoside, die zur Gruppe der sekundären Pflanzeninhaltsstoffe gehören. Die Bezeichnung Saponin stammt von dem lateinischen Wort „sapo“ und bedeutet Seife. Saponine können mit sanft-chemischen Methoden isoliert werden und weisen ein Wirkungsspektrum auf, das den Anforderungen für den Einsatz in Reinigungs- und Körperpflegeprodukten entspricht. Die Schalen des Quinoa-Korns fallen beim Polieren als Reststoff an, die wiederum durch geeignete Extraktionstechnologien zur Gewinnung der Saponine verwendet werden können. Die Saponine können durch Extraktion jedoch nicht in reiner Form gewonnen werden, es ist deshalb ein zusätzlicher Reinigungsschritt des Extraktes notwendig. In der Literatur werden unterschiedliche Methoden zur Aufreinigung und Isolierung von Saponinen aus Extrakten beschrieben. Zum einen werden

unterschiedliche Lösungsmittel wie n-Butanol oder Ethylacetat verwendet, zum anderen wird zur Gewinnung von Saponinen ein Dialyseverfahren beschrieben. Diese Methoden eignen sich jedoch nur beschränkt für den großtechnischen Einsatz. Eine weitere, industriell anwendbare Methode ist die Aufreinigung des Extraktes mittels Membranfiltrationsverfahren. Mit Hilfe dieses membranunterstützten Prozesses soll ein geeignetes, industriell anwendbares Verfahren zur Aufreinigung von saponinhaltigen Extrakten entwickelt werden. Dabei muss einerseits sichergestellt sein, dass die erzielbare Qualität und Konzentration der Saponine im Produkt den Vorgaben potentieller Abnehmer entspricht. Andererseits muss das Verfahren wirtschaftlich sein.

Die Entwicklung und Optimierung des Isolierungsverfahrens im Labormaßstab, Umsetzung in den Technikumsmaßstab (Up-scaling), die Ausarbeitung und Verifikation von Qualitätskriterien sowie die Testung der gewonnenen Emulgatoren und Tenside für Körperpflegemittel sollen im Rahmen des beantragten Projektes durchgeführt werden.

Ein positiver Nebenaspekt der Quinoa-Frucht stellt ihre charakteristische Nährstoffzusammensetzung dar. Das besondere Nährwertprofil bietet die Möglichkeit das Pseudogetreide gesamtheitlich zu nutzen. Dies stellte einen zusätzlichen Anreiz für dieses Projekt dar.

Verwertung der Frucht

Neben den, als Reststoff geltenden Schalen, können aus der Frucht der Quinoa Diätahrungs-, Nahrungsergänzungsmittel und Getränke gewonnen werden. Um Quinoa als Lebensmittel verwenden zu können, müssen die Schalen des Korns, in denen sich diese meist bitter schmeckenden Saponine befinden, entfernt („poliert“) werden. Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung dieser, für die Nahrung unerwünschten Substanzen, ist das Waschen des Korns mit Wasser. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen wurde dieses Verfahren in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht berücksichtigt.

Der Nährwert der Quinoa Samenkörner liegt im hohen Proteinanteil mit einer fast perfekten Zusammensetzung aller essentiellen Aminosäuren. Die Konzentrationen der Mineralstoffe, Spurenelemente, Vitamine und die mehrfach ungesättigten Fettsäuren der Quinoa übertreffen jene konventioneller Getreidesorten. Auch fehlt den Quinoa Samenkörnern das ernährungsphysiologisch geringwertige Klebereiweiß Gluten. Glutenunverträglichkeit, auch als Sprue oder Zöliakie bezeichnet, ist eine Überempfindlichkeit auf Klebereiweiß, welches ein Bestandteil der Getreidesorten Weizen, Roggen, Gerste und Hafer ist. Dieses Erkrankungsbild wird verstärkt beobachtet. Das hochwertige Quinoamehl kann bei bekannter Glutenunverträglichkeit als diätisches Nahrungsmittel zum Einsatz kommen.

Das Korn der Quinoa stellt einen noch nicht etablierten Rohstoff für glutenfreie Diätahrungsmittel, hochwertige Nahrungsergänzungsmittel und nährstoffreiche Getreidedrinks dar. Je nach Anforderungen an die Beispielsprodukte werden die unterschiedlichen Rohstoffe wie Korn, Mehl oder Keimling verwertet. Die Verfahren für die Gewinnung der Produkte im Lebensmittel- und Nahrungsergänzungsmittelbereich sind im Rahmen dieses Forschungsprojektes zu entwickeln.

Verwertung der Pflanzenfasern

Die natürlichen nachwachsenden Rohstoffe aus beispielsweise Zellulose, Sisal und Jute konnten sich in den letzten Jahren durch die intensive Forschung und Weiterentwicklung von Technologien als technische und textile Werkstoffe bewähren. Die Verwendung der Pflanzenfasern als Naturfasern wird durch ihre morphologischen und mechanischen Eigenschaften begründet. Für das Ziel der Verwertung der Fasern aus den Pflanzenstängeln der Quinoa bedarf es der Konzeption von der Isolierung der Faser bis zur Anwendung. Neben der Auswahl von geeigneten Isolierungsverfahren ist die Charakterisierung der Fasern für die Beurteilung des Einsatzbereiches der Pflanzenfasern von Bedeutung.

2.2. Beschreibung der Vorarbeiten zum Thema

Anbauversuche einer steirischen Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft haben gezeigt, dass Quinoa gut kultivierbar ist. Auch wurden bereits 1997 – 1999 Anbauversuche in einer Landesversuchsanstalt erfolgreich durchgeführt. Im Frühjahr 2007 wurde für das vorliegende Projekt bereits im Burgenland ein Versuchsanbau von 3 ha beauftragt und vom Antragsteller finanziert. Zur Sortenwahl und Optimierung der Kultivierung von Quinoa wurden in den zwei Forschungsjahren weitere Anbauversuche durchgeführt.

Nachfolgend finden sich themenrelevante Arbeiten zum Thema des Projektes, die der Antragsteller im Rahmen einer selbstfinanzierten Dissertation und Diplomarbeit durchgeführt hat. Diese Arbeiten stellen Vorarbeiten zur Überprüfung der grundsätzlichen Machbarkeit der Gewinnung von Saponinen nach der hier im Projektantrag geplanten Methode dar.

- Dissertation 2002: Physikalisch-chemische Untersuchungen von Emulgatoren und Tensiden aus nachwachsenden Rohstoffen
- Diplomarbeit 2006: Technische Gewinnung von Saponinen aus *Chenopodium quinoa* Willd.- Flüssig-Extraktion und prozessbegleitende Analytik

In einem Pflanzenscreening wurden zunächst zahlreiche in Mitteleuropa beheimatete oder kultivierbare Pflanzenarten auf ihren Saponingehalt untersucht. Anhand charakteristischer Kenngrößen, die sich auf Isolierungsart, Ausbeuten, physikalisch-chemische Parameter bezogen, konnte die Pseudogetreideart Quinoa als die Aussichtsreichste für die Saponingewinnung bewertet werden.

Es wurden erste Testreihen zur Isolierung der waschaktiven Substanzen aus den Schalen durchgeführt und das Potential dieser Feinchemikalie für den Einsatz als Emulgator / Tensid in Körperpflege- und Kosmetikprodukten bewiesen.

2.3. Schwerpunkt der Arbeit

Neben dem technologischen Schwerpunkt der Saponingewinnung lag der Fokus des vorliegenden Projektes im Aufbau einer ganzheitlichen Wertschöpfungskette für die Quinoa. Es soll ein konkretes Gesamtkonzept für eine Doppelnutzung der Quinoapflanze im Food- und Non-Food-Bereich entwickelt werden, sodass entlang der gesamten Wertschöpfungskette das Potential der Pflanze voll ausgeschöpft werden kann. Dabei sollen technologische Verfahren entwickelt, Rohstoffe erzeugt und gemeinsam mit den verarbeitenden Betrieben (Mühlen, Backwaren-, Körperpflegemittel- und Nahrungsergänzungsmittelhersteller) Beispielprodukte hergestellt werden.

Die in unseren Regionen noch nicht etablierte Quinoa stellt bei dieser konsequenten Ganzpflanzennutzung erhebliche Chancen für die Agrarproduktion und für die industrielle Wirtschaft dar.

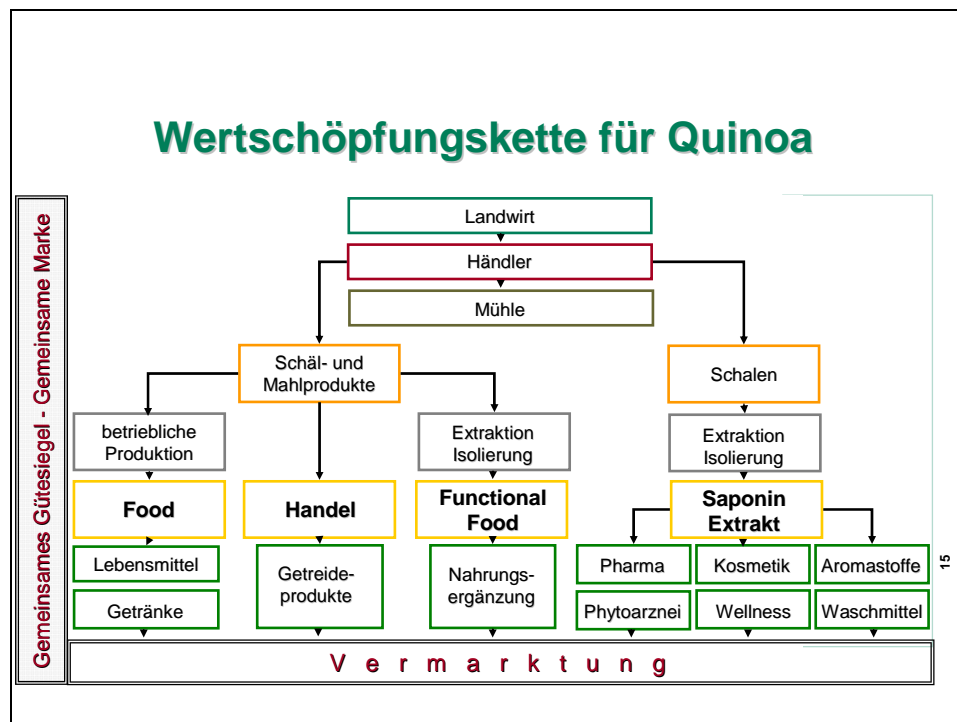


Abbildung 2.3- 1: Wertschöpfungskette für die Quinoa

Durch die konsequente Doppelnutzung der alternativen Pflanze im Food- und Non-Food Sektor und durch die gesamtheitliche Verwertung der Quinoa kann ein Ausgleich des Weltmarktpreises für die Quinoa gegenüber den höheren Produktionskosten geschaffen werden. Der hohe Bedarf an Bioprodukten, vollwertigen Nahrungsmitteln, glutenfreien Produkten und Ersatzstoffen für synthetische Produkte lässt für diese neu entwickelten Produkte neue Märkte mit spezifischen Zielgruppen erschließen.

2.4. Einpassung in die Programmlinie

Das Gesamtziel der Programmlinie „Fabrik der Zukunft“, ein Demonstrationsprojekt in dem nachhaltiges Wirtschaften durch innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential in die Praxis umgesetzt wird, wird durch den Aufbau einer gesamten Wertschöpfungskette basierend auf einer in Österreich kaum angebauten Pflanze angestrebt (Pseudogetreideart Quinoa). Diese Wertschöpfungskette umfasst die Isolierung von Feinchemikalien, die Gewinnung von Nahrungs- und Nahrungsergänzungsmitteln sowie die Nutzung der Faser. Die Gewinnung von oberflächenaktiven, emulgierenden Substanzen und die Entwicklung von glutenfreien, hochwertigen Bioprodukten stellen einen innovativen Vorsprung bei der Neuentwicklung hochpreisiger und marktfähiger Feinchemikalien und Produkte auf Basis nachwachsender Rohstoffe dar.

Die Grundlage aller neu zu entwickelnden Produkte ist eine alternative Pflanze von der aus allen Pflanzenteilen wertvolle Rohstoffe und Produkte gewonnen werden. Die Frucht wird für ein hochwertiges Diät-Nahrungsmittel, die Schalen zur Gewinnung der Feinchemikalie und die Stängel für cellulosische Fasern genutzt. Das System wird durch den Aufbau einer geschlossenen wirtschaftlichen Verwertungskette mit dem Hauptziel einer hohen Wertschöpfung basierend auf den Rohstoff aus biologischer Produktion unter nachhaltigem Wirtschaften gestützt. Je nach Marktanforderung kann eines der beiden Hauptprodukte (Nahrungsmittel oder Feinchemikalie) als wesentliche Komponente genutzt werden.

Das Projekt selbst stellt die Erarbeitung der Grundlagen für die Produktionsprozesse zur Gewinnung von natürlichen Grundchemikalien für die Körperpflege- und Waschmittelindustrie und zur Herstellung von Getreideextrakten in der Lebensmittelindustrie dar. Die gewonnenen Produkte aus dem nachwachsenden Rohstoff liefern die Ausgangsprodukte für die beteiligten Wirtschaftsunternehmen im Körperpflege- und Lebensmittelbereich, die im Rahmen dieses Projektes zu verwertbaren Bioprodukten weiterentwickelt werden. Die gewonnenen Kenntnisse zu den Produktionsprozessen, Produkten und der Aufbau der wirtschaftlichen Verwertungskette stellen die Basis für weitere Demonstrationsprojekte dar, mit dem Ziel der Umsetzung der Beispielsprodukte in marktfähige Bioprodukte mit einer hohen Wertschöpfung.

Die wesentlichen Ziele eines angestrebten Demonstrationsprojektes sind die Demonstrationsanlagen für die Gewinnung von hochwertigen waschaktiven Substanzen, eines erstklassigen in der Körperpflege- und Kosmetikbranche einsetzbaren Produktes, sowie in der Herstellung von Bioprodukten für hochwertige Diät-Nahrungsmittel und Nahrungsergänzungsmittel und deren Demonstrationsanwendungen. Diese im Rahmen dieses Projektes verfolgte Gesamtstrategie mit den genannten Zielen entspricht den Leitlinien der 4. Ausschreibung der Fabrik der Zukunft.

2.5. Kurzbeschreibung des Aufbaus des Endberichts

Der Endbericht stellt eine Übersicht der im Rahmen des Projektes gewonnenen Ergebnisse dar. In Kapitel 3 sind die Ziele des Projektes „Total Quinoa“ kurz beschrieben. Für die Darstellung der Ergebnisse in Kapitel 4 wurde die Forschungsarbeit in vier einzelne Arbeitsmodule unterteilt. Jedes Modul umfasst die verwendete Methodik, die Beschreibung des Standes der Technik und des Innovationsgehaltes. Das Modul 1 beinhaltet die ökologische Betrachtung, insbesondere die Folgen des landwirtschaftlichen Anbaus für Ökosysteme. Die vier Arbeitsmodule enthalten weiters eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Anschließend folgt das ökologische Gutachten „Sustainable Process Index“. Kapitel 5 setzt sich mit den Detailzielen des Projektes und dem übergeordneten Gesamtziel und Leitprinzipien der Programmlinie auseinander. Kapitel 6 zeigt eine Zusammenfassung der Schlussfolgerungen zu den Projektergebnissen. In Kapitel 7 ist ein Ausblick auf zielführende Arbeiten zur Weiterentwicklung und Optimierung der gewonnenen Kenntnisse dargestellt.

Der Endbericht umfasst nachstehende Gliederung:

Kapitel 3	Ziele des Projektes
Kapitel 4	Inhalte und Ergebnisse des Projektes
	<i>Methodik</i>
	<i>Stand der Technik/Innovationsgehalt</i>
	<i>Projektergebnisse</i>
	<i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>
	für die Arbeitsmodule
I	„Vom Anbau bis zur Verwertung des Kornes“ Ökologische Betrachtung, insbesondere die Folgen des landwirtschaftlichen Anbaus für Ökosysteme
II	„Vom Non Food Rohstoff bis zur Verwertung der Saponine“
III	„Vom Food Rohstoff bis zur Verwertung der Frucht“
IV	„Vom pflanzlichen Reststoff bis zur Verwertung der Faser“ Ökologisches Gutachten „Sustainable Process Index“
Kapitel 5	Detailangaben in Bezug auf die Ziele der Programmlinie
Kapitel 6	Schlussfolgerung zu den Projektergebnissen
Kapitel 7	Ausblick und Empfehlungen

3. Ziele des Projektes

Im Rahmen des Forschungsprojektes soll die Pflanzen Quinoa unter kontrolliert biologischen Anbau (kbA)–Bedingungen in der Steiermark bzw. in anderen Teilen Österreichs angebaut werden. Als Gesamtergebnis soll ein konkretes Konzept zur nachhaltigen Nutzung einer alternativen Pflanze vorliegen, wobei aus allen Pflanzenteilen, der Frucht, den Schalen und den Pflanzenstängeln wertvolle Produkte gewonnen werden.

1. Feinchemikalie: Emulgatoren / Tenside:

Die Schalen der Quinoaf Frucht stellen den Rohstoff für die Gewinnung der waschaktiven Substanzen dar und werden durch eine mechanische Abrasion der Frucht erhalten. Für die Herstellung der Saponine wird ein Isolierungsverfahren entwickelt und der Saponinextrakt durch ausgewählte Testmethoden charakterisiert. Der Gewinnungsprozess der Saponine soll vom Labormaßstab in den Technikumsmaßstab übergeführt und ein Verfahren unter Anwendung der Membrantechnologie entwickelt werden, das zu einer Erhöhung der Produktausbeute führt. Der membranunterstützte Prozess wurde auch für die Gewinnung der Saponine aus dem Weichwasser der Quinoakeimung eingesetzt. Die Saponinextrakte werden von den Projektpartnern getestet und erste Beispielprodukte erstellt. Gemeinsam wird eine Verwertungskette für den Saponinextrakt als Emulgator bzw. Tensid in Körper- und Haarpflegeprodukten aufgebaut.

- Naturkosmetikindustrie Tensid/Emulgator in einem Körper- /Haarpflegeprodukt

2. Verwertung der Frucht:

Für den Lebensmittelbereich werden Verfahren zur Produktneugestaltung der entsaponierten Quinoaf Frucht entwickelt und geeignete Analysenverfahren zur Qualitätssicherung der Rohstoffe ausgewählt und optimiert. Die geschälte Frucht und der Keimling sollen zu einem hochwertigen Diätahrungs- und Nahrungsergänzungsmittel und der gewonnene Getreideextrakt zu einem Quinoa-Drink verwertet werden. Die Partner sollen für eine zukünftige Verwertung Testversuche durchführen und Beispielprodukte entwickeln. Es soll eine Verwertungskette für die Quinoa-Frucht als glutenfreie Produkte wie z.B. Mehl und Backwaren für Zöliakie Kranke, für den Quinoa-Keimling als neuartiges Nahrungsergänzungsmittel, für das Quinoa-Mehl als Füllstoff für hochwertige Nahrungsergänzungsmittel und für das Quinoa-Malz als Getreideextrakt für Energy-Drinks oder Getreidemilch aufgebaut werden.

- Mühle Schäl- und Mahlprodukte: Schale, Korn, Mehl,...
- Lebensmittelindustrie Diätahrungs- und Nahrungsergänzungsmittel: Backwaren und Extrudate
Nahrungsergänzungsmittel mit Quinoa B-Vitaminen
Füllstoff für Nahrungsergänzungsmittel
Getreideextrakt für Quinoa-Drinks

3. Verwertung der Faser

Für die gesamtheitliche Nutzung der Quinoa wird ein Konzept von der Isolierung bis zur Verwertung der Pflanzenfaser erstellt. Die vorbehandelten Fasern sollen auf Funktion und Anwendung getestet werden.

Es sollen für die Zielerreichung nicht nur technische und nachhaltige Systeme für Prozesse entwickelt, sondern durch die wirtschaftliche Umsetzung der wissenschaftlichen Grundlagen auch neue Produkte hergestellt werden.

4. Inhalte und Ergebnisse des Projektes

4.1. Modul I: Vom Anbau bis zur Verwertung der Korns

4.1.1. Einleitung

In den 80-er Jahren wurden die ersten Anbauversuche mit Quinoa in vielen europäischen Ländern, wie beispielsweise in England, Dänemark und in den Niederlanden (Galwey, 1993; Jacobsen et. al 1994) durchgeführt. Das vorrangige Ziel der ersten Kultivierungsversuche war die Adaption der südamerikanischen Pflanze an die klimatischen Bedingungen in Europa. Erst danach erfolgten Anbauversuche mit dem Ziel der Verbesserung von agronomischen Leistungsmerkmalen wie Kornertrag, frühe Reife, Tausendkorngewicht und reduziertem Saponingehalt im Korn (Jacobsen & Stolen, 1993).

In Holland sind seit 1986 über 100 unterschiedliche Quinoalinien in Genbanken, botanischen Gärten und Universitäten eingetragen. Uniforme Linien, adaptiert an das westeuropäische Klima wurden selektiert (Mastebroek & Limburg, 1997) und die zukünftigen Forschungstätigkeiten der Universitäten richteten sich hauptsächlich auf die Erhöhung des Ernteertrages.

Die Züchtung eines Getreides in einer neuen Umgebung erfordert die Auswahl einer Sorte, die einen bestimmten Grad an genetischer Variabilität aufweist. Das bedeutet, dass der Grad dieser Anpassungsfähigkeit der Pflanze an klimatische Bedingungen für die Selektion der Quinoa-Sorte und in weiterer Folge für den Ernteerfolg von entscheidender Bedeutung ist. Nur Quinoa-Sorten, die bereits an die entsprechende klimatische Region adaptiert wurden, können einen akzeptablen Kornertrag sowie eine entsprechende Qualität gewährleisten.

Die Kurztagpflanze Quinoa lässt sich über einen Bereich von annähernd 50 Breitengraden von Südkolumbien bis Südchile und über einen grossen Höhenbereich von 4000 m in Bolivien bis zur Seehöhe in Chile kultivieren. Sie wächst unter extremen Trockenheitsbedingungen und niedrigen Temperaturen.

Die als Altiplano-Typen in den Hochländern von Peru und Bolivien sowie als Valley-Typen in den Tälern der Anden in Peru, Bolivien, Kolumbien und Ecuador bekannten Quinoa-Sorten zeigen eine hohe Sensibilität zur Taglänge, der sogenannten Photoperiode und lassen sich nur schwer an die europäischen klimatischen Bedingungen adaptieren. Chilenische Linien, kultiviert als Sealevel-Typen, weisen eine geringere Sensibilität zu dieser Photoperiode auf, sind stabiler und für neue Regionen mit langen Taglängen und höheren Temperaturen kultivierbar (Jacobsen and Stolen, 1993; Jacobsen, 2003).

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde die Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) im Burgenland/Steinberg-Dörfel (Breitengrad 47°49`N und Seehöhe 184 m) angebaut. Für diesen Feldanbau wurde eine als gut adaptierbar beschriebene Saatgutmischung der Fa. Freudenberg mit der Herkunftsbezeichnung Hochland Bolivien herangezogen. Im zweiten Forschungsjahr erfolgten Kultivierungsversuche in der Steiermark/Gleisdorf (Breitengrad 47°11`N und Seehöhe 365 m). Diese Versuche stellten sogenannte Exaktversuche mit 23

unterschiedlichen Saatgutsorten dar und ermöglichten die Auswahl von an die hiesige klimatische Region adaptierbaren Quinoa-Sorten.

Als Ausgangsprodukt für die Gewinnung der Rohstoffe Schale und Frucht diente ein ungeschältes Quinoakorn der Fa. Ziegler. Ein für den Lebensmittelbereich marktfähiges und verwertbares Korn wird erst durch Entfernung der saponinreichen Fruchtschalen erhalten. In den südamerikanischen Regionen Peru, Bolivien und Chile wird für die Entfernung der Saponine das Korn mit Wasser behandelt und von Hand geschruppt. Eine andere Methode stellt die Abrasion der Frucht mit Poliermaschinen dar, bei der die äußeren Schalen der Frucht mechanisch entfernt werden. Der Schälgrad, der erforderlich ist um einen akzeptablen Saponingehalt in dem Korn zu erhalten, ist von der Quinoasorte und dem Saponingehalt in den Fruchtschalen abhängig. Zielsetzung war das Schälen der Quinoaf Frucht um eine saponinhaltige Schalenfraktion und eine saponinarme Kornfraktion zu separieren. Die Schale sollte nicht durch Kornmaterial und das geschälte Korn nicht durch Schalen kontaminiert sein. Die bei der Separation anfallenden Schalen sollten mit den waschaktiven Substanzen angereichert und in dem vorliegenden Projekt als Non Food-Rohstoff für die Saponingewinnung herangezogen werden. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden für die Durchführung der Schälung im Labormaßstab Schleif- und Siebaggregate von der Fa. Schule Mühlenbau verwendet und die gewonnenen Rohstoffe Schale und Korn auf ihre Qualität untersucht.

4.1.2. Verwendete Methoden und Daten

Bestimmung der Bestandsdichte der Pflanzen

Die Bestandsdichte der Pflanzen wurde in 5 Parzellen (0,5 m *0,5 m) bestimmt. Die hier vorhandenen Stängel wurden abgezählt und die durchschnittliche Bestandsdichte in Anzahl Pflanzen/m² berechnet.

Bestimmung des Ernteertrages

Die vorhandenen Stängel innerhalb einer Untersuchungsparzelle wurden abgeschnitten und manuell gedroschen. Die Körner wurden abgewogen und der durchschnittliche Ernteertrag in kg/ha ermittelt.

Bestimmung der physiologischen Reife der Quinoa-Samen

Die Bestimmung des Reifezustandes der Quinoa-Samen zum Zeitpunkt der Ernte wurde nach der Methode von Darwinkel and Stolen durch Bewertung der prozentuellen Verfärbung und Blattwelke von Samen, Rispe, Stengel und Blatt durchgeführt. Von den Prozentangaben der einzelnen Stadien (Kornausbildung, Rispenabreife, Blattseneszenz und Stengelabreife) wurde ein durchschnittlicher Ausreifegrad ermittelt. Quinoa-Samen mit einem Ausreifegrad zwischen 0 und 50 % wurden den spätreifen und zwischen 50 und 100 % den frühreifen Quinoa-Sorten zugeteilt.

Bestimmung der Partikelgröße des Korns

Die Bestimmung der Partikelgröße des Korns erfolgte nach der Methode der optischen Partikelmessung mit dem Mikroskop (Olympus BX 51). Die mikroskopische Untersuchung wurde mit einer 5-fachen Vergrößerung im Auflicht durchgeführt. Die Intensitätsbilder wurden mit der CCD-Kamera (Soft Imaging System Olympus CC12) digitalisiert und die Partikelgröße mittels digitaler Bildanalyse (Olympus Soft Imaging cell^{AD}) bestimmt. Für die Berechnung der durchschnittlichen Korngröße wurden 5 Einzelmessungen durchgeführt.

Bestimmung der Partikelgröße der Schale (Siebanalyse)

Die Siebanalyse ist ein Verfahren zur Ermittlung der Massenanteile der Partikelgrößenklassen von Schüttgütern. Das gebräuchlichste Verfahren der Siebanalyse ist die Siebung einer getrockneten Probe mit einem Siebturm, der auf einer Siebmaschine befestigt wird. Bei der Siebung mit einem Siebturm werden mehrere Prüfsiebe übereinander angeordnet und auf eine Siebmaschine gespannt. Die Prüfsiebe bestehen jeweils aus einem Siebboden und einem Siebrahmen. Die Maschenweiten der einzelnen Prüfsiebe sind von oben nach unten absteigend. Bei der Durchführung der Siebanalyse wird die zu analysierende Probe auf dem größten Prüfsieb aufgegeben und für eine vorgegebene Zeit einer definierten Bewegung ausgesetzt. Durch das Auswiegen der Rückstände auf den einzelnen Prüfsieben werden anschließend die Massenanteile der Partikelgrößenklassen der Probe ermittelt.

Für die im Rahmen des Projektes „Quinoa Total“ durchgeführten Siebanalysen wurde ein Siebturm der Fa. Retsch (viprotronic VE1) mit Prüfsieben folgender Maschenweiten verwendet:

1000µm, 710µm, 500µm, 250µm, 125µm, 90µm, 63µm und 45µm.

Bestimmung des Saponin- und des bisdesmosidischen Glucosidgehaltes

Die Bestimmungsmethode der Saponine und der Glucoside sind in dem Kapitel 4.2. „Modul II: Vom Non Food Rohstoff bis zur Verwertung der Saponine“ beschrieben.

Bestimmung der hämolytischen Aktivität

Unter Hämolyse versteht man die Zerstörung der roten Blutkörperchen. Der Farbstoff Hämoglobin und die anderen Bestandteile der Erythrozyten treten vom Zellinneren in das umgebende Medium aus. Stoffe, die die Erythrozytenmembran schädigen, bezeichnet man als Hämolysegifte. Zu den Hämolysegiften gehören bestimmte bakterielle Enzyme (Lysine) und eine Reihe chemischer Substanzen (Sulfonamide, Chloramphenicol, Penicilline, u. a. m.), die eine Zerstörung von Erythrozyten hervorrufen.

Hämolisierend wirksam sind auch oberflächenaktive Stoffe, Seifen, synthetische Detergenzien und Saponine. Deren Wirkung beruht auf der Herabsetzung der Oberflächenspannung zwischen der wässrigen und der Lipidphase der Erythrozytenmembran. Die Lipide werden emulgiert und aus der Membran herausgelöst. Durch die Membranporen strömen Na⁺-Ionen und Wassermoleküle in die Zelle hinein, K⁺-Ionen aus der Zelle heraus, so lange, bis die Membran platzt und Hämoglobin in die wässrige Phase übertritt.

Eine Reihe der Quinoasaponine sind hämolytisch aktiv. Die Hämolysefähigkeit der Saponine ist an das Aglykon gebunden und variiert stark in Abhängigkeit der Struktur. Der Zuckeranteil hat nur einen verstärkenden oder auch abschwächenden Einfluss. Monodesmosidische Triterpensaponine sind hämolytisch aktiver als die bisdesmosidischen. Ein längerer Zuckerrest und eine Verzweigung schwächen die Wirkung.

Chemikalien

PBS-Puffer pH 7,4

7,2 g Natriumchlorid (NaCl), 3,95 g Dinatriumhydrogenphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und 0,76 g Kaliumhydrogenphosphat (KH_2PO_4) werden in 1 l $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ gelöst.

Vollblut in EDTA-Röhrchen

Durchführung

Ein freiwilliger Proband spendete Vollblut aus der Vene. Die Entnahme erfolgte mit EDTA-Röhrchen. Die Erythrozyten wurden sofort durch Zentrifugation (Heraeus Frecso 17 Centrifuge der Fa. Thermo) bei 5 °C und 5000 Upm (3 Minuten) vom Plasma getrennt. Die Erythrozyten wurden mindestens dreimal mit isotonischem PBS-Puffer gewaschen, bis der Überstand keine Färbung aufwies. Für die Messung wurde eine 2 %-ige Erythrozytensuspension in PBS-Puffer hergestellt. Die Proben wurden je nach Saponingehalt mit PBS-Puffer verdünnt. 0,4 ml der verdünnten Probe wurden mit 3,6 ml PBS-Puffer und 0,4 ml Blut vermischt. Die Testsubstanzen wurden 30 Minuten bei 37 °C inkubiert und nach Zentrifugation (3 Minuten, 5000 Upm) die Extinktion im UV-Photometer (DR 2800 der FA. Hach-Lange) bei 540 nm vermessen.

Als Negativkontrolle diente anstelle der Testsubstanz ein PBS-Puffer. Für die Positivkontrolle wurde eine 0,1 %-ige Triton-X 100 Lösung herangezogen. In gleicher Weise erfolgte die Bestimmung der hämolytischen Aktivität mit der Eichsubstanz Hederagenin ($\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$, Molekulargewicht: 472.71 g/mol).

Auswertung

Die hämolytische Aktivität wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Hämolytische Aktivität}[\%] = \frac{\text{Ext}_{\text{Probe}} - \text{Ext}_{\text{neg. Kontrolle}}}{\text{Ext}_{\text{pos. Kontrolle}} - \text{Ext}_{\text{neg. Kontrolle}}} * 100$$

$\text{Ext}_{\text{Probe}}$ Extinktion der behandelten Zellen

$\text{Ext}_{\text{neg. Kontrolle}}$ Extinktion der unbehandelten Zellen

$\text{Ext}_{\text{pos. Kontrolle}}$ Extinktion der mit Triton-X 100 behandelten Zellen

4.1.3. Stand der Technik und Innovationsgehalt des Projektes

Die Quinoa konnte sich in Europa nicht etablieren. Die Quinoa ist einerseits eine Kurztagpflanze und zeigt unter europäischen Kultivierungsbedingungen erhebliche Ausreifeprobleme und geringe Kornerträge. Andererseits müssen die Bitterstoffe vor Verzehr aus dem Korn entfernt werden. Dazu sind geeignete Entsaponierungsverfahren erforderlich. Die Problematik der Entsaponierung der Frucht ist heute noch einer der limitierenden Faktoren für eine erfolgreiche Vermarktung der Quinoa. Dem Pseudogetreide fehlt für die

Verwertung als Mehl der wesentliche Bestandteil Gluten und erschwert die Herstellung von Brot, Gebäck und Teigwaren. Diese Thematik führte dazu, dass keine bedeutenden Anstrengungen, Quinoa als Nahrungspflanze anzubauen, unternommen wurden. Der Bedarf wird hauptsächlich durch den Import gedeckt.

In dem vorliegenden Projekt sollen die Kultivierungsversuche für die Auswahl einer geeigneten Sorte sowie die Untersuchungen zu der Ausreifeproblematik zeigen, dass die Quinoa auch für die hiesige Anbauregion als potentielle Kulturpflanze in Betracht gezogen werden kann. Das Schälverfahren, das sich von dem der konventionellen Getreidesorten wesentlich unterscheidet, soll erprobt und die Einflussfaktoren für eine gute Entsaponierung des Korns dargestellt werden.

4.1.4. Projektergebnisse

4.1.4.1. Kultivierung 2008: Feldanbau

Feldanbauversuche und Anbaubedingungen

Für den Feldanbau 2008 wurde eine Saatgutmischung der Fa. Freudenberger mit der Herkunftsbezeichnung Hochland Bolivien herangezogen. Entsprechend den Aussagen des Händlers sollen mit diesem Saatgut gute Ernteerträge erzielt werden. Die Keimprobe des gelieferten Saatgutes zeigte eine geringe Keimfähigkeit von 30 % mit schlechter Triebkraft. Der Anbau wurde unter kontrolliert biologischen Bedingungen ohne mineralische Düngemittelgaben durchgeführt. Die Aussaat erfolgte am 25. April 2008 auf drei unterschiedlichen Äckern mit einer Gesamtanbaufläche von 5,2 ha. Das Saatgut wurde in drei unterschiedlichen Saatgutdichten ausgesät (siehe Tabelle 4.1-1). Durch den geringen Feldaufgang auf der Anbaufläche I wurde am 16. Mai 2008 die Saatgutdichte dieses Feldes auf eine Saatgutmenge von 26 kg/ha erhöht.

	Aussaat: 25.04.08 Saatgut [kg/ha]	Nachsaat: 16.05.08 Saatgut [kg/ha]
Feld I Anbaufläche 2,0 ha	10	16
Feld II Anbaufläche 1,5 ha	12	-
Feld III Anbaufläche 1,7 ha	18	-

Tabelle 4.1- 1: Anbauversuche 2008, Saatgut Quinoa Herkunftsbezeichnung: Hochland Bolivien, Saatgutdichte von Feld I, II und III; Aussaat am 25.04.2008; Nachsaat am 16.05.2008

Bei diesen Feldversuchen wurden infolge der ermittelten geringen Keimfähigkeit des Saatgutes höhere Aussaatmengen zwischen 12 und 26 kg/ha gewählt. Die für Quinoa allgemein gebräuchliche Aussaatmenge von 4 bis 6 kg/ha wurde somit deutlich überschritten. Der Feldaufgang war zufrieden stellend und ein Bestand von 20 bis 30 Pflanzen/m² wurde festgestellt. Die Bestände zeigten eine kräftige Einzelpflanzenentwicklung. In Tabelle 4.1-2 sind die durchschnittlichen Klimadaten während der Vegetationsperiode des Feldversuches dargestellt. Durch einen Hagelschlag am 26. Juni 2008 wurden die Bestände ausgelichtet. Ein Drittel der Pflanzen gingen dadurch verloren

und ein Restbestand von 15 bis 20 Pflanzen wurde festgestellt. Durch den geringeren Bestand setzte auch eine stärkere Verunkrautung ein.

	T _m [°C]	A _{Max} [°C]	A _{min} [°C]	RR [mm]	RR _{Max} [mm]	0,1	So [h]
April	11,3	24,4	1,2	27	17	9	217
Mai	16,1	29,5	6,0	48	22	9	302
Juni	20,4	33,0	10,2	181	55	14	255
Juli	20,5	31,3	12,9	186	66	13	275
August	20,0	31,3	9,2	111	35	10	294
September	14,4	31,4	4,0	88	24	10	173
Oktober	10,7	21,3	1,4	22	9	6	192

Tabelle 4.1- 2: Anbau 2008, Klimadaten von April bis Oktober 2008, Wetterstation Eisenstadt

T _m	Monatsmittel der Lufttemperatur in Grad Celsius
A _{Max}	Absolutes Maximum der Lufttemperatur in Grad Celsius
A _{min}	Absolutes Minimum der Lufttemperatur in Grad Celsius
RR	Niederschlagshöhe in mm
RR _{Max}	Maximaler Tagesniederschlag in mm
0,1	Tage mit Niederschlag mit mindestens 0.1 mm
So	Sonnenscheindauer in Stunden So%

Bestandsentwicklung und Vegetationsdauer

Der Aufgang der Pflanzen auf Feld II und Feld III erfolgte nach rund 10 Tagen. Zwischen Aussaat und dem Aufgang fielen Niederschläge von im Mittel 20 mm. Innerhalb der Aufgangsperiode ereignete sich kein Starkregen mit der Gefahr einer Oberflächenverschlammung und -verkrustung. Nach 30 Tagen wies die Quinoa eine Pflanzenhöhe von 10 cm und nach 60 Tagen eine Pflanzenhöhe von 50 cm auf. Die Quinoa erreichte während der gesamten Vegetationsdauer eine Wachstumshöhe von insgesamt 80 bis 90 cm. Die Zeitspanne zwischen Feldaufgang und Blütenbildung dauerte rund 85 bis 90 Tage. Die Blütenbildung setzte sich anhaltend fort. Die Quinoa erzielte nach 152 Tagen keine ausreichende Abreife der Frucht und somit keinen druschfähigen Zustand. Trotz der kräftigen vegetativen Pflanzenbestandteile (Biomasse) zeigte die Pflanze eine äußerst geringe Kornfruchtentwicklung mit einer Frucht der Korngröße von < 0,3 mm von milchig weißem Aussehen. Infolge der unreifen Frucht wurde die Abreifperiode um 40 Tage verlängert. Im Verlauf dieser Periode zeigte die Quinoa erheblichen Blattfall. Ähnlich wie die anderen Pseudogetreidearten sollte auch bei der Quinoa eine unterschiedliche Abreife innerhalb der Pflanze zu beobachten sein. Die Frucht sollte in der Regel früher abreifen als die Blätter und Stengeln. Nach einer Vegetationsdauer von 192 Tagen und vollständiger Blattwelke (Blattfall) sowie Stengelabreife wurde der Versuch abgebrochen. Am 3 November 2008 erfolgte die Ernte. Es war keine Kornfrucht mehr vorhanden und ein totaler Ernteaussfall wurde festgestellt.

	Tage bis zum Aufgang	Tage bis zur Blüte	Tage bis zu Reife
Feld II (Aussaat 25.04.08)	10	85 - 90	> 192

Tabelle 4.1- 3: Anbau 2008, Vegetationsverlauf der *Chenopodium quinoa* Willd.,

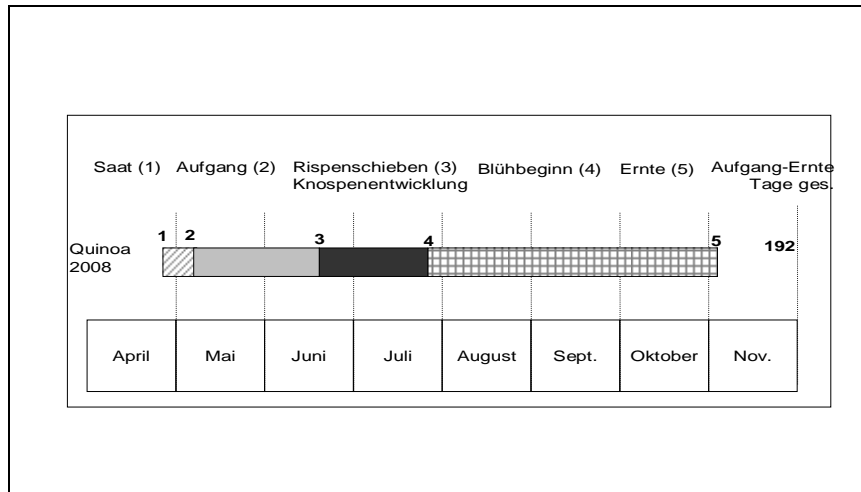


Abbildung 4.1- 1: Anbau 2008; zeitlicher Vegetationsverlauf: Aussaat, Aufgang, Rispen-schieben, Knospenentwicklung, Blühbeginn und Ernte der Quinoa

Kornertrag und Kornertragsstruktur

Die Kornertragsstruktur sowie der marktfähige Kornertrag konnte durch den kompletten Ernteausfall 2008 nicht festgestellt werden.

Verarbeitungseigenschaften des Kornguts

Die Verarbeitungseigenschaften der Quinoa wie Schälung und Vermahlung des Korngutes konnten durch den kompletten Ernteausfall nicht ermittelt werden.

Charakterisierung der Inhaltsstoffe und Qualitätsprüfung der Quinoa

Die Bestimmung der Qualität der Quinoa wie Eiweiß-, Fett und Stärkegehalt sowie Fettsäurespektrum, Vitamine, Spurenelemente und Aminosäuresequenz konnte durch den kompletten Ernteausfall nicht ermittelt werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse „Kultivierung 2008“

Die Quinoa gehört zu den Kurztagpflanzen und ihr Entwicklungsprozess ist von der täglichen Hell-Dunkelperiode abhängig. Die Entwicklung der Quinoa von Aufgang bis zur Reife kann in drei physiologische Wachstumsphasen eingeteilt werden. Die vegetative Entwicklung vom Aufgang bis zur Initiation der Blüte, die reproduktive Entwicklung von der Initiation der Blüte bis zur Anthese und die Kornfüllungsphase von der Anthese bis zur physiologischen Reife. Die Dauer der Photoperiode ist für alle Entwicklungsstufen der entscheidende Faktor und bestimmt den Zeitpunkt der Initiation der Blüte und die Dauer der Anthese. Je kürzer die Taglänge umso schneller wird die Blütezeit erreicht. Der Einfluss der Photoperiode auf das Wachstum der Quinoa wurde von vielen Autoren beschrieben. So benötigt eine nicht

adaptierfähige Quinoa-Kurztagpflanze aus Equador zumindest fünfzehn kurze Tage mit einer geringen Taglänge von zehn Stunden um die Anthese zu initiieren.

Photosensible Quinoasorten (vorwiegend Altiplano-Typen und Valley-Typen) verlängern mit Zunahme der Taglänge die vegetative Phase durch Ausbildung einer hohen Anzahl von Blättern (Biomasse) und verzögern somit die reproduktive Phase. Eine zunehmende Photoperiode beeinflusst auch die Anthese und resultiert in einer negativen Kornentwicklung. Der Einfluss der Taglänge auf das Wachstum der Quinoakörner wird mit zunehmender Temperatur verstärkt (Bertero, 1998; Bagnall 1991). Das Verhalten der Quinoa zur Photoperiode und Temperatur erklärt das Misslingen der Züchtung von Quinoa-Genotypen, die aus den Anden stammen. Diese negativen photoperiodischen Effekte auf das Kornwachstum sind für die eingeschränkte Adaption von Altiplano- und Valley-Typen der Quinoa verantwortlich. Es zeigte sich, dass Sealevel-Sorten aus Chile durch ihren höheren Grad an Variabilität stärker manipulierbar sind und eine geringere Sensibilität gegenüber der Taglänge aufweisen. Diese Genotypen lassen sich mit Erfolg in Nordeuropa und in den Vereinigten Staaten kultivieren (Ward and Johnsson, 1993).

Die Quinoa-Sorten Baer II und Faro aus Chile (Breitengrad 36° bis 38 °S; Seehöhe 140 m) gehören zu den Sealevel-Typen mit einer Reifezeit von rund 120 Tagen. Unter den klimatischen Bedingungen des Ursprungslandes (mittlere Temperatur 18°C; Photoperiode 10 h) wird ein Kornertrag von im Mittel 160 g/m² mit einer mittleren Korngröße von 2 mm erzielt.

Die Quinoa-Sorten RU 2 bzw. RU-5 aus England, NL-6 aus Holland und E-DK-4 aus Dänemark wurden aus Materialien von einem Züchtungsprogramm an der Cambridge Universität selektiert und als die vorherrschenden Sealevel-Typen mit einer geringen Reifezeit von 105 bis 110 Tagen betrachtet.

Die holländische Varietät Carmen zeigt eine geringe Wuchshöhe, kompakte Rispen und eine frühe Reife. Von den amerikanischen und europäischen Anbauversuchen zeigten die italienische, griechische und dänische Quinoa die höchsten Kornerträge von 230 g/m² bis 395 g/m² (Jacobsen, 2003). Die Wachstumsperiode in Griechenland betrug 100 bis 116 Tage und zeigte im Vergleich zu Dänemark mit 110 bis 180 Tagen eine kürzere Reifezeit. Die Ernte in Dänemark und Schweden war mit einem Kornertrag von im Mittel 130 g/m² gering und zur Ausreife gelangten nur die europäischen und chilenischen Quinoa-Sorten.

Die in Burgenland kultivierte Quinoa mit dem Saatgut aus dem Hochland Bolivien zeigte einen zufrieden stellenden Bestand mit einer guten Einzelpflanzenentwicklung. Der Wachstumsverlauf der Quinoa von der Rispenentwicklung bis zu Blütenbildung entsprach ebenfalls den züchterischen Erwartungen. Die Quinoa-Einzelpflanzen bildeten jedoch keinen förderlichen Samenstand aus. Nach einer Vegetationszeit von 152 Tagen enthielten die Rispen nur vereinzelt Samenkörner. Die vorhandenen Samenkörner waren sehr klein und konnten in der letzten Vegetationsperiode nicht abreifen. Das Fruchtkorn verkümmerte und es konnte kein Korn geerntet werden. Das Saatgut der Fa. Freudenberger aus dem Hochland Bolivien gehörte zu dem Altiplano-Typ, eine an europäische klimatische Bedingungen nicht adaptierbare Sorte, und erzielte durch die zu hohe Sensibilität gegenüber den europäischen langen Photoperioden keine Abreife der Frucht.



Abbildung 4.1- 2: Anbau 2008; Quinoa-Rispen ohne Frucht, Feld II, Bildaufnahme 24.09.2008 (Vegetationsdauer von 152 d)

4.1.4.2. Kultivierung 2009: Kleinparzellenversuche

Im Frühjahr des zweiten Forschungsjahres wurde die Quinoa in der Steiermark/Gleisdorf angebaut. Infolge des Totalausfalls der Ernte im ersten Forschungsjahr mit dem Saatgut aus Bolivien vom Altiplano-Typ lag der Schwerpunkt des zweiten Anbauversuches vor allem in der Ermittlung der Adaptierfähigkeit von unterschiedlichen Quinoasorten. Das Unternehmen Saatzucht Gleisdorf wurde als Versuchsstation mit Kleinparzellenversuchen von 22 Varietäten beauftragt. Ein wichtiges Kriterium für die Kultivierungsversuche bildete die Auswahl des Saatgutes. Es wurde vorwiegend der Sealevel-Typ angebaut, der aufgrund seiner Anpassung an den Langtag für den Anbau in Europa geeignet sein soll.

Vorrangige Züchtungsziele waren die Ermittlung der Abreife der Bestände und die Einteilung in früh- und spätreife, sowie in gleichmäßig und ungleichmäßig abreifende Sorten. Eine gleichmäßig abreifende Sorte stellt die Voraussetzung für den Betrieb einer modernen, mechanisierten Landwirtschaft dar. Ein hoher Ertrag und ein hoher Saponingehalt der Körnerfrucht nahmen bei den Züchtungszielen ebenfalls einen hohen Stellenwert ein.

Saatgut

Das Saatgut wurde von verschiedenen Quellen bezogen (siehe Tabelle 4.1-4). Der Großteil des Saatgutes stellte chilenische Genotypen dar. Von den Gendatenbanken (PI-Saatgut) wurden nur geringe Saatgutmengen von im Mittel 200 Körnern zur Verfügung gestellt. Die Genotypen der Firma Agrogen stellten firmeneigene Züchtungssorten dar, die im Frühjahr 2009 in Chile geerntet wurden.

Varietät	Quelle	Herkunftsland Genotyp
Wies SK21	Landesversuchsanstalt Wies, Österreich	unbekannt
Cherry Vanilla	B & T World Seeds, Frankreich	Chile
Brilliant Rainbow	B & T World Seeds, Frankreich	Chile
Cochabamba	Dreschflegel GbRmbH, Deutschland	Bolivien
Fa. Ziegler	Ziegler & Co GmbH, Deutschland	Bolivien, Altiplano
QAG 09-01	AgroGen, Ingrid von Baer Jahn, Chile	Chile, Temuco
QAG 09-02	AgroGen, Ingrid von Baer Jahn, Chile	Chile, Temuco
QAG 09-03	AgroGen, Ingrid von Baer Jahn, Chile	Chile, Temuco
QAG 09-04	AgroGen, Ingrid von Baer Jahn, Chile	Chile, Temuco
QAG 09-05	AgroGen, Ingrid von Baer Jahn, Chile	Chile, Temuco
QAG 09-06	AgroGen, Ingrid von Baer Jahn, Chile	Chile, Temuco
RCAT O43265 DAVE	Research Centre for Agrobotany, Ungarn	Chile
PI 596293, Colorado 407D	USDA, USA	US, Colorado
BS 4154, Colorado 407D	IBERS, Genetic Resources Unit, UK	Chile
RCAT 057528 FARO	Research Centre for Agrobotany, Ungarn	Chile
PI 634920 FARO	USDA, ARS, NCRPIS, USA	Chile
PI 634918, BAER	USDA, ARS, NCRPIS, USA	Chile
PI 614880, QQ 065	USDA, ARS, NCRPIS, USA	Chile, Los Lagos
PI 614882, QQ 67	USDA, ARS, NCRPIS, USA	Chile, La Araucania
PI 614885, QQ 57	USDA, ARS, NCRPIS, USA	Chile, Bio-Bio
PI 614886, QQ 74	USDA, ARS, NCRPIS, USA	Chile, Maule
Fa. Freudenberger	Feldsaaten Freudenberger, Deutschland	Bolivien, Altiplano

Tabelle 4.1- 4: Quinoa-Saatgut für die Kleinparzellenversuche, Anbau Frühjahr 2009

Versuchsplanung und Aussaat

Elf Quinoa-Sorten wurden in Parzellen mit jeweils 3 Wiederholungen systematisch angebaut (siehe Tabelle 4.1- 5). Die Aussaat (Netto 8 m lang, 1,6 m breit, 4 Reihen) erfolgte mit einer Parzellendrillsämaschine. Die Aussaatmenge pro Sorte betrug 4 kg/ha und der Abstand der Reihen 40 cm. Die Aussaat der Quinoasorten von den Gendatenbanken (PI), Fa Freudenberger und Fa. Ziegler wurde von Hand durchgeführt. Der Anbauertermin war der 29.5.2009. Das Feld wurde mit einer Kreiselegge vorbereitet.

Anb.Nr	Sorte	Einwaage
101	Wies SK21	3x6g
102	Cherry Vanilla	3x6g
103	Brilliant Rainbow	3x6g
104	Cochabamba	3x6g
105	Fa. Ziegler	3x6g
106	QAG 09-01	3x6g
107	QAG 09-02	3x6g
108	QAG 09-03	3x6g
109	QAG 09-04	3x6g
110	QAG 09-05	3x6g
111	QAG 09-06	3x6g

AB-tunnel	Erbse	9	86	105	201+2	203+4	205+6		
		8	76	109	111	106	101		
		7	67	104	110	102	108	R	
		6	57	104	102	103	107	212	
		5	48	101	103	105	107	211	
		4	38	108	106	111	109	210	
		3	29	109	110	111	110	209	
		2	19	105	106	107	108	208	
		1	10	R	101	102	103	104	207
					1R	4R	4R	4R	4R

Rand:

Nr. 104

Anb.Nr	Sorte	Einwaage
201	RCAT O43265 DAVE	0,4 g
202	PI 596293, Colorado 407D	0,4 g
203	BS 4154, Colorado 407D	0,4 g
204	RCAT 057528 FARO	0,4 g
205	PI 634920 FARO	0,4 g
206	PI 634918, BAER	0,4 g
207	PI 614880, QQ 065	0,4 g
208	PI 614882, QQ 67	0,4 g
209	PI 614885, QQ 57	0,4 g
210	PI 614886, QQ 74	0,4 g
211	Fa. Freudenberger	0,4 g
212	Fa. Ziegler	0,4 g

Tabelle 4.1- 5: Aussaatplan von den Exaktversuchen, Frühjahr 2009; Anbau Nr. 101 bis 111 mit Parzellendrillsämaschine (drei Wiederholungen a` 6g) ; Anbau Nr. 201 bis 212 Handsaat (je 2 Reihen a` 2 m; a` 0,4 g)

Schädlings- und Unkrautbekämpfung/Düngung

Es wurde keine chemische Unkrautbehandlung durchgeführt. Zwischen den Reihen wurde am 22.06.09 gefräst. Zu 2 Terminen wurde zusätzlich eine händische Unkrautregulierung vorgenommen.

Wegen des starken Blattlausbefalls im Jungpflanzenstadium wurde mit 0,3 lt Decis gegen Blattläuse gespritzt. Weiters war starker Verbisschaden durch Rehe zu verzeichnen, weshalb am 22.07.09 der Bestand eingezäunt wurde.

Nachdem die Anbaufläche eine gute Grundversorgung mit den Hauptnährstoffen aufwies (Phosphor sehr hoch mit 183 mg/1000g und Kalium hoch mit 275 mg/1000g), wurde am 07.07.09 nur eine Kopfdüngung mit 50 kg Stickstoff/ha gegeben.

Ermittlung der Vegetationsdauer bis zur Kornreife

Die Exaktversuche wurden mit einer Aussaatdichte von 4 kg/ha durchgeführt. Die Bestände zeigten kräftige, hochwüchsige Pflanzen und hohe Fruchtstände (sortenspezifisch) jedoch mit starken Verzweigungen und großem Stängeldurchmesser. Die stark verzweigten Pflanzen und deren Rispen wiesen teilweise reife, unreife und bereits ausgefallene Körner auf. Mit zunehmender Pflanzenanzahl pro Parzelle (sortenspezifisch) nahmen die Verzweigungen und die Stängeldicke der Bestände ab und ein gleichmäßigerer Abreifezustand wurde erzielt.

Die Quinoa-Samen haben einen spezifischen Abreifeverlauf. Bei Überschreitung des optimalen Druschtermins können Spätverunkrautung und bei vorzeitiger Ernte beträchtliche Kornverluste auftreten. Der Druschtermin ist somit für den Ernteertrag von entscheidender Bedeutung. In der Literatur sind die einzelnen Stadien der Kornausbildung, Rispenreife, Blattwelke bis zur Stängelabreife für die Quinoa beschrieben (Aufhammer, 2000). Die Abreifephase ist charakterisiert durch die Beendigung der Nährstoffaufnahme, fortschreitende Welkeerscheinung der vegetativen Pflanzenteile und Verfärbung des Fruchtstandes. Die Ermittlung der prozentuellen Verfärbung der Rispen und Stängel sowie der Welkeerscheinung der Blätter ermöglicht die Beurteilung der physiologischen Reife der Samen. Eine zu 100 % entfärbte Rispe und ein vollständig vergilbtes Blatt sowie ein blaßgelber Stängel deuten auf ausgereifte Samen hin.

Nach einer Vegetationsdauer von 130 Tagen wurden alle Bestände geerntet und durch die ungleichmäßige Abreife der Zustand der einzelnen Bestände morphologisch untersucht. Für die Bestimmung des Abreifegrades und Zuordnung zu den früh- und spätreifen Sorten wurden die Stadien der Kornausbildung, der Rispenabreife, der Blattseneszenz und der Stängelabreife ermittelt. In Tabelle 4.1-6 sind die physiologische Reife und die Zuordnung der Quinoa in früh- und spätreife Sorten dargestellt. Die Quinoa-Samen wurden, um Kornfeuchten von < 20 % zu erhalten, nach der Ernte schonend getrocknet.

Anb.Nr	Sorte	Kornaus- bildung [%]	Rispen- abreife	Blatt- welke	Stängel- abreife	Ausreife- grad	Zuordnung Sorte
101	Wies SK21	K 25	R 25	B 25	S 25	25	spätreif
102	Cherry Vanilla	K 100	R 100	B 100	S 100	100	Befall
103	Brilliant Rainbow	K 100	R 100	B 100	S 100	100	frühreif
104	Cochabamba	K 50	R 50	B 25	S 25	30	spätreif
106	QAG 09-01	K 100	R 100	B 100	S 100	100	frühreif
107	QAG 09-02	K 75	R 75	B 50	S 50	60	spätreif
108	QAG 09-03	K 75	R 75	B 75	S 25	60	spätreif
110	QAG 09-05	K 100	R 100	B 75	S 75	85	frühreif
111	QAG 09-06	K 100	R 100	B 100	S 100	100	frühreif

Anb.Nr	Sorte	[%]	Kornaus- bildung	Rispen- abreife	Blatt- welke	Stängel- abreife	Ausreife- grad	Zuordnung Sorte
201	RCAT O43265 DAVE		K 75	R 75	B 75	S 50	70	spätreif
206	PI 634918, BAER		K 50	R 50	B 50	S 50	50	spätreif
207	PI 614880, QQ 065		K 75	R 75	B 100	S 100	60	spätreif
208	PI 614882, QQ 67		K 75	R 75	B 100	S 100	85	spätreif
209	PI 614885, QQ 57		K 50	R 50	B 25	S 25	35	spätreif
210	PI 614886, QQ 74		K 100	R 100	B 75	S 50	80	spätreif
211	Fa. Freudenberg		K 0	R 0	B 0	S 0	0	spätreif

Tabelle 4.1- 6: Ergebnisse der Kultivierungsversuche 2009: physiologische Reife der Quinoa-Samen (Ausreifegrad) und Zuordnung der Samen zu früh- und spätreifen Sorten nach einer Vegetationsdauer von 130 d

Anhand der Untersuchungsergebnisse der Verfärbungs- und Welkeerscheinung der einzelnen Pflanzenteile und Ermittlung eines durchschnittlichen Ausreifegrades konnten die Quinoa-Genotypen in früh- und spätreife Sorten untergeteilt werden. Zu den frühreifen Sorten gehörten die Varietäten Brillant Rainbow und drei Züchtungssorten der Firma Agrogen aus Chile (QAG 09-01, QAG 09-05 und QAG 09-06). Der Großteil der kultivierten Quinoasorten wies nach einer Vegetationszeit von 130 Tagen eine unzureichende Abreife auf und sollte den spätreifen Sorten zugeteilt werden. Die Varietät Wies und Cochabamba gehörten zu den kernertragsreichen Sorten jedoch mit einem geringen Abreifegrad von 25 % bzw. 30 %. Bei Auswahl dieser Sorten besteht die Gefahr, dass die Abreife unter hiesigen Kultivierungsbedingungen nicht im angemessenen Zeitraum erfolgt und bei der Ernte Verluste auftreten.

Das schlechteste Ergebnis erzielte das Saatgut der Fa. Freudenberger, mit dem die ersten Anbauversuche im Frühjahr 2008 durchgeführt und ein totaler Ernteausfall erzielt wurde. Diese Varietät aus Bolivien wies nach einer Vegetationsdauer von 130 Tagen noch keine abreifende Kornfraktion, Rispen- und Stängelverfärbung sowie Blattwelke auf. Die Varietät Cherry Vanilla zeigte im Wachstumsverlauf einen Pilzbefall.

Ernte von Beständen

Obwohl die physiologische Reife nicht von jeder Kornfraktion erreicht wurde, erfolgte nach einer Vegetationsdauer von 130 Tagen die Ernte aller Genotypen. Eine Verlängerung der Abreifepériode wurde nicht angestrebt, um mögliche Kornertragsverluste durch Vogelfraß, Pilzbefall, Stängelbruch und Ausrieseln der Frucht bei Erreichen der Totreife zu verhindern. Das vorrangige Ziel, geeignete Sorten für den regionalen Anbau auszuwählen, wurde bereits durch die Zuordnung der Genotypen in früh- und spätreife Sorten erreicht.

Von den Beständen wurden der Ernteertrag, die Kornqualität, die Korngröße und der Saponingehalt ermittelt.

Herstellung der Extrakte für die Bestimmung der Saponingehalte im Korn

Die Extraktion der Saponine erfolgte in der Laboranlage ASE100. Der gewonnene ethanolische Extrakt wurde bis zur Trockene im Vakuumverdampfer eingengt und eine aliquote Menge in 50 v/v % Ethanol-Lösung resuspendiert und filtriert. Die Bestimmung der Saponine erfolgte chromatographisch mittels der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (siehe Kapitel 4.2. „Modul II: Vom Non Food Rohstoff bis zur Verwertung der Saponine“). Die Ergebnisse wurden in g Saponin/100 g Korntrockenmasse angegeben.

Anb.Nr	Sorte	Ertrag [kg/ha]	Korn- Qualität	Korngröße [mm]	Saponine [g/100g TS]	Ausreife [%]
101	Wies SK21	293	2	1,95	0,39	25
102	Cherry Vanilla	281	3	1,60	-	100
103	Brilliant Rainbow	367	2	2,00	0,22	100
104	Cochabamba	374	2	1,85	0,14	30
106	QAG 09-01	389	2-3	1,60	0,28	100
107	QAG 09-02	96	2-3	1,90	0,41	60
108	QAG 09-03	240	3-4	1,60	0,20	60
110	QAG 09-05	186	3-4	1,85	0,40	85
111	QAG 09-06	154	3	1,70	-	100

Anb.Nr	Sorte	Ertrag [kg/ha]	Korn- Qualität	Korngröße [mm]	Saponine [g/100g TS]	Ausreife [%]
207	PI 614880, QQ 065	243	4	1,60	-	60
208	PI 614882, QQ 67	351	2	1,88	-	85
209	PI 614885, QQ 57	228	2	1,70	0,35	35
210	PI 614886, QQ 74	135	2-3	1,75	-	80
211	Gleisdorf I	162	2	2,00	0,44	0

Tabelle 4.1- 7: Zusammenfassung der Ergebnisse der Kultivierungsversuche 2009: Ernteertrag, Kornqualität, Korngröße, Saponingehalt und Ausreife von den Quinoa-Genotypen nach einer Vegetationsdauer von 130 d

Mit Ausnahme der Sorten aus Bolivien (Cochabamba, Wies SK21, Fa Freudenberg und einer chilenischen Sorte PI 614885 QQ 57) zeigten die kultivierten Quinoa-Genotypen vom Sealevel-Typ mit dem Herkunftsland Chile eine Ausreife zwischen 50 % und 100 %. Der späte witterungsbedingte Aussattermin hatte keinen nennenswerten Einfluss auf den vegetativen Wachstumsverlauf der Pflanzen. Es wurde von den Beständen eine sortenspezifische Ausfallsquote von 25 % ermittelt.

Die frühreifen Sorten Brilliant Rainbow und die Varietät QAG 09-01 erzielten die höchsten Kornerträge von 367 kg/ha und 389 kg/ha mit einer guten Kornqualität der Klasse 2. Im Vergleich zu dem Genotyp QAG 09-01 erlangte die Sorte Brilliant Rainbow auch eine vermarktbar Korngröße von 2,0 mm. Die Korngröße der Quinoa zählt zu den wesentlichen

Qualitätsmerkmalen eines Getreides. Bei der Entsaponierung wird die äußere Schicht des Korns abgeschliffen und reduziert dadurch den verwertbaren Fruchtkörper.

Eine gute Entwicklung bezüglich Ertrag und Korngröße erreichten auch die Sorten Wies SK 21 und Cochabamba. Diese beiden Sorten erzielten einen Ertrag von 293 kg/ha bzw. 374 kg/ha mit einer Korngröße von 1,95 mm bzw. 1,80 mm. Nachteilig ist die späte Abreife dieser Sorten.

Die übrigen Quinoasorten lieferten geringere Erträge und gehören ebenfalls zu den spätreifen Sorten, die bis zur Abreife eine lange Vegetationsdauer benötigen.

In der Literatur werden Saponingehalte in den Korntrockenmassen zwischen 0,01 % und 4,65 % beschrieben, die in Abhängigkeit der Sorte und Kultivierungsbedingungen variieren. Die Saponingehalte der Frucht von den durchgeführten Anbauversuchen schwankten zwischen 0,14 % (Cochabamba) und 0,44 % (Gleisdorf I). Die ertragreichen und frühreifen Sorten Brilliant Rainbow und Varietät QAG 09-01 wiesen einen mittleren Saponingehalt von 0,22% bzw. 0,28 % auf.



Abbildung 4.1- 3: Anbau 2009; Varietät Wies, spätreife Sorte (Ausreifegrad 25 %), Vegetationsdauer von 130 d



Abbildung 4.1- 4: Anbau 2009; Varietät Brilliant Rainbow, frühreife Sorte (Ausreifegrad 100 %) Vegetationsdauer von 130 d

Zusammenfassung der Ergebnisse „Kultivierung 2009“

Die alte Kulturpflanze Quinoa zeigte ein niedriges Ertragsniveau. Die Anbauversuche von 22 Genotypen erzielten Ernteerträge zwischen 100 kg/ha und 390 kg/ha. Im Vergleich dazu werden in den Andenregionen Kornerträge zwischen 400 kg/ha und 800 kg/ha erhalten. Die Exaktversuche des vorliegenden Projektes wurden im Kleinstmaßstab durchgeführt und die erzielten Kornerträge stellen somit Richtwerte dar.

Durch fehlende standortangepasste Sorten und der Problematik der hohen Kornverluste wird die Quinoa derzeit in Österreich und Deutschland nicht wirtschaftlich angebaut. Die Nutzung der Quinoa ist somit über das Versuchsstadium noch nicht hinausgekommen. Für eine wirtschaftliche Nutzung des Korns ist eine umfangreiche züchterische Bearbeitung notwendig. Neben der Adaptierfähigkeit der Pflanze sind vor allem die gleichmäßige Abreife und die Korngröße entscheidende Faktoren für eine sinnvolle ökologische Verwertung der Quinoa. Weiters gewährleisten eine frühe Blüte, ein gutes Abreifen, ein niedriger Wuchs und eine hohe Standfestigkeit einen hohen Kornertrag.

Durch den Saponingehalt der Frucht besitzt die Krankheits- und Schädlingsbekämpfung eine untergeordnete Rolle. Dennoch sind einige Schadinsekten und Pilze bekannt.

Es sei festzuhalten, dass eine seriöse Angabe nur nach mehrjähriger und mehrortiger Leistungsprüfung möglich ist. Dennoch lassen sich aus den Erkenntnissen der durchgeführten Exaktversuche folgende Einflussfaktoren für einen erfolgreichen Anbau und Ernteertrag zusammenfassen:

- Schaffung einer lockeren, stabilen Bodenstruktur (Vermeidung von Verdichtungen und Verschlammungen)
- Auswahl tagneutraler Genotypen und Berücksichtigung des sortenspezifischen Vegetationszeitbedarfes (Ausreifeproblematik)
- Kultivierung mit hoher Bestandsdichte der Pflanzen (Erhöhung der Homogenität)
- Nährstoffversorgung des Bodens durch Stickstoff-Gaben (Erhöhung des Ertrags)
- Maschinelle Unkrautbehandlung (keine Zulassung von Herbiziden für Quinoa)
- Krankheits- und Schädlingsbekämpfung (Saatgutbeizung, Applikation von Fungiziden und Insektiziden)
- Auswahl geeigneter Druschverfahren (Reduktion von Ertragsverlusten)

4.1.4.3. Gewinnung der Rohstoffe Schale und Frucht

Einleitung

Die heute gebräuchlichen mechanischen Abrasionssysteme für die konventionellen Getreidesorten können die Saponine nicht vollständig aus der Quinoaf Frucht entfernen. In Peru, Chile und Bolivien erfolgt die Entfernung der oberflächenaktiven Substanzen mühselig durch Schrubben der Quinoa in alkalischer Lösung. In dem vorliegenden Projekt wurden die ersten Schälversuche mit einer herkömmlichen Getreide-Schleifmaschine mit abrasiven zylindrischen Schleifscheiben durchgeführt und ergaben Schälprodukte von unzureichender Qualität. Die Abrasion der Frucht resultierte in einer Mischfraktion aus Korn und Schale.

Der Einsatz einer konischen Schälmaschine sollte die Qualität der Schälprodukte der Quinoa deutlich verbessern. Für diese Versuche wurden die Laborschälanlagen der Fa. Schule

Mühlenbau verwendet. Das Ziel der Schälversuche war die Herstellung eines vermarktbareren Kornertrages und einer verwertbaren Schale. Die saponinarme Kornfraktion soll geringe Schalenanteile und die saponinreiche Schalenfraktion geringe Kornbestandteile enthalten. Ein zusätzliches Qualitätsmerkmal der Schale für die Saponingewinnung stellte die Korngrößenverteilung dar.

Für eine fast vollständige Entfernung der Saponine sind, abhängig von der Quinoa-Sorte unterschiedliche Schälgrade erforderlich (siehe Abbildung 4.1-5). Eine optimale Entsaponierung einer vorliegenden Quinoa-Sorte kann somit nur empirisch in Schälversuchen und durch anschließende Charakterisierung der Schälfraktionen durchgeführt werden.

Für die Ermittlung der Effizienz der Schälung kann einerseits die Schalenfraktion auf Restbestandteile des Kornmaterials untersucht werden. Andererseits ermöglicht die Untersuchung der geschälten Frucht auf oberflächenaktive Substanzen die Beurteilung des erforderlichen Entsaponierungsgrades.

Für die Herstellung von Saponinextrakten ist eine Schalenfraktion ohne Kornmaterial anzustreben. Das Korn besteht überwiegend aus Stärke (60%), Fett (6%), Proteinen (12%) und Ballaststoffen (12%). Ein erhöhter Stärkeanteil in der Schale führt während der Extraktion zu einer starken Quellung der Kornbestandteile und dadurch zu einem höheren Lösungsmittelbedarf. Ein in der Schale vorhandenes Kornmaterial schafft somit eine ungünstige technologische und wirtschaftliche Ausgangssituation für die Gewinnung der Saponine.

Im Vergleich dazu ist ein Restsaponingehalt in der geschälten Quinoa als weniger kritisch zu bewerten. Das Quinoakorn wurde in dem vorliegenden Projekt zu Mehl vermahlen und die Saponine reichern sich bei der Vermahlung in der Kleie an, die in der vorliegenden Arbeit nicht verwertet wurde. Die Ermittlung der Effizienz der Schälversuche sowie der Qualität der Schälprodukte erfolgte durch Charakterisierung der einzelnen Schälfraktionen. Korn, Schälmehl und Schale wurden auf ihre physikalisch-chemischen und oberflächenaktiven Eigenschaften untersucht.

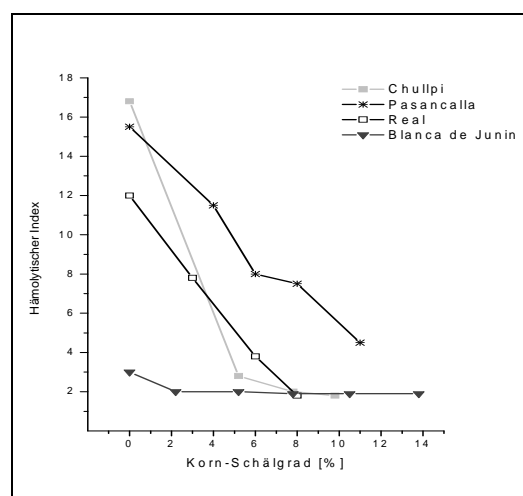


Abbildung 4.1- 5: Entsaponierung der Frucht: Einfluss der Korn-Schälgrade von verschiedenen Quinoa-Sorten auf die hämolytische Aktivität des Frucht (Reichert, 1994)

Schälversuche mit der konischen Laborschleifmaschine (Laborschleifgang)

Die Schälversuche wurden mit einer konischen Schleifmaschine bei einem Spalt von 2 mm und Bremsen von 4 mm durchgeführt. Das Rohprodukt wurde in 150 g Portionen eingesetzt. Es wurde mit zwei unterschiedlichen Schälzeiten (Schälversuch SV1 mit 25 Minuten und Schälversuch SV2 mit 35 Minuten) gearbeitet. Danach wurde das anfallende Schälmehl auf 710 µm abgesiebt, um die durch das Sieb gefallenen ganzen Kleinkörner zurückzugewinnen. Der im Sieb verbleibende Anteil wurde der geschälten Kornfraktion (SV1.0) und gefallene Teil dem Schälmehl (SV1.1) zugesetzt. Die Fraktion mit der geschälten Quinoa (SV1.0) wurde nach dem Beenden des jeweiligen Schälversuches über den Laborsteigsichter geführt, um die restlichen Schalen vom Produkt zu trennen. Diese Schalen entsprachen dem Muster SV1.2. Die Muster wurden gewogen und die prozentualen Anteile der einzelnen Fraktionen ermittelt.

Produkt	Quinoa, Herkunftsland Bolivien (Händler: Ziegler & Co)
Menge:	5 kg
Schüttgewicht:	797 gr./l.
Produktfeuchte:	12,3 %
Verunreinigungen:	0 %
Siebanalyse:	
> 1,5 mm x 20 mm	0 %
> 1,0 mm x 20 mm	88 %
> 0,5 mm Drahtgewebe	12 %
< 0,5 mm Drahtgewebe	0 %

Tabelle 4.1- 8: Physikalische Untersuchungsparameter der Quinoa für die Schälversuche mit einer konischen Laborschälmaschine

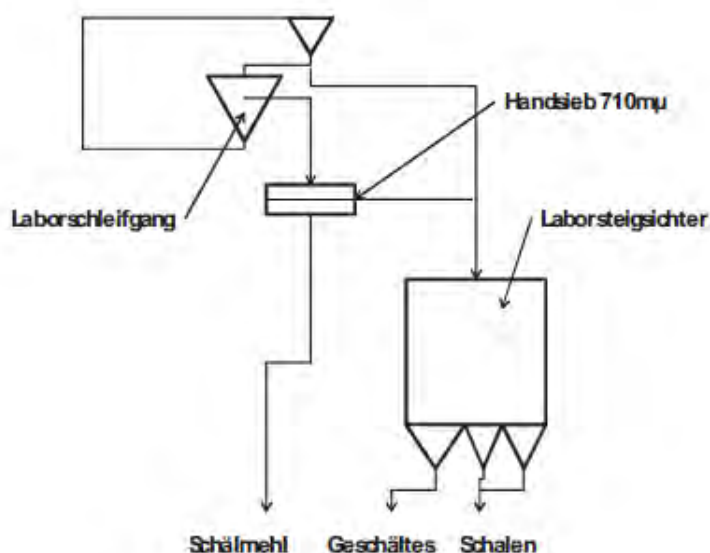


Abbildung 4.1- 6: Ablaufschema des Schälversuches mit Laborschleifgang und Handsieb 710 µm; Schälprodukte: geschälte Kornfraktion, Schälmehlfraktion und Schalenfraktion

Abbildung 4.1- 7: Reis-schleifmaschine

Die Schälversuche zeigten, dass die Quinoa nicht einfach zu schälen ist. Ein homogen geschältes Produkt ist nicht herstellbar. Die Schale ist am größeren Umfang des Kornes leichter zu entfernen als an den Polen. Die Schalen SV 2.2 unterscheiden sich von den Schalen SV 1.2. Die mikroskopische Betrachtung der Schälfraktionen ergab abhängig von der Schäldauer unterschiedliche Korngrößen der geschälten Frucht. Mit zunehmendem abrasiven Schälgrad wurden geringere Korngrößen ermittelt. Diese abrasiv entfernten Kornbestandteile wurden in der Schalenfraktion wiedergefunden. In dem Muster SV 2.2. wurde Stärke mittels Jodprobe nachgewiesen.

Die unterschiedlichen Schälzeiten von 25 Minuten (SV1) und 35 Minuten (SV2) ergaben keine relevanten Unterschiede in der Ausbeute. Die Schälmehlfraktion, die eine Mischfraktion aus Korn und Schale und derzeit ein Abfallprodukt darstellt, wies mit einem ermittelten Mengenanteil von im Mittel 34 % ein hohes Optimierungspotential auf.

MUSTER	Bezeichnung	Korngröße [µm]	Ausbeute [%]
UNBEHANDELT	Frucht	2200	100
SCHÄLVERSUCH SV 1 (25 min)			
SV 1.0	Schälfrucht komplett	1750	60,0
	teilweise	2020	-
SV 1.1	Schälmehl	> 90 < 500	34,3
SV 1.2	Schalen	> 1000	5,7
SCHÄLVERSUCH SV 2 (35 min)			
SV 2.0	Schälfrucht komplett	1550	61,0
	teilweise	1760	-
SV 2.1	Schälmehl	> 90 < 500	32,9
SV 2.2	Schalen	> 1000	6,1

Tabelle 4.1- 9: Probenbezeichnung, Korngröße (mikroskopische Untersuchung) und Ausbeute der Muster von den Schälversuchen (SV 1: 25 min Schälzeit und SV 2: 35 min Schälzeit) mit dem konischen Laborschleifgang und Handsieb 710 µm der Fa. Schule Mühlenbau

Bestimmung der Qualität der Rohstoffe Schale und Frucht

Für die Charakterisierung der einzelnen Schälfraktionen wurden wässrige und ethanolische Extrakte hergestellt. Die Bestimmung der hämolytischen Aktivität der Schälfraktionen erfolgte in den wässrigen Extrakten. Der hämolytische Index stellt ein Maß für hämolytisch aktiv wirkende Substanzen (Saponine) in Schale und Korn dar. Die Bestimmungen der Trockensubstanz-, Glucosid- und Saponingehalte wurden in den ethanolischen Extrakten durchgeführt.

Zielsetzung der Untersuchungen war die Ermittlung der Qualität des geschälten Kornes, das saponinarm für den Lebensmittelbereich verwertet werden soll, und der Schale, die als Rohstoff für die Gewinnung des Saponinextraktes eingesetzt und nur geringfügig mit Kornmaterial verunreinigt sein soll.

Herstellung der wässrigen Extrakte für die Bestimmung der hämolytischen Aktivität

10 g Probe wurden mit 100 g Phosphatpuffer pH 7,4 versetzt und für 16 Stunden mit dem Laborschüttler bei einer Temperatur von 25 °C extrahiert. Die Feststoffe wurden durch Zentrifugation (30 Minuten bei 5000 Upm) und Filtration über Nylon 0,45 µm abgetrennt.

Herstellung der ethanolischen Extrakte für die Bestimmung der Trockensubstanz-, bisdesmosidischen Glucosid- und Saponingehalte

Die Extrakte wurden mit der Laborextraktionsanlage ASE (Accelerated Solvent Extraktion) hergestellt. Diese Anlage bietet die Möglichkeit, bei unterschiedlichen Temperaturen (RT – 200°C) und bei einem Systemdruck von 100bar erschöpfend zu extrahieren. Zwei unterschiedliche Extraktionszellen (10ml, 100ml) stehen zur Verfügung.

1,3 g – 8,1g Probe (abhängig vom Schüttgewicht) wurde eingewogen, mit Diadomeenerde als Inertmaterial vermengt und in die 10ml Extraktionszelle gefüllt. Die Extraktionen der unterschiedlichen Muster der Schälversuche erfolgten bei 50°C mit 50%igem Ethanol als Lösungsmittel. Drei Extraktionszyklen á 5min mit jeweils frischem Lösungsmittel wurden durchgeführt um eine erschöpfende Extraktion zu erreichen. Alle Proben wurden nach Abschluss der Extraktion filtriert (0,45µm) und gekühlt gelagert. Die Ergebnisse wurden in Area/100g Feststoffgehalt der Extrakte angegeben.

MUSTER	Bezeichnung	hämolytische Aktivität [%]	TS [%]	Glucoside [g/100gFS]	Saponine [Area/100 gFS]	Jodprobe
SCHÄLVERSUCH I						
SV 1.0	Schälfrucht	5	0,95	0,79	32,9	-
SV 1.1	Schälmehl	95	13,47	13,30	224,0	pos.
SV 1.2	Schalen	59	8,42	11,61	175,6	neg.
SCHÄLVERSUCH II						
SV 2.0	Schälfrucht	4	0,86	0,78	27,6	-
SV 2.1	Schälmehl	100	13,51	13,07	217,4	pos.
SV 2.2	Schalen	87	11,21	13,83	81,0	pos.

Tabelle 4.1- 10: Physikalisch-chemische Untersuchungsergebnisse des geschälten Korns, des Schälmehls und der Schale von den Schälversuchen SV1 (Schäldauer von 25 min) und SV2 (Schäldauer von 35 min) mit der konischen Laborschleifmaschine

Die für diese Schälversuche verwendete Quinoa stammte aus Bolivien (Händler: Fa. Ziegler & Co, Deutschland).

Die Extrakte der geschälten Quinoafrucht von den Schälversuchen SV 1.0 und SV 2.0 wiesen geringe Trockensubstanzgehalte sowie niedrige Glucosid- und Saponingehalte auf. Dies deutet auf einen hohen Entsaponierungsgrad hin. Es wurde eine hämolytische Aktivität der wässrigen Extrakte von im Mittel 5 % ermittelt. Dies ist auf eine leichte Kornverunreinigung durch Schaleneintrag zurückzuführen.

In den Extrakten der Schälmehlfraktionen SV 1.1 und SV 2.1 wurden die höchsten Trockensubstanz-, bisdesmosidische Glucosid- und Saponingehalte sowie eine hohe hämolytische Aktivität festgestellt. Stärke wurde mittels qualitativer Jodprobe nachgewiesen

(Blaufärbung der Probe durch eine Jod-Stärke Reaktion). Das Schälmehl kann durch den erhöhten Saponingehalt nicht als Rohstoff im Food-Bereich eingesetzt werden. Es wird angenommen, dass durch die vorhandene Stärke das Schälmehl auch für eine Extrakterstellung der Saponine weniger gut geeignet ist. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung soll Aufschluss über eine mögliche Verwertung des Schälmehls als Rohstoff für die Gewinnung der Saponine geben.

Die Schalen der Schälversuche SV 1.2 und SV 2.2, die den höchsten Saponingehalt aufweisen sollten, zeigten im Vergleich zum Schälmehl eine geringere hämolytische Aktivität von 59 % bzw. 87 % sowie eine niedrigere Konzentration der Saponine. Die leichte Schalenfraktion war im unterschiedlichen Ausmaß mit den schweren Kornanteilen kontaminiert (siehe Abbildung 4.1-8 und Abbildung 4.1-9). Durch die vorliegende Mischfraktion aus Bruchkorn und Schale wurden Minderbefunde im Saponingehalt ermittelt.

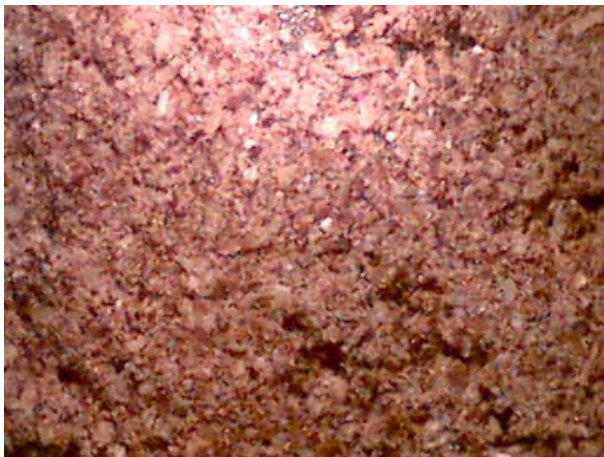


Abbildung 4.1- 8: Schälversuch SV 1.0: Schale SV 1.2 mit geringem Bruchkornanteil



Abbildung 4.1- 9: Schälversuch SV 2.0: Schale SV 2.2 mit erhöhten Bruchkornanteilen

Die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden für die Bestimmung der oberflächenaktiven Substanzen (hämolytische Aktivität, Saponine, bisdesmosidische Glucoside) zeigten eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse und können für die Ermittlung der Qualität der Rohstoffe herangezogen werden. Von den Bestimmungsmethoden stellt die spektralphotometrische Bestimmung der bisdesmosidischen Glucoside die einfachste Methode dar. Die Bestimmung der Saponine erfolgt mittels der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und gehört zu den anspruchsvollen Methoden. Die Bestimmung der hämolytischen Aktivität ist eine zeitaufwendige Methodik. In Abbildung 4.1-10 und Abbildung 4.1-11 sind die Ergebnisse der hämolytischen Aktivität der untersuchten Fraktionen von den durchgeführten Schälversuchen dargestellt.

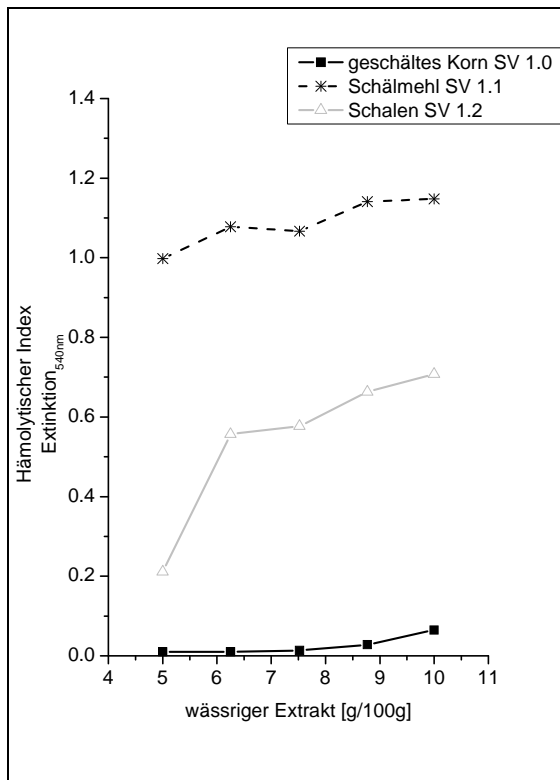


Abbildung 4.1- 10: Hämolytischer Index der Schälfraktionen (geschältes Korn, Schälmehl und Schalen) von dem **Schälversuch SV 1** mit einer Schäldauer von 25 Minuten

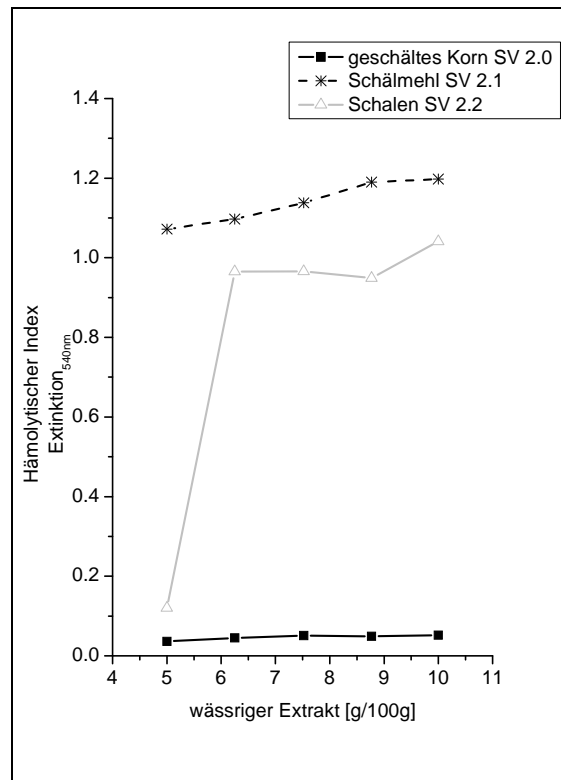


Abbildung 4.1- 11: Hämolytischer Index der Schälfraktionen (geschältes Korn, Schälmehl und Schalen) von dem **Schälversuch SV 2** mit einer Schäldauer von 35 Minuten

Prüfung der Schälmehle auf Eignung für die Extrakterstellung von Saponinen

In der vorliegenden Arbeit wurden für die Entwicklung und Optimierung des Extraktionsverfahrens Schalen der Fa. Lifepower verwendet. Dieser Rohstoff zeigte anhand der Siebklassifizierung einen Anteil von in Summe über 44% bei den Fraktionen $\geq 1000\mu\text{m}$ und $\geq 500\mu\text{m}$. Die Fraktion $\geq 1000\mu\text{m}$ stellte mit 23% den anteilmäßig größten Teil dar. Stärke konnte mittels qualitativer Jodprobe in den Schalen der Fa. Posch nicht nachgewiesen werden.

Die Schälversuche mit der konischen Schäl Schleifmaschine resultierten in Schälfraktionen mit einem hohen Anteil an Schälmehl und einem geringen Anteil an Schalen. Von den Schalen SV 1.2 und SV 2.2 konnte auf Grund der geringen Probenmenge keine Siebanalyse durchgeführt werden. Optisch beurteilt wiesen diese Proben jedoch einen sehr hohen Anteil an groben Partikeln ($> 1000\mu\text{m}$) auf. Die Schalen zeigten somit eine gute Voraussetzung für eine Extrakterstellung in der zur Verfügung stehenden Extraktionsanlage DigMaz. Die Schalen des Schälversuches 2.2 enthielten jedoch auch einen hohen Anteil an Kornabrieb. Für eine Beurteilung der Eignung des Schälmehls für eine Extrakterstellung mit der Extraktionsanlage DigMaz wurden Siebanalysen von den Schälmehlen SV 1.1 und SV 2.1 durchgeführt und mit den Referenzschalen verglichen.

Bei Korngrößen $< 500\mu\text{m}$ treten erfahrungsgemäß Probleme bei der Extraktion aufgrund einer Verstopfung der Siebe (Siebgröße: $300\mu\text{m}$) durch diese feinen Partikel auf. Der Druck

im Extraktor steigt an und die Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels wird stark vermindert. Dies wiederum führt zu einer unvollständigen Extraktion des Rohstoffes.

Für die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde ein Siebturm der Fa. Retsch verwendet. 10g bzw. 15g Probe wurden eingewogen und für 5min durch Rütteln des Siebturms mit max. Amplitude aufgetrennt. Anschließend wurden die tarierten Siebböden gewogen und die Massenanteile in % für die einzelnen Korngrößen berechnet.

In Tabelle 4.1-11, Abbildung 4.1-12 und Abbildung 4.1-13 sind die Ergebnisse der Siebanalyse dargestellt. Durch eine Nachsiegung der Schälmuster mittels eines Siebes mit einer Maschenweite von 710µm, das den Feinbruch vom Schälmehl trennt, wurden Siebfractionen im Bereich zwischen 500µm und 63 µm erhalten. Den größten Massenanteil in % für alle Schälmehle weist die Fraktion $\geq 250\mu\text{m}$ auf.

Siebe	SCHALEN	Siebe	SCHÄLMEHLE	
[µm]	Fa. Lifepower	[µm]	SV 1.1	SV 2.1
	[%]		[%]	[%]
1000	23,0	1000	2,7	0,7
500	21,5	710	0,0	0,0
250	17,0	500	24,0	26,7
125	15,5	250	36,0	34,0
63	12,1	125	18,7	11,3
45	5,0	90	4,7	28,7
Boden	5,9	63	16,7	0,0

Tabelle 4.1- 11: Siebanalysen der Schalen und der Schälmehle

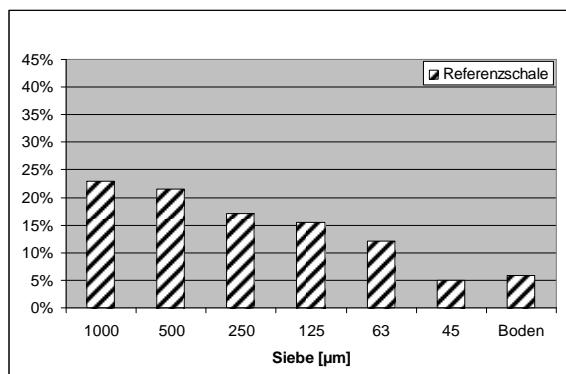


Abbildung 4.1- 12: Siebanalysen der Schalen der Fa. Posch

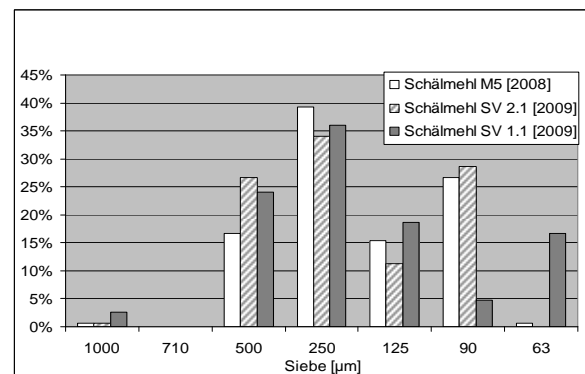


Abbildung 4.1- 13: Siebanalysen der Schälfraktionen der Schälversuche mit konischer Laborschälmaschine

Anhand der Ergebnisse der Siebanalyse der Quinoa-Schalen der Fa. Posch im Vergleich zu den Schälmehlproben kann man deutliche Unterschiede erkennen. Die Schalen der Fa. Posch wiesen einen Massenanteil von über 44 % bei den Fraktionen $\geq 500\mu\text{m}$ auf. Im Vergleich dazu zeigten die Schälmehlproben einen max. Anteil von 26,7 % bei denselben Fraktionen. Die mengenmäßig größte Fraktion der Schälmehlproben war die Fraktion $> 250\mu\text{m}$. Die Fraktionen $> 63\mu\text{m}$ und kleiner fielen bei den Schälmehlproben (ausgenommen

SV 1.1) sehr gering aus. Im Vergleich dazu zeigten diese Fraktionen bei den Schalen der Fa. Posch ein Massenanteil von 23 %.

Die Korngrößenverteilung und der Stärkeanteil der Schälmehlfraktion stellen die limitierenden Faktoren für das Extraktionsverfahren dar. Bei Verwendung des Schälmehls als Rohstoff für den Saponinextrakt muss das Herstellverfahren neu entwickelt und optimiert werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse „Gewinnung der Rohstoffe Schale und Frucht“

Quinoa ist nicht einfach zu schälen. Die Schälversuche wurden mit einer konischen Schleifmaschine, die von der Fa. Schule Mühlenbau für ein schonendes Schleifen von Reis und Getreide entwickelt und patentiert wurde, durchgeführt.

In der Literatur werden für eine vollständige Entsaponierung des Korns Schälgrade zwischen 2 und 15 %, abhängig von der Quinoa-Sorte, angegeben. In den vorliegenden Schälversuchen wurde das Korn der Fa. Ziegler geschält und bei einem Schälgrad von 5 % eine Kornausbeute von 60 % erhalten. Die Charakterisierung der Kornfraktion ergab eine gute Qualität der geschälten Frucht. Kurze Schälzeiten erzielten auch eine qualitativ gute Schalenfraktion mit geringen Korn- und Stärkeanteilen, die bei der Saponinextraktion zu den unerwünschten Kontaminationen zählen.

Das Schälmehl, eine Mischfraktion aus Bruchkorn und Schalen, wurde in hohen Mengen erhalten. Maßnahmen zur Erniedrigung der Schälmehlfraktion stellen die Klassifizierung des ungeschälten Korns durch Vorsiebung und das Schälen in 3-4 Stufen dar. Das Schälmehl kann auf Grund des hohen Saponingehaltes nur als Futtermittel eingesetzt werden. Als Rohstoff für die Gewinnung der Saponine wurde das Schälmehl durch das hohe Optimierungspotential für das Verfahren nicht herangezogen.

Die Schalenfraktion mit einer Ausbeute von 5 % war, abhängig von der Schäldauer, in unterschiedlichem Ausmaß mit Kornanteilen kontaminiert. Auch in diesem Fall stellt eine Nachsiebung durch Separieren der Schale von den Kornbestandteilen eine einfache Maßnahme für die Optimierung der Schalenfraktion dar.

4.1.5. Ökologische Betrachtung, insbesondere die Folgen des landwirtschaftlichen Anbaus für die Ökosysteme

AUTOR: DI WALTRAUD HEIN

HBLFA Raumberg-Gumpenstein,
Institut für Biologische Landwirtschaft und Biodiversität der Nutztiere
Abteilung für Biologischen Ackerbau
Raumberg 38, A-8952 Irdning

Die Reismelde oder Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) stellt auf Grund ihrer stofflichen Zusammensetzung einen interessanten Rohstoff im Hinblick auf die weitere Verarbeitung aus Lebensmittel-technischer Sicht dar. Daher wurde in einem Projekt der Joanneum Research Forschungsgesellschaft versuchsweise Quinoa angebaut, allerdings in bescheidenem Ausmaß, um entsprechendes Pflanzenmaterial für weitere Verarbeitungsprodukte gewinnen zu können. Interessant ist die Weiterverarbeitung von

Quinoa zu Feinchemikalien, als Diät-Nahrungsmittel und als Fasermaterial. Bevor jetzt großflächig Quinoa als Rohstoff zur Weiterverarbeitung angebaut wird, muss man sich verschiedene Fragen zum Risiko stellen, das aus einem vermehrten Anbau von Quinoa erwachsen könnte, die im Rahmen dieses Gutachten aus landwirtschaftlicher Sicht beantwortet werden sollen. Grob umschrieben lauten diese:

Welche Auswirkungen sind von einem vermehrten Quinoa-Anbau auf das Ökosystem in Österreich zu erwarten?

Im Detail sind diese Fragen wesentlich differenzierter zu betrachten:

Gibt es ein Risiko im Hinblick auf die Eutrophierung der Gewässer in Österreich durch den Anbau von Quinoa?

Bei objektiver Betrachtung der Situation sollte die generelle Antwort auf diese Frage „nein“ lauten. Zum einen ist Quinoa eine eher anspruchslose Kulturpflanze, die mit mäßigen Nährstoffgaben das Auslangen findet, wodurch aller Wahrscheinlichkeit nach keine Überanreicherung von Nährstoffen in Gewässern stattfinden wird. Quinoa findet normalerweise mit mittleren Stickstoffgaben von 60 bis 100 kg/ha das Auslangen, weshalb diese Nährstoffmenge dann von der Kulturpflanze in der Regel auch verbraucht wird. Zum anderen ist derzeit die Anbaufläche von Quinoa in Österreich noch derart gering, dass keine Probleme mit Eutrophierung durch Quinoa zu erwarten sind. Außerdem verzögert jede zu hohe Stickstoffgabe den Reifeverlauf, sodass jeder Landwirt, der Quinoa anbaut, von zu hohen Stickstoffgaben Abstand nehmen und bei durchschnittlich versorgten Böden unter Umständen keine Stickstoffdüngung vornehmen wird.

Was eine Phosphordüngung betrifft, so werden für Böden mit Phosphormangel 30 kg/ha empfohlen, wobei für die meisten Böden wahrscheinlich gar keine Phosphordüngung erfolgen muss.

Gibt es ein Risiko im Hinblick auf Herbizide oder Pestizide in Boden und Grundwasser durch Quinoa?

Diese Frage dürfte ebenfalls mit „nein“ zu beantworten sein, weil in Österreich keine Pflanzenschutzmittel für Quinoa zugelassen sind. Daher müssen alle pflanzenbaulichen Pflegemaßnahmen in Anlehnung an die biologische Wirtschaftsweise durchgeführt werden. Damit sollten zuerst einmal nur solche Flächen für den Anbau von Quinoa verwendet werden, die von vornherein relativ unkrautfrei sind. Zum anderen bieten sich weitere Möglichkeiten durch den Einsatz des Striegels zum Blindstriegeln (vor dem Auflaufen der Kulturpflanze) an; im weiteren Entwicklungsverlauf dann ein Einsatz mit der Hacke, wobei dieser bis zu dreimal wiederholt werden kann. Die Hacke kann bis zu einer Wuchshöhe von 10-15 cm der Quinoapflanzen eingesetzt werden. Eventuell muss in der Reihe das Unkraut händisch entfernt werden, was die Hacke nicht erfassen kann. In jedem Fall ist eine Freihaltung der Quinoabestände von Unkraut erforderlich. Eine große Schwierigkeit besteht darin, dass Quinoa nicht oder nur sehr schwer vom heimischen Unkraut *Chenopodium album* (Weißer Gänsefuß) zu unterscheiden ist. Grundsätzlich mindern jedoch alle Unkrautsamen die Qualität des Erntegutes.

Ein Punkt, der an dieser Stelle Erwähnung finden sollte, ist eine eventuelle Gefahr durch eine Kreuzung von Quinoa mit dem heimischen Weißen Gänsefuß. Das ist zwar botanisch eher unwahrscheinlich, aber laut Greenpeace kommt es in der Natur immer wieder zur sogenannten genetischen Verschmutzung, wobei von genetisch modifizierten Pflanzen (GMO) Gene an mit ihnen nicht verwandte Spezies übertragen werden. Diese Gene können von Bakterien, Viren, anderen Pflanzen oder sogar von Tieren stammen. Werden diese „fremdartigen“ Gene dann auf andere Organismen übertragen, verursacht das eine genetische Kontamination, bzw. Verschmutzung des natürlichen Genpools. Diese genetische Kontamination tritt auf, wenn in der Nähe wachsende wilde, verwandte Flora durch GMO-Nutzpflanzen bestäubt wird, was bei Quinoa und Weißem Gänsefuß grundsätzlich denkbar ist. Natürlich würde diese Art einer genetischen Kontamination bei Quinoa von der Größenordnung keine Rolle spielen im Vergleich zu weltweit verbreiteten Kulturpflanzen wie Mais und Reis, wo die Gefährdung der jeweils einheimischen Artenvielfalt teilweise zur globalen Bedrohung werden kann.

Eine andere Betrachtungsweise geht vom Saponingehalt der Quinoa aus. Diese Inhaltsstoffe machen Quinoa gegen die meisten Schädlinge weitgehend resistent. Trotzdem sind weltweit schon zahlreiche Schädlinge und Krankheiten bekannt, wie beispielsweise die Schwarze Bohnenlaus (*Aphis fabae*) in unseren Breiten immer wieder anzutreffen ist. Das Problem dabei ist, dass sich die Läuse ab Beginn der Blüte über den Bestand ausbreiten, wobei die Randpflanzen am stärksten davon betroffen sind. Gerade die Schwarze Bohnenlaus überwintert an heimischen Gewächsen, wie dem Schneeball (*Viburnum opulus*) oder dem Pfaffenhütchen (*Euonymus europaeus*) und besiedelt bei entsprechenden Witterungsverhältnissen ganze Quinoabestände. Dieser Schädling kann großen wirtschaftlichen Schaden an Quinoa anrichten. Ebenso sind Versuchsfelder mit Quinoa schon von Raupen der Gammaeulen (*Autographa gamma*) massenweise befallen worden. Andere bekannte Schadinsekten, die auch Quinoa schädigen können, sind Erdflöhe.

An Krankheiten in Nord-West-Europa sind Pilzkrankungen wie der Wurzelbrand (*Phytophthora spp.*), Grauschimmel (*Botrytis cinerea*), die Sklerotiniaerkrankung (*Sclerotinia sclerotiorum*) und falscher Mehltau (*Peronospora farinosa*) an Quinoa aufgetreten.

Unter den derzeitigen Voraussetzungen wird in Österreich höchstwahrscheinlich kein gebeiztes Quinoa-Saatgut erhältlich sein, daher scheint auch das Risiko der Saatgutbeizung und der Applikation von Insektiziden sowie Fungiziden auf das Ökosystem mehr als gering, weil es keine zugelassenen Pflanzenschutzmittel gibt.

Gibt es ein Risiko im Hinblick auf eine Verdichtung des Bodens und eine Steigerung der Bodenerosion wegen des Einsatzes von schweren Maschinen und eine Störung der Bodenmikrofauna durch eine Zunahme des Quinoa-Anbaus in Österreich?

Auf diese Frage kann man sicher mit gutem Gewissen auch mit „nein“ antworten. Der Einsatz an Maschinen, die man zum Anbau, der Pflege und der Ernte von Quinoa benötigt, sind keine anderen als bei Getreide und - sofern dieser Anbau nach den Grundregeln einer guten landwirtschaftlichen Praxis erfolgt, besteht normalerweise keine Gefahr einer Verdichtung des Bodens, einer Zunahme der Bodenerosion und einer Störung der Bodenmikrofauna. Natürlich haben heute in der landwirtschaftlichen Praxis verwendete Traktoren und die daran angehängten Geräte ihr Gewicht, aber dieses Gewicht kommt auch

bei allen anderen Kulturpflanzen zur Anwendung. Das durchschnittliche Gewicht eines modernen Traktors – unter der Annahme einer passenden Größe für österreichische Verhältnisse – beträgt 3.000 – 5.000 kg. Das meiste Gewicht hat beim gesamten Anbau von Quinoa – und hier folgt die Kulturpflanze Quinoa genau dem Anbauablauf von Getreide – der Mähdrösch. Dabei gibt es natürlich sehr unterschiedliche Modelle, aber gerade für den Drusch von Quinoa wird man eher kleinere Geräte verwenden, die in ihrem Leergewicht von 5.000 kg aufwärts liegen. Dazu kommt noch das Druschgewicht vom jeweiligen Erntegut, aber bei den ohnehin eher bescheidenen Erträgen von Quinoa spielt dieses sicher nur eine ganz untergeordnete Rolle in der Bodenbelastung. Sofern nicht bei unpassenden Bodenverhältnissen Maßnahmen am Acker gesetzt werden, sollte das Problem einer möglichen Bodenverdichtung gering bis gar nicht vorhanden sein. Dazu kommt die Tatsache, dass grundsätzlich Erntearbeiten mit dem Mähdrösch nur bei besten Witterungsverhältnissen, also bei trockenen Bodenbedingungen, durchgeführt werden, und daher ist von dieser Seite das Risiko für Bodenverdichtungen ebenfalls minimal.

Schwieriger könnte das Problem mit dem Maschinengewicht bei einem Einsatz von Direktsämaschinen werden, was aber bei Quinoa von vornherein auszuschließen ist, weil Quinoa ein feines Saatbett benötigt, das mit einer Direktsämaschine nicht zu erreichen ist.

Was die Bodenerosion betrifft, so muss dazu gesagt werden, dass normalerweise Ackerbau nur auf ebenen Flächen erfolgen sollte. In der Praxis sieht es manchmal anders aus, weil es landwirtschaftliche Betriebe gibt, die über keine oder zu wenige ebenen Flächen verfügen und daher auch leicht geneigte Hänge für eine ackerbauliche Nutzung verwenden. Es ist aber davon auszugehen, dass auf solchen Flächen sicher kein Quinoa-Anbau erfolgen wird, weil dort aller Wahrscheinlichkeit nur bereits bekannte Kulturpflanzen angebaut werden.

Dasselbe gilt auch für eine Störung der Bodenmikrofauna. Wenn durch den großflächigen Getreideanbau die Bodenmikrofauna nicht nachhaltig verändert und/oder gestört wird, ist das Risiko durch einen vermehrten Quinoa-Anbau in Österreich völlig auszuschließen. Eine negative Beeinflussung wäre durch eine kontinuierliche Verwendung von rotierenden Bodenbearbeitungsgeräten denkbar, die aber genauso schädlich für die Bodenaggregate wie für die Bodenmikrofauna sind. Natürlich benötigt Quinoa auf Grund der kleinen Samengröße ein sehr feines Saatbett, das durch eine Bodenfräse hergestellt werden kann, aber selbst wenn diese einmal in 5 oder mehr Jahren eingesetzt wird, kann man noch nicht von einer wirklichen Beeinträchtigung der Bodenmikrofauna sprechen. Bei einem massiven Einsatz von Bodenfräsen, wodurch die Bodenstruktur zerstört werden würde, könnte es bei starken Niederschlägen sehr wohl zu Verschlammungen kommen und sofern diese Flächen nicht eben sind, auch zur Abschwemmung von feinen Bodenteilen, was im größeren Ausmaß als Bodenerosion zu bezeichnen ist. Trotzdem kann diesbezüglich Entwarnung gegeben werden, weil selbst bei einem Anstieg der Quinoafläche auf das Doppelte oder Dreifache, die oben angeführten Probleme noch kein Risiko des Quinoaanbaus in Österreich bedeuten würden.

Gibt es ein Risiko durch die Anreicherung von Schadstoffen auch in der nicht landwirtschaftlichen Nahrungskette, die zu einer Schädigung von Mensch und Tier führen können?

Die in Quinoaschalen enthaltenen Saponine sind in höheren Pflanzen weit verbreitet, vor allem in nährstoffreichem Gewebe wie Wurzeln, Knollen, Blättern, Blüten und Samen. Die chemischen Eigenschaften dieser Saponine führen zu einer seifenartigen Schaumbildung beim Schütteln mit Wasser. Dadurch sind die Saponine für eine weitere technische Verwendung interessant, was auch im Rahmen dieses Projektes erforscht wird. Andererseits zeigen Saponine eine hämolytische Aktivität, das heißt, sie führen zu einer Zerstörung der Erythrozyten, was für Mensch und Tier eine Gefahr bedeutet. Hingegen sind die Saponine bei Quinoa in der Schale zu finden, welche vor der Weiterverwendung in der Nahrungskette entfernt werden, weshalb von dieser Seite eigentlich kein Risiko besteht.

Was die biologische Funktion der Saponine betrifft, so dürften sie den Pflanzen generell als Defensivstoffe dienen, vor allem gegen Pilzbefall. Daher sind bei Quinoa bis jetzt auch so gut wie keine Pilzkrankungen am Korn aufgetreten, denn die oben beschriebenen Pilzkrankungen wie Falscher Mehltau oder Sclerotinea-Krankheit betreffen in erster Linie Blätter und Stängel.

Besteht das Risiko einer höheren Anfälligkeit von Kulturpflanzen gegenüber Krankheiten und Schädlingen?

Für Quinoa kann auch diese Frage mit einem „nein“ beantwortet werden, schon aus dem Grund, weil die Verbreitung dieser Kulturpflanze in Österreich dermaßen gering ist und es nirgends zu einer Konzentration von Quinoa kommt. Überall dort, wo eine Kulturpflanze nur ganz vereinzelt anzutreffen ist, was hier durch die wenigen Hektar ausgedrückt wird, die in Österreich an Quinoa stehen, kommt es erfahrungsgemäß zu keiner erhöhten Anfälligkeit gegenüber Krankheiten und Schädlingen. Meist sind neu eingeführte Kulturpflanzen, sofern sie klimatisch einigermaßen in das Anbaugebiet passen, am Anfang relativ gesund und werden kaum von Krankheiten und Schädlingen befallen. Das ändert sich normalerweise erst nach etlichen Jahren, verbunden mit einem starken Anstieg der Anbaufläche. Davon kann beim Quinoa-Anbau in Österreich aber keine Rede sein!

Wenn trotzdem da und dort ein gehäuftes Auftreten von Schädlingen, auch an Quinoa, zu finden ist, wie Dr. Dobos aus eigenen Beobachtungen zu berichten weiß, so könnte das mit ganz spezifischen Witterungsbedingungen zusammenhängen. Durch besondere Strömungsverhältnisse können unter Umständen Schädlinge aus südlichen Gebieten bis zu uns vordringen, die zwar hier nicht heimisch sind, aber dennoch Kulturen zerstören. Das dürfte dann daran liegen, dass diese Schädlinge hier auf der Suche nach Futter über bestimmte Kulturpflanzen herfallen und diese zur Gänze vernichten, wie es im Jahr 2009 der Diestelfalter in weiten Teilen Österreichs mit verschiedenen Kulturpflanzen getan hat.

Gibt es ein Risiko einer steigenden Resistenz von Krankheitserregern und Pflanzenschädlingen gegen Pestizide bei Quinoa?

Auch diese Frage kann nach dem derzeitigen Stand des Wissens mit „nein“ beantwortet werden. Weil in Österreich derzeit kein Pestizid für Quinoa zugelassen ist, also weder ein Herbizid, Fungizid, noch ein Insektizid zum Anbau von Quinoa zur Verfügung steht, kann es

auch im Hinblick auf eine Resistenzbildung keine Schwierigkeiten geben. Selbst wenn ein oder zwei Pflanzenschutzmittel für Quinoa zugelassen wären, sollten sich daraus noch keine Probleme ergeben. Wenn für verschiedene andere etablierte Kulturpflanzen ganze Listen an Pflanzenschutzmittel zugelassen sind und die Anbauflächen bei 100.000 ha liegen, dann kann es zur Resistenzbildung gegen Fungizide, Herbizide oder Insektizide kommen, wie es beim Mais beispielsweise beim Atrazin der Fall war. Jedoch besteht bei Quinoa absolut keine Gefahr einer Resistenzbildung gegen Pestizide, wenn keine eingesetzt werden dürfen. Außerdem wird Quinoa, selbst wenn die Anbaufläche stark ansteigt, niemals die gleiche Verbreitung wie andere wichtige Kulturpflanzen (Weizen, Mais, Gerste, um nur einige zu nennen) erreichen, sondern immer als eine Art Nischenprodukt zu sehen sein. Nischenprodukte zeichnen sich durch eine geringe flächenmäßige Verbreitung und ihre Besonderheit aus, sowohl, was ihre pflanzenbaulichen Ansprüche, aber auch, was ihre weitere Verwendung im technischen Bereich und/oder technischer Verarbeitung betrifft.

Außerdem bietet sich Quinoa als Kulturpflanze geradezu für den biologischen Anbau an, weil diese Pflanze in ihren Standortsansprüchen ohnehin eher bescheiden ist, was eine biologische Erzeugung einfacher macht. Trotzdem ist der Aufwand bei biologischer Produktion gegenüber einer konventionellen höher, was natürlich auch die Erzeugungskosten erhöht. Daher stellt sich die Frage, ob sich ein Anbau von Quinoa in biologischer Wirtschaftsweise überhaupt lohnt, weil ja bei der Weiterverarbeitung zusätzliche Kosten anfallen. Selbst, wenn die Saponine der Quinoaschalen als Rohstoff sehr gefragt sind, belasten hohe Produktionskosten das Endprodukt umso stärker. Grundsätzlich dürften aber zwischen diesen beiden Wirtschaftsformen bei Quinoa die Produktionskosten nicht so unterschiedlich sein, weil auch bei konventionellem Anbau auf Grund des Fehlens geeigneter Pestizide ohnehin ähnliche Pflegemaßnahmen wie in biologischer Wirtschaftsweise notwendig sind.

Besteht die Gefahr einer Verringerung der Artenvielfalt, sowohl bei den Kulturpflanzen und -tieren, als auch bei wildlebenden Arten durch eine Steigerung des Quinoa-Anbaus in Österreich?

Wegen der geringen Erträge, der möglichen Verunkrautung und mitunter viel Handarbeit in den Pflegemaßnahmen wird Quinoa niemals große Verbreitung in Österreich finden und dadurch zu keine wirkliche Gefahr im Sinne der Verringerung der Artenvielfalt werden. Auch die im Punkt 2 angeführten Bedenken in Richtung spontane Kreuzung zwischen Quinoa und Weißem Gänsefuß, bzw. einer genetischen Kontamination sollte hier nicht das große Problem darstellen, weil einfach die flächenmäßige Ausbreitung von Quinoa äußerst gering ist.

Sollten Züchtungsarbeiten in Richtung Ertragssteigerung bei Quinoa gehen, könnte das unter Umständen zu einem Anstieg der Anbaufläche führen, aber sicher auch nur im bescheidenen Ausmaß. Die bisher gut etablierten Kulturpflanzen müssen in Quinoa absolut keine Konkurrenz sehen, weil diese Pflanze immer den Stellenwert einer Sonderkultur beibehalten wird.

4.1.6. Zusammenfassung der Ergebnisse von Modul I

Die Quinoa wird heute in Österreich und Deutschland nur in geringem Umfang angebaut. Die alte Kulturpflanze besitzt ein geringes Ertragsniveau und zeigt unter europäischen Anbaubedingungen Probleme in einer gleichmäßigen Abreife. Der Anbau der Quinoa in Österreich hängt im Wesentlichen davon ab, ob die Nachteile der Pflanze durch einen höheren Marktpreis ausgeglichen werden können.

Durch den steigenden Bedarf nach glutenfreien Diät-Nahrungsmitteln und natürlichen waschaktiven Substanzen kann sich die Quinoa zu einem begehrten Rohstoff entwickeln. Die Quinoa eignet sich als natürlicher Rohstoff für Feinchemikalien und Nahrungsmittel. Das Korn kann einerseits durch sein Nährwertprofil die Ernährungsgrundlage erheblich bereichern. Andererseits ist das Korn durch die Glutenfreiheit als Diät-Nahrungsmittel für Zöliakiepatienten prädestiniert. Die steigende Nachfrage wurde bisher vollständig durch den Import gedeckt.

In der vorliegenden Arbeit konnten die Problematik und die Einflussgrößen einer Kultivierung von Quinoa gezeigt werden. Ihre Stärken liegen in der Anspruchslosigkeit sowie Resistenz gegenüber Schädlingen. Zu ihren Schwächen zählen die hohe Photosensibilität, die lange Vegetationsperiode und die ungleichmäßige Abreife der Frucht.

Der für ein vermarktbare Korn erforderliche Schälprozess stellt noch immer einen der limitierenden Faktoren für die Vermarktung der Quinoa dar. Der Schälprozess kann durch einen vorangegangenen Röstprozess unterstützt werden. Für eine Verwertung der Schale ist dieses Verfahren jedoch nicht geeignet. Poliermaschinen, die für die Verarbeitung von Reis entwickelt wurden, konnten einen zufrieden stellenden Entsaponierungsgrad für die Quinoa erzielen. Eine saponinarme Kornfraktion mit geringem Schalenanteil sowie eine saponinreiche Schalenfraktion mit geringen Kornbestandteilen wurden erhalten. Bei dem konischen Schälprozess wurde eine dritte Schälfraktion, ein Schälmehl, erhalten. Dieses Schälmehl zeigte durch den erhöhten Schalenanteil einen hohen Saponingehalt. Die Verwendung des Schälmehls als Rohstoff für die Gewinnung der Saponine ist nach Anpassung und Optimierung des Extraktionsverfahrens vorstellbar.

Ein zusätzliches Qualitätsmerkmal für die Vermarktung der Quinoa stellt die Korngröße dar. Eine umfangreiche züchterische Bearbeitung und geeignete standortangepasste Sorten sind allerdings erforderlich, um Korngrößen vergleichbar mit denen der Sorten aus Peru, Chile und Bolivien zu erreichen.

4.2. Modul II: Vom Non-Food Rohstoff bis zur Verwertung der Saponine

4.2.1. Einleitung

Saponine sind in Pflanzen vorkommende Glycoside, die zur Gruppe der sekundären Pflanzeninhaltsstoffe gehören.

Sie setzen sich aus einem hydrophilen und einem lipophilen Teil zusammen. Bei dem lipophilen Teil handelt es sich um ein polyzyklisches Ringsystem (Steroide oder Triterpene = Sapogenin), der hydrophile Teil besteht aus Ketten mehrerer Monosaccharide. (Einfachzucker).

Die Bezeichnung Saponin stammt von dem lateinischen Wort „sapo“ und bedeutet Seife. Saponinhaltige Pflanzen sind schon seit hunderten von Jahren für ihre Waschaktivität und pharmakologische Wirkung bekannt. Sie sind im Pflanzenreich außerordentlich weit verbreitet. Bis heute sind über 750 Triterpen-Glycoside mit 360 verschiedenen Sapogeninen bekannt. Man rechnet damit, dass etwa 3 von 4 Pflanzenarten Saponine enthalten, welche in der ganzen Pflanze (Stängel, Blätter, Blüten, Wurzeln, Samen usw.) lokalisiert sein können. So findet man Saponine unter anderem in Gemüsepflanzen (Tomaten, Bohnen) und Heilpflanzen (Ringelblume) sowie in Rinden (Seifenrindenbaum) und Früchten (Waschnüsse). Der Konzentrationsbereich beträgt 0,1 – 30% und ist verglichen mit den Konzentrationen anderer sekundärer Pflanzenstoffe sehr hoch. Für die meisten pflanzlichen Lebensmittel liegt der Saponingehalt im Bereich von 0,1-1,0% bezogen auf die Trockenmasse.

Der Aufbau der Saponine aus einer hydrophilen und lipophilen Gruppe bedingt eine starke Oberflächenaktivität, deshalb weisen viele Saponine eine reinigende Wirkung auf. Weiters bilden Saponine einen stabilen Schaum in Wasser, zeigen hämolytische Wirkung und haben einen bitteren Geschmack. Außerdem werden sie als fischtoxisch eingestuft. Diese Eigenschaften treffen nicht auf alle Saponine zu, weshalb diese Stoffgruppe weiterer Unterteilung bedurfte und heute auf Basis ihrer Molekülstruktur definiert ist.

Auch eine Vielzahl an physiologischen Wirkungen wurden bis dato untersucht. Jedoch kann aufgrund der großen Strukturvielfalt, keine allgemeine Aussage bezüglich der Wirkung getroffen werden. Die physiologische Wirkung der Saponine, welche durch Lebensmittel aufgenommen werden, beschränkt sich hauptsächlich auf den Magen-Darm-Trakt. Anhand von Tierversuchen konnte festgestellt werden, dass Saponine die Entstehung von Dickdarmkrebs hemmen können. Antibiotische Wirkungen wurden den Saponinen durch die Therapie einer *Candida albicans*-Infektion im Tierversuch nachgewiesen. Da die Bioverfügbarkeit der Saponine jedoch gering ist, kann die antibiotische Wirkung wahrscheinlich nur im Intestinaltrakt ausgeprägt werden. *In vitro* hemmt das Saponin Glycyrrhizin die Replikation verschiedener Viren, einschließlich des HI-Virus. Die cholesterinsenkende Wirkung der Saponine ist auf zwei Effekte zu beziehen: Der direkte Effekt ist die Bildung von nicht absorbierbaren Cholesterin-Saponin-Komplexen, beim indirekten Effekt werden die primären Gallensäuren an die Saponine gebunden und ausgeschieden, so dass es zur vermehrten Synthese primärer Gallensäuren kommt, was eine Senkung des Gesamtcholesterinspiegels zur Folge hat.

Über die Toxizität einzelner Saponine liegen nur wenige Studien vor. Aufgrund der starken hämolytischen Wirkung einiger Saponine bei intravenöser Gabe galten Saponine lange Zeit als generell toxisch. Die Vergiftungserscheinungen belaufen sich auf Leberschäden, Versagung der Atmung, Krämpfe, Koma und Blutungen in den Organen. Die hämolytische Wirkung wird jedoch in Gegenwart von Albumin oder Cholesterin stark abgeschwächt. In Kombination mit der schlechten Bioverfügbarkeit der Saponine besteht nur ein geringes Risiko der Schädigung, wobei durch übermäßige Einnahme Erbrechen, Durchfall, Appetitlosigkeit und Lähmungserscheinungen auftreten können. Eine weitere zum Teil unerwünschte Wirkung ist die Erhöhung des Blutdruckes. Besonders das Saponin Glycyrrhizin, welches zum Beispiel Bestandteil der Lakritze ist, ist dafür verantwortlich.

Die in der Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) vorkommenden Saponine sind komplexe Mischungen von Triterpen-Glycosiden, die sich von den Aglyconen (lipophiler Teil ohne Zucker) oleanolic acid, hederagenin und phytolaccagenic acid, serjanic acid und 3 β ,23,30-trihydroxy olean-12-en-28-oic acid ableiten. Die polaren Anteile der Saponine bestehen im Wesentlichen aus den Monosacchariden Arabinose, Glucose und Galactose – Glucuronsäure und Xylose kommen seltener vor.

Bei den Saponinen der Quinoa handelt es sich ausschließlich um monodesmoide (eine Zuckerkette) und bisdesmoide (zwei Zuckerketten) Triterpensaponine des β -Amyrintyps.

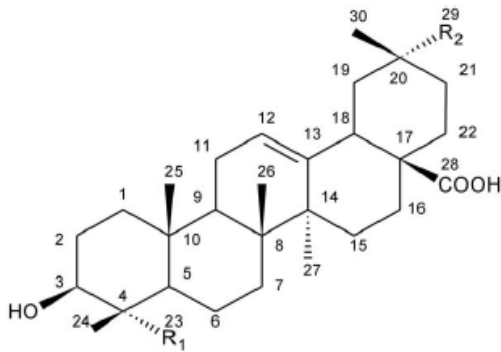


Abbildung 4.2- 1: Aglycon der Saponine der Quinoa (β -Amyrin-Typ)

In der Quinoa sind diese waschaktiven Substanzen in der Menge von 0,01-4,65%, abhängig von der Sorte, in den Schalen enthalten. Sorten mit einem Gehalt von unter 0,1% nennt man „süße“ Sorten, Sorten mit einem Saponingehalt von über 0,1% werden als „bittere“ Sorten bezeichnet. Bittere Sorten müssen vor der Weiterverarbeitung entweder durch Wasserextraktion, oder wie es allgemein üblich ist, maschinell durch „Abpolieren“ der Fruchtschale entfernt werden. Sortentypische Kornfarben sowie Ballast- und Mineralstoffe werden bei diesem Prozess ebenfalls abgetragen. Da als verwertungsorientiertes Ziel nach wie vor ein geringer Saponingehalt gewünscht wird, wurde nach Sorten mit wenig oder keinem Saponin gezielt gesucht. 1960 fand man die ersten saponinarmen Sorten, die allerdings nur einen geringen Kornertrag aufwiesen. Die züchterische Reduktion des Saponingehaltes weist auch agronomische Nachteile auf. Da das Saponin der Pflanze als Schädlingsschutz dient, leiden saponinarme Sorten an Vogelfraß und damit verbundenem vorzeitigen Kornausfall. Man geht davon aus, dass Saponine ebenfalls vor Schadinsekten und Pilzbefall schützen und somit der Ernteaufschlag bei saponinarmen Sorten signifikant höher ist.

4.2.2. Verwendete Methoden und Daten

Zur Gewinnung der Saponine aus den Fruchtschalen der Quinoa wurde das Verfahren der Fest- Flüssig-Extraktion eingesetzt. Extrahieren (von lateinisch *extrahere* = herausziehen) ist die Bezeichnung für ein Trennverfahren, bei dem bestimmte Bestandteile aus festen oder flüssigen Substanzgemischen mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel (Extraktionsmittel) herausgelöst werden. Die Extraktion stellt eine Verteilung zwischen Lösungsmittel und zu

extrahierendem Material dar, ihre Ausbeute ist damit abhängig von dem Verhältnis dieser beiden und vom Verteilungsverhalten der zu extrahierenden Substanzen.

Für die Entwicklung und Optimierung der Gewinnungsmethode im Labormaßstab stand die Extraktionsanlage ASE (Accelerated Solvent Extraction – beschleunigte Lösemittelextraktion) zur Verfügung. Im Technikumsmaßstab wurde für das up-scaling die DIG-MAZ Extraktionsanlage verwendet.

Für die Entwicklung und Optimierung einer Methode zur Isolierung der Saponine aus dem gewonnenen Extrakt kamen Membranverfahren zum Einsatz. Auch andere Methoden zur Aufreinigung des Saponin-Extraktes wurden ausgetestet.

Alle Extraktions- und Aufreinigungsversuche wurden analytisch durch chromatographische (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie für die quantitative Bestimmung des Gesamtsaponingehaltes), physikalisch-chemische (Glucosid-, Proteingehalt und Partikelgrößenverteilung), tensiometrische (Oberflächenspannung, Kritische Mizellbildungskonzentration und Schaumindex) sowie elektrokinetische Methoden begleitet.

4.2.2.1. Verfahren zur Herstellung des Saponinextraktes

Extraktionen im Labormaßstab

Die beschleunigte Lösungsmittelextraktion (Accelerated Solvent Extraction = ASE 100) ist eine Technik zur Extraktion von festen und pastösen Proben. Unter einem Druck von 100 bar und Temperaturen von RT - 180 °C werden in Gegenwart von geeigneten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen organische Wirkstoffe aus festen Matrices herausgelöst.

Die ASE zeichnet sich weiters im Vergleich zu konventionellen Extraktionsverfahren durch einen geringen Lösungsmittelverbrauch, schnellen Lösungsmittelwechsel, kurze Extraktionszeiten und den hohen Grad der Automation aus. Es können bis zu 5 Extraktionszyklen hintereinander gefahren werden, wobei immer frisches Lösungsmittel in die Extraktionszelle gelangt.

Die ASE Extraktionsanlage ermöglicht eine Austestung unterschiedlicher Parameter innerhalb kürzester Zeit.

Durch die Extraktion unter Schutzgas (Stickstoff) können die Inhaltsstoffe besonders schonend extrahiert werden. Dies betrifft vor allem Stoffe, die unter Luft- bzw. Sauerstoffeinwirkung leicht oxidieren (z.B. Antioxidantien).

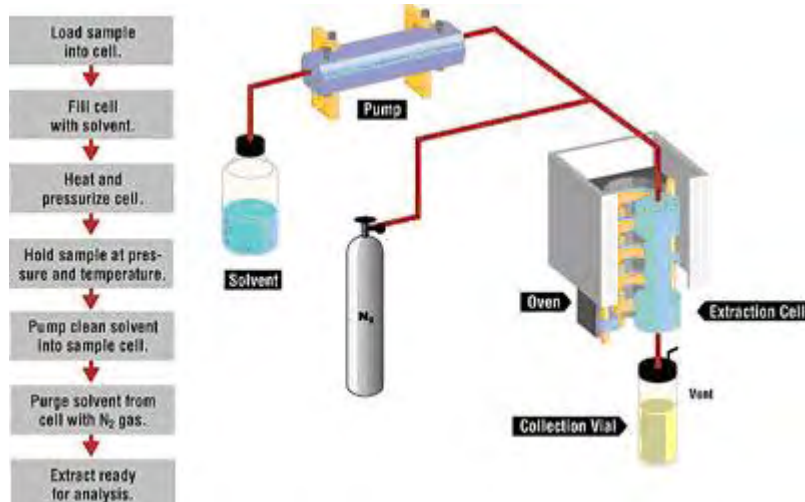


Abbildung 4.2- 2: Funktionsprinzip ASE



Abbildung 4.2- 3: ASE

Extraktionen im Technikumsmaßstab

Die DIG-MAZ 10V ist eine diskontinuierlich arbeitende, vollautomatische Feststoffextraktionsanlage, die bei verschiedenen Temperaturen unter Vakuum betrieben werden kann. Die am JOANNEUM RESEARCH-RESOURCES Standort Hartberg betriebene Anlage setzt sich aus einem Extraktor mit einem Fassungsvermögen von 10L, einem Lösungsmittelbehälter (50L), einem Kühler mit Destillatbehälter sowie einem Wärmetauscher zusammen. Außerdem gehören noch eine Vakuumpumpe, ein Warmwassererzeuger, ein Kühlaggregat und ein Kompressor zur Ausstattung der Anlage. Die Steuerung der Anlage erfolgt über eine computerunterstützte Steuerungssoftware, jedoch ist auch ein manueller Betrieb der Anlage möglich.

Die Extraktionsanlage funktioniert auf Basis eines Perkolators mit einem unteren und oberen Siebboden. Das Lösungsmittel wird vom Lösungsmittelbehälter über ein Rohrleitungssystem mit Hilfe von 2 Kreislumpen durch den Extraktor wieder in den Lösungsmittelbehälter gepumpt. Das Lösungsmittel durchströmt dabei das Extraktionsgut je nach Programmerstellung in beiden Richtungen (Gleichstrom = von oben nach unten; Gegenstrom = von unten nach oben). Während des Extraktionsprozesses fließt das Lösungsmittel durch das Bodensieb über den zu extrahierenden Feststoff durch das obere Sieb zurück in den Lösungsmittelbehälter (Gegenstrom) bzw. in umgekehrter Richtung (Gleichstrom). Das Lösungsmittel wird durch einen Wärmetauscher auf die gewünschte Extraktionstemperatur gebracht. Außerdem können sowohl der Extraktor als auch der Lösungsmittelbehälter beheizt werden. Die Extraktionsanlage ist zusätzlich mit Temperatur- bzw. Drucksensoren ausgestattet. Es sind Drücke bis max. 6 bar möglich.

Im Anschluss an die Extraktion kann der gewonnene flüssige Extrakt unter Vakuum in der Anlage selbst (Entspannungsverdampfer) bzw. im angeschlossenen Dünnschichtverdampfer aufkonzentriert werden.



Abbildung 4.2- 4: Extraktionsanlage inkl. Dünnschichtverdampfer (JR)

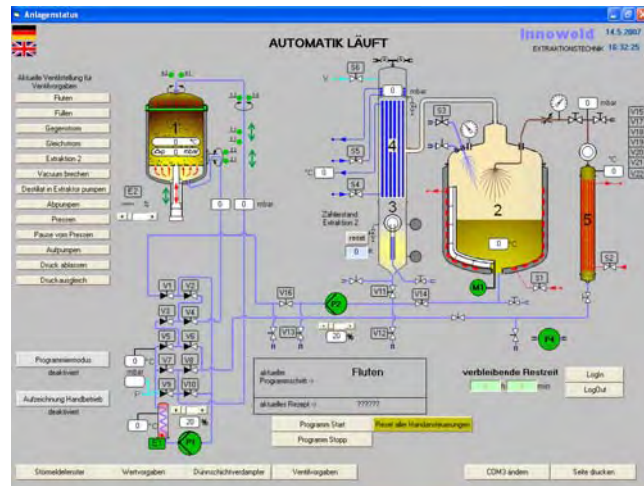


Abbildung 4.2- 5: Funktionsschema DIG-MAZ

Gefriertrocknung (Lyophilisation)

Die verwendete Gefriertrocknungsanlage setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Vakuum – Trocknungskammer mit fünf beheizbaren Stellflächen und zwölf Anschlussstellen für Rundkolben
- Eiskondensator mit einer Mindesttemperatur von -85°C zum Absaugen des Lösungsmitteldampfes aus der Trocknungskammer (Dampfpumpe)
- Vakuumpumpe zum Absaugen der Luft (Gaspumpe)

Die Anlage hat eine Eiskondensatorkapazität von maximal 4kg und eine Eiskondensatorleistung von maximal 4kg/Tag. Aufgrund der Eiskondensatortemperatur von ca. -85°C bietet diese Anlage noch die Möglichkeit, neben wässrigen Extrakten auch lösungsmittelhaltige Extrakte (Ethanol, Hexan usw.) zu trocknen. Damit die Anlage durch die Lösungsmittel keinen Schaden nimmt, ist sie lösungsmittelbeständig ausgeführt.

Die angeschlossene Drehschieber-Vakuumpumpe weist ein Saugvermögen von 5,7 – 6,8 m^3/h auf.

Funktionsprinzip Gefriertrocknung:

Die Gefriertrocknung, Lyophilisation oder Sublimationstrocknung ist die Trocknung von Objekten in gefrorenem Zustand, beispielsweise von Obst oder auch Bakterien. Das so getrocknete Material ist das Lyophilisat. Die Gefriertrocknung wird auch Kältetrocknung genannt. Wasserhaltige Objekte werden tiefgefroren und kommen anschließend in eine Vakuumkammer. Dort werden sie einem Unterdruck von weniger als 6 mbar (Tripelpunkt des Wassers bei 0°C) ausgesetzt. Unter dem Einfluss dieses Unterdrucks nimmt das gefrorene Wasser während des gesamten Trocknungsvorganges nicht mehr den flüssigen Aggregatzustand ein, sondern geht direkt von Eis in Dampf über (Sublimation). Die unter Vakuum bei der Trocknung ausgetriebene Flüssigkeit wird am Eiskondensator ausgefroren. Die Gefriertrocknung ist die produktschonendste Methode um Materialien zu trocknen.

Um den Sublimationsprozess in Gang zu setzen, muss dem Produkt Energie zugeführt werden. Dies erfolgt entweder durch direkte Kontaktwärme (bei Rundkolben), Wärmeeinstrahlung aus der Umgebung (unbeheizte Stellflächen) oder direkte Energiezufuhr (temperierbare Stellflächen).

Ist dem Produkt das „freie“ Wasser vollständig entzogen, kann man durch ein sehr tiefes Vakuum auch noch das in Spuren enthaltene, absorptiv gebundene Wasser entziehen. Dieser Teil des Trocknungsprozesses wird als Nachrocknung (auch Desorption) bezeichnet.

4.2.2.2. Aufreinigungsmethoden

Solid phase extraction (SPE)

Die Festphasenextraktion ist eine (Probenvorbereitungs)-Methode in Hinblick auf eine Anreicherung, Aufkonzentrierung und Isolierung eines Analyten. Es handelt sich dabei um einen physikalischen Extraktionsprozess, der zwischen einer flüssigen und einer festen Phase stattfindet, vergleichbar mit der Säulenchromatographie.

Bei den SPE – Säulen handelt es sich um bereits fertig gepackte Säulen, die in unterschiedlichen Größen am Markt erhältlich sind.

Fällungsreaktionen

Bei Fällungsreaktionen wird ein gelöster Stoff durch Zusatz geeigneter Substanzen (Fällungsmittel) ganz oder teilweise als unlöslicher Niederschlag in Form von Kristallen, Flocken oder Tröpfchen ausgeschieden, wobei es gleichgültig ist, ob durch das Fällungsmittel seine chemische Zusammensetzung verändert wird oder nicht. Die entstehenden Niederschläge von ausgefällten Feststoffen sind zunächst meist mikrokristallin oder amorph, bei weiterem Kontakt mit der überstehenden Lösung (Mutterlauge) findet im Laufe der Zeit durch Umkristallisieren oft eine Vergrößerung der Teilchen und gegebenenfalls eine Umwandlung in stabilere Kristallmodifikationen statt. Diese Alterung von Niederschlägen verringert ihre Löslichkeit und verbessert in der Regel ihre Filtrierbarkeit.

Butanolextraktion

Die Butanolextraktion ist eine in der Literatur vielfach beschriebene Methode zur Aufreinigung von Saponinen aus den Schalen der Quinoa. Dabei wird der wässrige Extrakt mehrfach mit n-Butanol, einem mit Wasser nicht mischbarem Lösungsmittel, ausgeschüttelt. Bei diesem Vorgang sollten die Saponine in die butanolische Phase übergehen.

Im Rahmen der Diplomarbeit „Technische Gewinnung von Saponinen aus *Chenopodium quinoa* Willd. – Flüssig-Extraktion und prozessbegleitende Analytik“ wurde die Möglichkeit der Aufreinigung der Saponine mittels Butanolextraktion bereits ausgetestet. Diese Methode wurde als sehr zeitintensiv und wenig reproduzierbar beschrieben. Auch in der Literatur wird diese Methode zur Aufreinigung der Saponine aus Extrakten als nicht effizient beschrieben, da bis zu 62% der Saponine, in der Wasserphase verbleiben.

Ultrafiltrationsverfahren

Die Reinigung der Saponinextrakte erfolgte im Labormaßstab mit der Crossflow-Ultrafiltrationsanlage der Fa. JOANNEUM RESEARCH. Als Membranzelle diente die Flachmembranzelle mit einem mäanderförmigen Strömungskanal und einer aktiven Membranfläche von 1163,5 mm². Die Ultrafiltration kann mit Flussraten von 200 ml/min bis 1000 ml/min pulsationsfrei mit der Elektrozahnpumpe 3000-3B der Fa. Scherzinger Pump Technologie bis zu Drücken von 8 bar durchgeführt werden. Die Druckdifferenz p_1-p_2 lässt sich über ein Druckregelventil zusätzlich auf einen höheren konstanten Transmembrandruck einstellen. Durch die zwei unabhängigen Kühlkreisläufe ist eine konstante Temperierung der Filtrationslösung und der Membranzelle möglich. Für den Abtransport von gebildeten Polarisations- und Deckschichten kann ein Rückspülprozess mit Permeat eingesetzt werden, bei dem die Filtrationszeit, der Rückspülimpuls des Permeats und der Abtransport beliebig einstellbar sind.

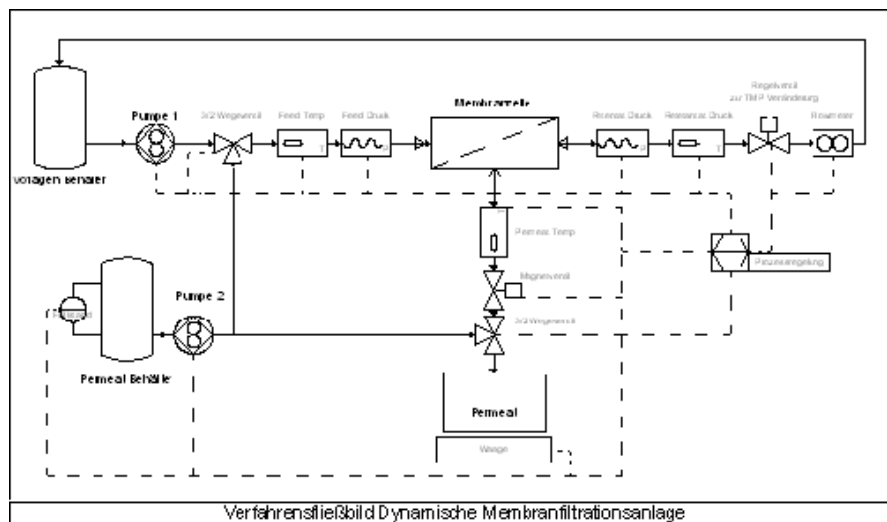


Abbildung 4.2- 6: Crossflow-Ultrafiltrationsanlage der Fa. JOANNEUM RESEARCH

Die Anlage wird von einer zentralen Prozessregelung gesteuert und überwacht. Die folgenden Messdaten werden erfasst:

- Flussgeschwindigkeit [ml/min]
- Druck [bar]
- Temperatur [°C]
- Gewicht des Permeats [g]

Anhand dieser Messwerte werden folgende Parameter berechnet:

- Transmembraner Druck [bar]
- Überströmgeschwindigkeit [ms⁻¹]
- Flux [l/m²h]
- Membranwiderstand [m⁻¹]

Membranen für die Ultrafiltrationsversuche

Es wurden Flachmembranen mit einem Molecular Weight Cut Off (MWCO) Bereich zwischen 4 kDa und 50 kDa der Fa. Nadir, hergestellt aus Polyethersulfon (PES) und regenerierter Zellulose (RC), verwendet. Die Spezifikationen der Membranen sind in Tabelle 4.2-1 dargestellt. Vor Gebrauch wurden die UF-Membranen zur Konditionierung mindestens 6 Stunden in das Lösungsmittel 50 % v/v Ethanol (in den meisten Fällen über Nacht) eingelegt und anschließend in der UF-Membranzelle bei ansteigendem transmembranen Druck von 1 bar bis 4 bar eine Stunde equilibriert. Die Ergebnisse der Konditionierung werden als Flux des Lösungsmittels gemäß dem konvektiven Transportmodell angegeben:

$$J = \frac{L_P \cdot \Delta p_{TM}}{\mu}$$

J Flux

L_P Permeabilitätskoeffizient der Membran

Δp_{TM} Transmembrandruck

μ Viskosität des Permeats

UF-Membranen	Material	Beschreibung	MWCO [Da]	Flux _{H₂O} ¹ [l/m ² h]	Flux _{50 %v/v EtOH} ² [l/m ² h]
UH 004	PESH	permanent hydrophil	4 000	20	<10
UH 050	PESH		50 000	50	170
UC 010	RC	höchst hydrophil	10 000	40	15
UC 030	RC		30 000	300	145
UP 005	PES	gemäßigt hydrophil	5 000	30	20
UP 010	PES		10 000	155	70
UP 020	PES		20 000	205	120

Tabelle 4.2- 1: Spezifikationen der Ultrafiltrationsmembranen der Fa. Nadir (PESH: permanent hydrophiles Polyethersulfon, RC: regenerierte Cellulose, PES: Polyethersulfon)

Die Leistung der verwendeten Membranen kann durch die Parameter Flux, Rückhalt und Volumen-Konzentrations-Verhältnis beschrieben werden.

Der Permeatvolumenstrom (Flux) wird wie folgt kalkuliert:

$$J_P = \frac{V}{t \cdot A}$$

J_P ist der Permeatvolumenstrom (l/m²h), V entspricht dem Volumen des Permeates, erhalten innerhalb der Zeit (h) und A ist die effektive Membranfilterfläche (m²).

Der Rückhalt (R) der gelösten Inhaltsstoffe ist definiert als:

$$R (\%) = \left(\frac{C_F - C_P}{C_F} \right) \times 100$$

C_F und C_P sind die Konzentrationen der gelösten Inhaltsstoffe in der Feedlösung und im Permeat.

¹ Flux_{H₂O}: Transmembrandruck Δp_{TM} von 3 bar und Temperatur von 25 °C

² Flux_{EtOH 50 % v/v}: Transmembrandruck Δp_{TM} von 1 bar und Temperatur von 25 °C nach Konditionierung mit 50 v/v %-iger Ethanollösung

Das Volumen-Konzentrations-Verhältnis (VCR) ist definiert als:

$$VCR = \frac{V_F}{V_R}$$

und wird in der Literatur häufig als Konzentrationsfaktor (CF) angegeben. V_F und V_R sind die Volumina der Initial-Feedlösung und des Retentates.

4.2.2.3. Methoden für die Ermittlung des Saponingehaltes

Als Schnelltest für die Gehaltsbestimmung der Saponine in wässrigen und alkoholischen Extrakten eignet sich die photometrische Zuckerbestimmung mit dem Farbreagenz Orcin in schwefelsaurer Lösung. Die Dünnschichtchromatographie (DC) ist eine leistungsfähige Methode zur Separation und Bestimmung einer großen Anzahl von unterschiedlichen Saponinen. Für die Charakterisierung der Saponine eignet sich auch der hämolytische Index, der in dem Kapitel „Vom Anbau bis zur Verwertung des Kornes“ beschrieben ist. Für die qualitative Bestimmung der Saponine im alkoholischen Extrakt wurde die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) angewandt.

Photometrische Bestimmung des Zuckergehaltes nach saurer Hydrolyse der Saponine

Die Triterpensaponine ergeben nach schwefelsaurer Totalhydrolyse Sapogenine (Aglykone) und ihre Glycoside mit den Zuckerbausteinen Arabinose, Galactose, Xylose, Rhamnose, Glucose und Glucuronsäure. Die Aglykone der Triterpensaponine sind aus einem pentazyklischen C_{30} -Grundgerüst aufgebaut, das unterschiedliche Substituenten trägt. Der Zuckerrest ist an einer Position (meist am C_3 : monodesmosidische Saponine) oder über zwei Positionen (meist am C_3 und C_{28} : bisdesmosidische Saponine) glykosidisch bzw. verestert an das Aglykon gebunden. Bei der Umsetzung der Zucker mit dem Orcinreagenz bildet sich in starker schwefelsaurer Lösung ein Farbstoff, dessen Absorptionsmaximum bei 540 nm liegt. Es reagieren Stärke und alle Mono-, Oligo- und Polysaccharide.

Reagenz

Schwefelsäure Orcin-Lösung 0,1 %-ig

1 g 3,5- Dihydroxytoluol wird in 1 l H_2SO_4 über Nacht gerührt. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt.

Durchführung

1 ml der eisgekühlten Probe wurde mit 2 ml Orcin-Reagenz vermischt und 15 Minuten im Wasserbad erhitzt. Anschließend wurde die Lösung sofort im Eisbad gekühlt und die Extinktion im UV-Photometer bei 540 nm gemessen.

Kalibrierung

Die Kalibrierung wurde mit dem bisdesmosidischen Hederacosid C ($C_{59}H_{96}O_{26}$, Molekulargewicht 1221,39 g/mol) durchgeführt. Die Stammlösung mit 200 mg/l Hederacosid C sowie die Standardlösungen mit Konzentrationen zwischen 20 mg/l und 200 mg/l wurden mit einer 50 %-igen Ethanol/Wassermischung hergestellt.

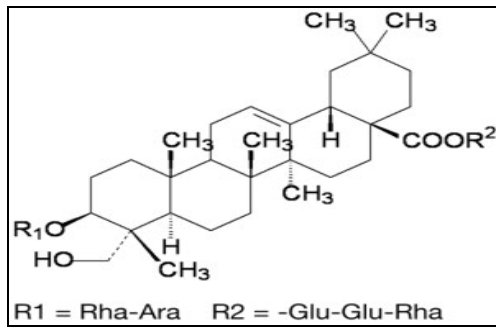


Abbildung 4.2- 7: Chemische Struktur von Hederacosid C

Bestimmung des Saponingehaltes mittels Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie (DC) ist ein analytisches und präparatives Trennverfahren mit einem mehrstufigen Verteilungsprozess, bei dem sich eine flüssige mobile Phase (Lösemittel oder Lösemittelgemische; häufig auch Laufmittel genannt) aufgrund von Kapillareffekten durch eine geeignete stationäre Phase (meist Silicagel) bewegt. Dabei werden die aufgetragenen Probenmoleküle durch einen vielstufigen Verteilungsprozess unterschiedlich weit mit dem Laufmittel mittransportiert.

Die Dünnschichtchromatographie eignet sich auch zur analytischen und präparativen Trennung einer großen Anzahl von unterschiedlichen Saponinen.

Großteils werden Silikagel-Platten zur Bestimmung von Saponinen verwendet. Laut Literatur bringen Lösungsmittelgemische mit Chloroform-Methanol-Wasser und n-Butanol-Essigsäure-Wasser die besten Ergebnisse in Bezug auf die Auftrennung der Saponine. Da Saponine den UV-Vis Bereich aufgrund fehlender Doppelbindungen schlecht absorbieren, werden Sprühreagenzien zur Sichtbarmachung der einzelnen Substanzflecken verwendet. Häufig verwendete Sprühreagenzien sind Carr-Price Reagenz, Liebermann-Burchard Reagenz, und Reagenzmischungen mit p-Anisaldehyd.

Bestimmung des Saponingehaltes mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ist die am häufigsten eingesetzte Technik zur Analyse von Saponinen, da sie zur Auftrennung von nicht flüchtigen und hoch polaren Substanzgemischen eingesetzt wird. Sie kann für die Bestimmung sowohl von Aglyconen als auch von Saponinen verwendet werden. Die Trennungen werden üblicherweise auf normalen Silikagel- und Reversed phase-Säulen (C_8 od. C_{18}) durchgeführt, die auch häufig modifiziert sind. Bei dieser Säulenart werden ein polares Laufmittel (Gemische von Wasser und Methanol oder Acetonitril) und eine apolare stationäre Phase (modifiziertes Silikagel) eingesetzt.

Der Diodenarray-Detektor (DAD) zählt neben den herkömmlichen UV - VIS - Detektoren zu den am häufigsten eingesetzten Detektoren in der HPLC. Er besitzt im Unterschied zum UV-VIS-Detektor nicht nur einzelne Photomesszellen, sondern ein gesamtes Diodenarray (eine Anordnung vieler einzelner Photodioden, 512 bis 1024 Dioden). Dieser Detektor ermöglicht die Aufnahme eines Spektrums über den gesamten UV - VIS - Wellenlängenbereich und kann somit verschiedene Wellenlängen gleichzeitig erfassen.

Dies bietet die Möglichkeit von jedem Peak im Chromatogramm das gesamte UV - VIS - Spektrum aufzunehmen. Dieses Spektrum wird neben der Retentionszeit zur Identifikation

der Substanzen herangezogen. Der DAD lässt somit nur eine Bestimmung UV-aktiver Substanzen (Substanzen mit chromophoren Gruppen) zu. Dazu zählen vor allem aromatische und ungesättigte konjugierte Verbindungen, aber auch Verbindungen mit Doppel- und Mehrfachbindungen und Carbonylverbindungen. Die Vorteile des DAD liegen in seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber UV-aktiven Substanzen. Durch die gleichzeitige Messung bei mehreren Wellenlängen kann er auch bei Substanzen, deren Absorptionsmaxima nicht genau bekannt sind bzw. bei Analytenmischungen mit stark unterschiedlichen Absorptionsmaxima eingesetzt werden. Die durch den DAD mögliche dreidimensionale Darstellung des UV - VIS - Spektrums einer Substanz (3D-Technik) in Abhängigkeit von Zeit, Absorption und Wellenlänge ist eine wertvolle Hilfe für die Bestimmung der Inhaltsstoffe. Des Weiteren reagiert der DAD, wie der UV - VIS - Detektor, unempfindlich auf die meisten Eluenten. Dies ermöglicht den Einsatz der meisten Laufmittel in Verbindung mit dem DAD.

Die größte Herausforderung bei der HPLC – Analyse von Saponinen ist die Detektion. Nur wenige Saponine wie z.B. die Glycyrrhetinsäure und ihre Glykoside und Cucurbitacine, besitzen Absorptionsmaxima im UV-Bereich und können somit leicht bei höheren Wellenlängen (254 nm) detektiert werden. Die Mehrheit der Saponine besitzen keine Chromophore, die für eine UV-Detektion notwendig sind, und die Auftrennung ihrer Aglykone und Glykoside kann nur bei niedrigen UV - Wellenlängen bei 200 bis 210 nm durchgeführt werden. Die Detektion bei niedrigeren Wellenlängen limitiert allerdings die Auswahl der Lösungsmittel, die für die Trennung verwendet werden können. Da Acetonitril eine geringere Absorption bei niedrigen Wellenlängen besitzt als Methanol werden häufig Acetonitril-Wasser-Gradientensysteme für eine Analyse von Saponinen herangezogen.

Um zusätzliche Information zur Charakterisierung von Saponinen zu erhalten kann man weitere Detektionssysteme wie ELSD (electron light scattering detector) oder LC/MS einsetzen.

4.2.2.4. Methoden für die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des Saponinextraktes

Die Hauptproblematik in der Reinigungsprozedur liegt in den komplexen Mischungen, in denen die Verbindungen in der Pflanze vorkommen. Hohe Polarität, relative Instabilität der Verbindungen und der oft geringe chemische Unterschied zu anderen hochmolekularen Verbindungen bedingen einen langwierigen und aufwendigen Prozess, Saponine rein und unverseht darzustellen.

Die hergestellten Saponinextrakte der Quinoa enthalten je nach Extraktionsverfahren unterschiedliche Substanzen, die wasserlöslich oder wasserunlöslich sein können. Diese Extraktverunreinigungen stammen aus der Schale der Quinoa (siehe Tabelle 4.2- 2). Neben den Hauptkomponenten Stärke, Proteine, Öle und Mineralstoffe können durch eine alkoholische Extraktion auch freie Fettsäuren (α -Linolensäure, α -Linolsäure und Ölsäure), Oligosaccharide, Tannine, Squalen (ein Zwischenprodukt der Cholesterinsynthese) u.v.m. mitextrahiert werden. Diese Substanzen beeinträchtigen die Saponinausbeute, die Qualität der Saponinextrakte und die Haltbarkeit von Extraktlösungen und -suspensionen.

Inhaltsstoffe	[%]
Stärke	32,1
Proteine	23,6
Fasern	22,3
Fette/Öle	8,8
Saponin	7,4
Asche	5,8

Tabelle 4.2- 2: Prozentuelle Zusammensetzung der Quinoaschalen

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Extrakte wurde die Firma B.I.S. Analytics, Linz Austria beauftragt.

4.2.2.5. Methoden für die Charakterisierung der Eigenschaften der Saponine

Die Saponine besitzen Tensid- und Emulgatoraktivität. Für die Ermittlung dieser Eigenschaften stehen eine Reihe von physikalisch-chemischen, kolloidchemischen, elektrokinetischen und tensiometrischen Untersuchungsmethoden zur Verfügung. In der vorliegenden Arbeit wurden für die Charakterisierung der Saponine folgende Parameter herangezogen:

- Quantitative Oberflächenladungsmenge (Q vs. pH)
- Zetapotential (ζ vs. pH)
- HLB Wert
- Emulgierkapazität (EC)
- Schäumverhalten
- Oberflächenspannung (σ)
- Kritische Mizellbildungskonzentration (CMC)
- Emulsionsstabilität
- Partikelgrößenverteilung

Bestimmung der quantitativen Oberflächenladungsmenge

Die Bestimmung erfolgte mit der Methode der Streaming Current Titration im Gerät PCD 02 der Fa. Müttek. Mit dem Partikelladungsdetektor (PCD) wurde das Strömungspotential von Polyelektrolyt- und Tensidlösungen gemessen. Die quantitative Ladungsmenge der Probe wurde durch Titration mit einem entgegengesetzt geladenen Standard-Polyelektrolyt ermittelt. Als kationisches Tensid wurde eine N-Cetylpyridiniumchlorid-Lösung (N-CPC) verwendet, als anionisches Tensid diente eine Polyethensulfonsaure Natriumsalz-Lösung (PES). Beim Ladungsnullpunkt (=0 mV) wurden alle Ladungen der Probe mit dem Standardpolyelektrolyten (PE) kompensiert. Die verbrauchte Menge des Standard-Polyelektrolyten stellte somit ein Maß für die Ladungsmenge Q dar.

Berechnung der Oberflächenladungsmenge

Die Ladungsmenge ist definiert als das Verhältnis des Volumens der Standardpolyelektrolytlösung das verbraucht wird, um 1 g Substanz zu entladen. Durch Multiplikation mit der Faradaykonstante werden absolute Ladungsmengen in Coulomb/g erhalten.

$$Q = \frac{V_{PE} \cdot c \cdot F}{V_p}$$

Q	Ladungsmenge
V_{PE}	Verbrauch an Standard-Poylelektrolytlösung
V_p	Probeneinwaage
c	Konzentration des Elektrolyten
F	Faradaykonstante

Bestimmung des Zetapotentials

Das Zetapotential ist definiert als das Potential zwischen der Scherebene und einem Punkt in unendlicher Entfernung vom Teilchen im Dispersionsmedium. Je größer der Betrag des Zetapotentials, desto größer ist die elektrostatische Abstoßung zwischen den dispergierten Teilchen, und desto stabiler ist folglich das System. Wie aus der Technologie der Fettemulsionen bekannt ist, können Systeme mit einem Zetapotential von betragsmäßig >30 mV als stabil bezeichnet werden. Durch zusätzliche sterische Stabilisierung kann jedoch auch bei geringeren Werten Aggregation bzw. Koaleszenz verhindert werden.

Das Zetapotential ζ [mV] wurde mittels dem Meßgerät Zeta-PALS der Fa. Brookhaven Instruments bestimmt. PALS (Phase Analysis Light Scattering) ist ein Verfahren zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Partikeln im elektrischen Feld. Hervorgerufen durch den Doppler-Effekt ist die Frequenz des gestreuten Lichtes verschieden von der Frequenz des ursprünglichen Lichtes. Aus der Größe der Frequenzverschiebung, dem Streulichtwinkel und der Wellenlänge ergibt sich die Wanderungsgeschwindigkeit v der Teilchen. Aus dem Quotienten der Wanderungsgeschwindigkeit v [$\mu\text{m/s}$] und der elektrischen Feldstärke E [V/cm] resultiert die elektrokinetische Mobilität EM

$$EM = \frac{v}{E}$$

EM	elektrokinetische Mobilität
v	Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen
E	Feldstärke

Die Bestimmung des Zetapotentials ζ [mV] erfolgte über die Helmholtz-Smoluchowski Beziehung

$$\zeta = EM \frac{4\pi\eta}{\varepsilon}$$

ζ	Zetapotential
EM	elektrokinetische Mobilität
η	Viskosität des Dispersionsmediums
ε	Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmediums

Bestimmung des HLB-Wertes

Die Emulgatoren sind amphiphile Moleküle, die einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil enthalten. Die Bestimmung des HLB-Wertes erfolgte nach der Methode von Griffin (hydrophil-lipophil-balance). Jedes Emulgatormolekül weist eine unterschiedlich stark ausgeprägte Löslichkeit in Wasser oder Öl auf. Griffin entwickelte ein System, die Tendenz

eines Emulgators zu beschreiben. Das Verhältnis von hydrophilen und lipophilen Gruppen in einem Emulgatormolekül, die Balance zwischen den beiden Kräften, wird in einer Zahl zwischen 0 und 20 ausgedrückt. HLB-Werte zwischen 0 und 9 kennzeichnen öllösliche, hydrophobe Emulgatoren, die für die Stabilisierung von W/O Emulsionen geeignet sind. Bei einem HLB Wert von 10 besitzt der Emulgator ein ausgewogenes Verhältnis an hydrophilen und hydrophoben Resten (= Gleichgewicht). HLB-Werte zwischen 11 und 20 zeigen Emulgatoren mit wasserlöslichen, hydrophilen Eigenschaften, die für die Stabilisierung von O/W Emulsionen geeignet sind.

Je nach HLB-Wert ergibt sich für einen Emulgator ein idealer Einsatzbereich. Tabelle 4.2- 3 zeigt eine Auflistung der Einteilung von oberflächenaktiven Substanzen nach dem HLB-Wert bezüglich ihrer Anwendung.

HLB-Bereich	Einteilung bezüglich Anwendung	Einteilung nach Griffin
4-6	W/O Emulgator	öllösliche, hydrophobe Emulgatoren
7-9	Netzmittel	
10	-	hydrophiles-hydrophobes Gleichgewicht
8-18	O/W Emulgator	wasserlösliche, hydrophile Emulgatoren
13-15	Detergens	
15-18	Lösungsvermittler	

Tabelle 4.2- 3: Einteilung nach dem HLB-Wert bezüglich der Anwendung [Griffin]

Für einen Emulgator mit dem Molgewicht M , mit einem hydrophilen Molekülteil M_H gilt im Idealfall die u.a. Gleichung. Der HLB-Wert gibt an, welcher auf das Molgewicht bezogene Teil des Emulgators im Idealfall in die wässrige Phase eintaucht.

$$HLB = 20 \frac{M_H}{M}$$

HLB hydrophil-lipophil-balance

M_H Molgewicht des hydrophilen Anteils

M Molgewicht Emulgator

Der HLB-Wert einer Mischung von Emulgatoren (HLB_{Mi}) setzt sich additiv aus den Anteilen der Einzelkomponenten zusammen (g_i = Massenanteile der Komponenten).

$$HLB_{Mi} = g_1 HLB_1 + g_2 HLB_2 + \dots$$

HLB_{Mi} HLB der Emulgatormischung

g Massenanteile der Komponente

HLB-Werte können aber nicht nur einem Emulgator, sondern auch der zu emulgierenden Substanz zugeordnet werden. Für die Herstellung stabiler Emulsionen gilt: Der HLB-Wert der zu emulgierenden Substanz und der des Emulgators oder der Emulgatormischung soll ungefähr gleich sein.

Zur experimentellen Bestimmung des HLB-Wertes nach Griffin werden zwei Emulgatoren mit bekannten, möglichst unterschiedlichen HLB-Werten in verschiedenen Mischungsverhältnissen zusammengegeben. Als Emulgatoren werden Polysorbate herangezogen, da an diesen das HLB-System entwickelt wurde. Man erhält eine Reihe von Mischemulgatoren mit ansteigenden HLB-Werten. Mit diesen Mischemulgatoren werden mit

der zu emulgierenden Substanz Emulsionen hergestellt. Es wird die stabilste Emulsion ermittelt. Der HLB-Wert, der für diese Emulsionen eingesetzten Emulgatormischungen gibt den erforderlichen HLB-Wert der zu emulgierenden Substanz an.

Ist der HLB-Wert der zu emulgierenden Substanz bekannt, so kann der HLB-Wert eines unbekanntes Tensids ermittelt werden, indem Emulgierexperimente mit Gemischen unterschiedlichen Verhältnisses eines bekannten und des unbekanntes Tensids durchgeführt werden.

Bestimmung der Emulgierkapazität

Die Emulgierkapazität ist definiert als die größtmögliche Menge an Öl, die als eine O/W Emulsion in eine Emulgatorlösung dispergiert werden kann, ohne dass die Emulsion bricht oder in eine W/O Emulsion konvertiert. Die Emulgierkapazität ist ein Richtwert, der die Ermittlung der Effizienz verschiedener Emulgatoren unter konstanten experimentellen Bedingungen ermöglicht. Für die Bestimmung der Emulgierkapazität wurde als Detektionsmethodik die Leitfähigkeitsmessung herangezogen. Zu einer stark gerührten Emulgatorlösung wurde das Öl mit einer konstanten Geschwindigkeit bis zu dem Endpunkt titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Emulsion bricht oder konvertiert und wird konduktometrisch ermittelt. Je grösser die aufgenommene Ölmenge, desto höher ist die Emulgierkapazität des Emulgators. Das Ergebnis wurde in [ml Öl/50g 0,5 %-iger Lösung] angegeben.

Messparameter

Temperatur	25 °C
Magnetrührstäbchen	25 * 5 cm
Drehzahl	800 min ⁻¹
Titratoren	Titrimo 702 SM, 50 ml Burette, Fa. Methrom
Zutropfgeschwindigkeit	2,43 ml/min
Konduktometer	Mettler Toledo Sevenmulti, Sonde Inlab 730

Bestimmung des Schäumverhaltens

Zur Bestimmung des Schäumverhaltens wurde die Methode des Aufschäumens einer Tensidlösung mit einem Ultra-Turrax-Dispergiergerät (Typ T 25 basic, Janke & Kunkel KG, IKA Werke) bei 21.500 min⁻¹ für 20 Sekunden gewählt. Die Messung der Schaum- und der Flüssigkeitshöhe erfolgte durch ein FTS Foam Test System der Firma Anton Paar in Kombination mit einer entsprechenden Software, welches zur Charakterisierung von Bierschaum entwickelt wurde. Das Messprinzip beruht auf der optischen Abtastung der Schaum- und Flüssigkeitshöhe durch Infrarotlichtschranken.

Als Messgefäß diente der FTS-Messbecher mit Stopfen. In diesen wurden 100 g Tensidlösung (Tensidgehalt in Nähe der CMC-Konzentration) eingewogen, auf 25 °C im Wasserbad temperiert und der Dispergierstab des Ultra-Turrax zentriert, 1 cm über dem Gefäßboden positioniert.

Die Schaum- und Flüssigkeitshöhe wurden über einen Zeitraum von 20 Minuten erfasst.

Das Schäumverhalten wurde nach den Kriterien

- Schäumbildungsvermögen (SBV): zeigt an, wie viel Schaum aus einer bestimmten Menge Emulgatorlösung erzeugt werden kann;

$$SBV = \frac{h_{total}}{FL_{Ende}}$$

h_{total} Gesamthöhe [mm]

FL_{Ende} Flüssigkeitshöhe am Ende der Messung [mm]

- Schaumstabilität: relative Änderung der Schaumhöhe zwischen 300 s Messzeit und 1200 s Messzeit

beurteilt.

Bestimmung der Oberflächenspannung

Zwischen den Molekülen innerhalb einer Flüssigkeit und denen eines nicht in der Flüssigkeit löslichen flüssigen oder gasförmigen Stoffes finden Wechselwirkungen statt, die zu der Ausbildung einer Grenzfläche führen. Um diese Grenz- oder Oberfläche zu verformen, muss Energie aufgewendet werden. Die zur Verformung einer gegebenen Fläche zu verrichtende Arbeit wird als Grenz- oder Oberflächenspannung bezeichnet.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte mit dem Tensiometer K12 der Firma Krüss nach der Wilhelmy-Plattenmethode. Das Tensiometer ermittelt die Oberflächen- oder Grenzflächenspannung mit Hilfe einer an einer Präzisionswaage hängenden optimal benetzbaren Platinplatte. Die zu vermessende Flüssigkeit wurde mit dem Messkörper in Kontakt gebracht. Sobald die Platte die Fläche berührt, wirkt eine Kraft auf die Waage. Aus der gemessenen Kraft wurde die Spannung der Grenz- oder Oberfläche nach folgender Gleichung berechnet.

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta}$$

σ Grenz- Oberflächenspannung

F auf die Waage wirkende Kraft

L benetzte Länge

θ Kontaktwinkel

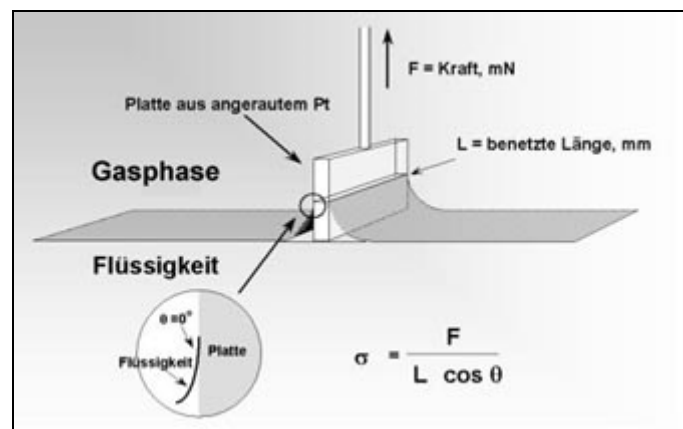


Abbildung 4.2- 8: Schematische Darstellung der Plattenmethode

Bestimmung der Kritischen Mizellbildungskonzentration

Ein wichtiger Parameter für die Charakterisierung von Tensiden ist die Kritische Mizellbildungskonzentration (Critical Micelle Formation Concentration; cmc). Tenside bestehen aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil. Wird ein Tensid in Wasser gegeben, dann reichert sich das Tensidmolekül zunächst an der Grenzoberfläche an. Der hydrophobe Teil ragt aus der Oberfläche heraus. Ist die Grenzfläche mit Tensidmolekülen gesättigt, beginnen die Moleküle im Inneren der Flüssigkeit Agglomerate zu bilden, die als „Mizellen“ bezeichnet werden. Die Tensidkonzentration, bei der diese Mizellbildung einsetzt, bezeichnet man als Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc). Bei Erreichen der cmc, bei der die Oberfläche mit Tensidmolekülen gesättigt ist, hat eine weitere Konzentrationserhöhung keinen nennenswerten Einfluss mehr auf die Oberflächenspannung.

Mizellen sind von kugel- oder ellipsenförmiger Struktur. An der Außenseite der Mizellen befinden sich die hydrophilen Reste der Tensidmoleküle, während die hydrophoben Reste nach innen ragen. Die Waschwirkung von Tensiden beruht darauf, dass hydrophobe Substanzen wie Fette oder Öle in die Mizellen eingelagert werden können.

Für die Bestimmung der Mizellbildungskonzentration wurde zunächst das reine Lösungsmittel vorgelegt und dann die Konzentration des Tensids schrittweise erhöht. Es wurde die Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration gemessen. Tenside zeigen einen spezifischen Kurvenverlauf. Zunächst reichern sich die Tensidmoleküle zunehmend an der Wasseroberfläche an. Dabei sinkt die Oberflächenspannung linear mit dem Logarithmus der Tensidkonzentration. Nach Erreichen der cmc bleibt die Oberflächenspannung mit zunehmender Tensidkonzentration konstant. Die cmc ergibt sich dabei aus dem Schnittpunkt der Geraden für den linear konzentrationsabhängigen Bereich und für den konzentrationsunabhängigen Bereich.

Die Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) wurde mit Hilfe des CMC-Add-Ins der LabDesk-Software der Fa. Krüss bestimmt. Die Konzentrationsreihe wurde automatisch mit einem computergesteuerten Dosimaten erstellt. Die Messung und deren Auswertung erfolgte automatisch.

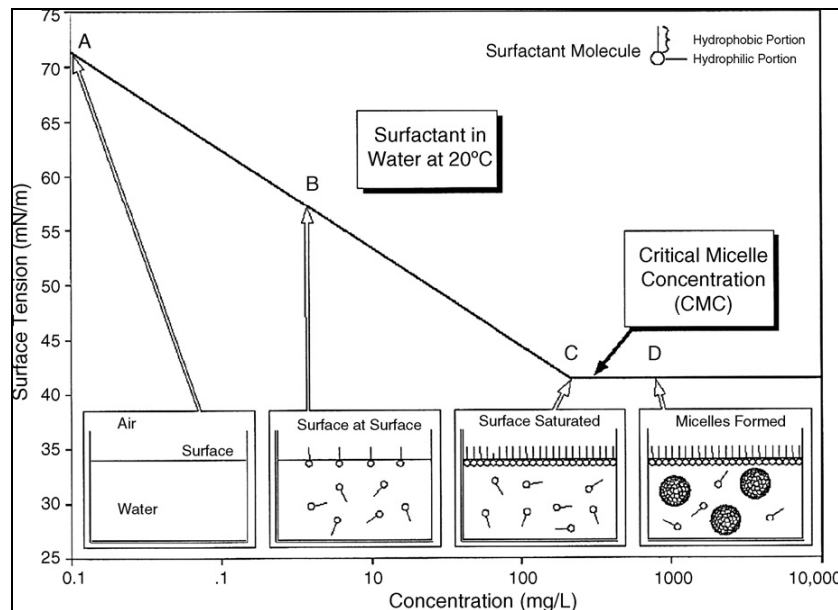


Abbildung 4.2- 9: Bestimmung der Kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc)

Herstellung von Emulsionen für die Stabilitätsbestimmung

Es wurden 100 g Emulsion hergestellt. Dazu wurden 0,1 g Emulgator in ein Becherglas eingewogen und mit destilliertem Wasser auf 95 g aufgefüllt und gerührt. Zu der Emulgatorlösung wurden bei Raumtemperatur 5,0 g Sonnenblumenöl zugegeben. Mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator (Typ T 25 basic, Janke & Kunkel KG, IKA Werke) wurden die Wasser- und Ölphasen 15 Minuten bei einer Drehzahl von 21.500 min^{-1} und bei einer Temperatur von $20 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$ im Wasserbad emulgiert.

Bestimmung der Emulsionsstabilität

Die Emulsionsstabilität wurde mittels einer Zentrifugationsmethode im Zentrifugalfeld mit der Lumifuge 114 der Fa. LUM ermittelt.

Die wichtigsten Destabilisierungsprozesse einer Emulsion sind das Aufrahmen, Flokkulation, Koaleszenz und die Phasentrennung. Die Stabilität einer Emulsion wird bestimmt durch die zugesetzten Additiven, aktiven Ingredienzien und der Auswahl des Emulgators oder der Kombination von Emulgatoren. Der Emulsionstyp und die rheologischen Eigenschaften der Emulsion kennzeichnen die Stabilität der Emulsion, die eine Vielzahl von unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften aufweist. Für die Betrachtung von langsamen Destabilisierungsprozessen kann die Analysenzentrifuge genutzt werden, die durch Anwenden von Zentrifugalkräften die Phasentrennung einer Emulsion hervorruft und die die getrennten Phasen analysiert.

Die LUMiFuge 114 ist eine Analysenzentrifuge und dient der Bestimmung des Entmischungsverhaltens konzentrierter Suspensionen. Mittels orts- und zeitaufgelöster Transmissionsmessungen werden die Veränderungen bei der Entmischung in Suspensionen festgehalten. Während des gesamten Messvorganges wird die ganze Probe mit NIR-Licht durchstrahlt und ruft so in den unterschiedlichen Bereichen der Suspension eine Transmissionsänderung hervor. Die ortsabhängige Transmission wird mittels einer CCD-

Zeile gemessen und die zeitabhängige Transmission durch Momentaufnahmen mit $t < 20 \mu\text{s}$ realisiert. Das Ergebnis ist ein Transmissionsprofil, welches über den Messradius aufgezeichnet wird.

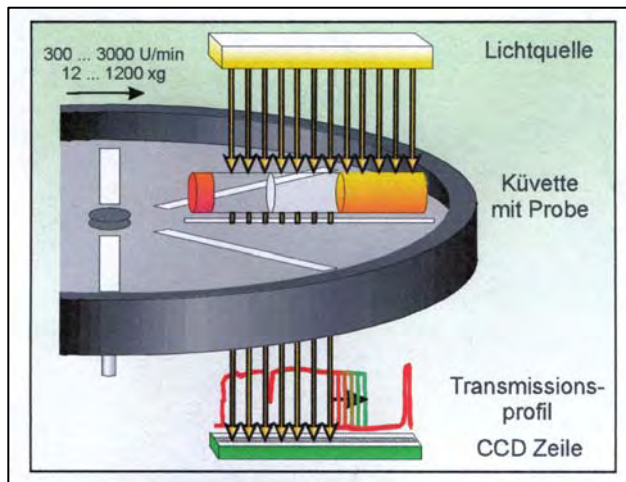


Abbildung 4.2- 10: Messanordnung der LUMiFuge

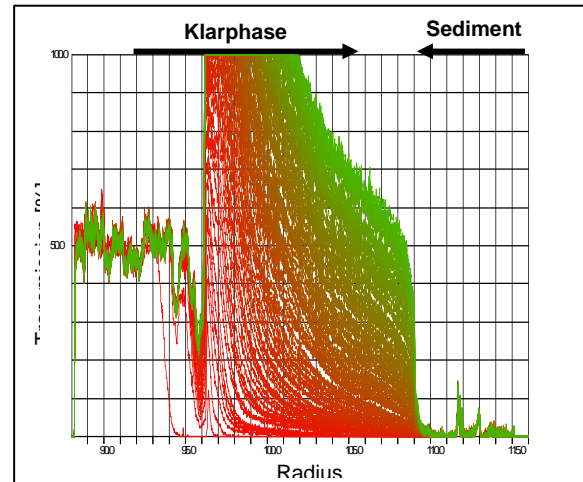


Abbildung 4.2- 11: Transmissionsprofile

Gewählte Einstellungen des Zentrifugalanalysesystems

Messzeit	1200 s
Rotordrehzahl	1000 min^{-1} ($60 \times g$); 2000 min^{-1} ($120 \times g$)
Lichtquelle	NIR-LED
Küvette	Durchmesser = 11,5 mm
Probenvolumina	2 ml

Als Auswertesoftware wurde das Programm Sepview 3.3 herangezogen. Während der Messung wurden die Transmissionsprofile grafisch dargestellt und zeigten die Intensität des transmittierten Lichtes als Funktion der radialen Koordinate. Die Auswertung erfolgte nach dem Integrationsmodus.

Integration

Es wurde die Fläche unter den Transmissionsprofilen in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Der Anstieg des Integrals der Transmissionskurven ($T(x,t)$ zwischen den gewählten Grenzen bezogen auf die Transmission ohne Küvetten in $[\%/1000\text{s}]$ wurde dargestellt. Der Anstieg ist umgekehrt proportional der Emulsionsstabilität.

Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte im Gerät BI-90Plus der Fa. Brookhaven. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) an quasielastisch gestreutem Licht (QELS). Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Methode zur Bestimmung der Größe von Partikeln in Lösungen. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass die Geschwindigkeit der Brown'schen Molekularbewegung ein Maß für die Teilchengröße ist, sofern Viskosität und Temperatur des Lösungsmittels bekannt sind. Die Methode basiert auf der Korrelation der Intensitätsfluktuation von gestreutem Laserlicht.

Die Brown'sche Molekularbewegung kleiner suspendierter Partikeln führt zu Fluktuationen der Streuintensität über die Zeit. Das Fluktuationssignal wird verarbeitet und die Autokorrelation daraus gebildet $C(t)$, wobei t die Delay Zeit ist. Die Dämpfungszeit der Fluktuationen steht in direktem Zusammenhang mit den Diffusionskonstanten und dadurch auch mit der Größe der Partikeln.

Die Bestimmung der Partikelgröße besteht somit aus:

- Messung der Autokorrelationsfunktion $C(t)$
- Fitten der gemessenen Funktion um Γ zu bestimmen
- Berechnung des Diffusionskoeffizienten D bei gegebenem Brechungsindex n , Streuwinkel θ und Wellenlänge λ_0 des Laserlichtes
- Berechnung des Durchmessers d bei gegebener Temperatur T und Viskosität η

4.2.2.6. Rheologische Methoden

Bestimmte tensidische Eigenschaften wie beispielsweise das Schäumverhalten sind von dem rheologischen Verhalten der Lösung anhängig. Für die Ermittlung der Schaumaktivität der neu entwickelten Tensidsysteme wurde der Parameter Viskosität als die wesentliche Einflussgröße untersucht.

Bestimmung der Viskosität

Die Viskosität wurde mit einem Automatischen Microviskosimeter (AMV) der Fa Anton Paar bestimmt. Das AMV misst die Rollzeit einer Kugel in transparenten und opaken Flüssigkeiten nach dem Prinzip des Höppler-Kugelfallviskosimeters. Als Ergebnis erhält man einen Messwert als relative, kinematische oder dynamische Viskosität.

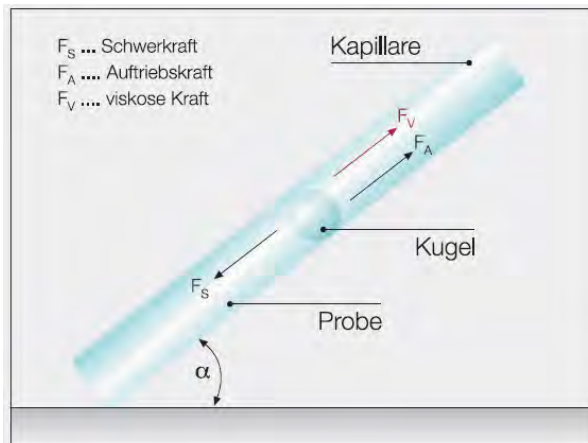


Abbildung 4.2- 12: AMV-Mess-System

Das Messprinzip beruht auf dem Stoke'schen Gesetz. Die Viskosität einer Flüssigkeit wird durch die Messung der Rollzeit bestimmt, die eine Kugel unter Einfluss der Schwerkraft in einem geneigten zylindrischen Rohr für eine bestimmte Strecke benötigt. Die Zeitmessung erfolgt durch zwei induktive Sensoren. Jede einzelne Laufzeit kann bei bekannter Dichte als dynamische Viskosität (mPa.s) und kinematische Viskosität (mm²/s) dargestellt werden. Als Messsystem (MS) wird eine bestimmte Kapillar/Kugel-Kombination bezeichnet. Mit vier verschiedenen Messsystemen wird der gesamte Messbereich (0,3-20000 mPa.s) abgedeckt.

Für die Bestimmung der Viskosität von Saponinextrakten und Tensid/Cotensid-Lösungen wurde ein Messsystem mit einer Kapillare von 0.9 mm Durchmesser und einer Kugel von 0,794 mm verwendet. Gemessen wurde im Winkelbereich zwischen 80° und 30°.

4.2.3. Stand der Technik und Innovationsgehalt des Projektes

Im Pflanzenbereich sind Saponine weit verbreitet. Verglichen mit anderen sekundären Pflanzeninhaltsstoffen ist der Konzentrationsbereich der Saponine mit 0,1 – 30% sehr hoch. Neben bekannten saponinhaltenen Pflanzen wie Waschnussbaum, Süßholz, Seifenrindenbaum und Quinoa enthalten auch viele heimische Pflanzen Gemüsearten wie Rosskastanie, Veilchen, Stiefmütterchen, Efeu aber auch Bohnen, Spargel, Kartoffeln, Spinat usw. Saponine.

Auf der Suche nach umweltfreundlichen Ersatzstoffen für Emulgatoren und Tenside erlangen Saponine aus Pflanzen in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung. Saponine haben aufgrund ihres chemischen Aufbaues einen lipophilen und einen hydrophilen Teil und können somit Fette emulgieren. Bereits viel früher, bevor es chemisch hergestellte Waschmittel gab, wurden wässrige Auszüge von saponinreiche Pflanzen wie z.B. Seifenkraut für Waschzwecke verwendet. In letzter Zeit findet man die Schalen der Nuss des Waschnussbaumes bzw. Produkte daraus immer häufiger als alternatives Waschmittel in den Regalen.

Saponine haben neben ihrer grenzflächenaktiven Wirkung auch therapeutische Relevanz. Saponine können eine expektorierend-sekretolytische und entzündungshemmende Wirkung aufweisen und werden aus diesem Grund in einer Vielzahl an pharmazeutischen Präparaten eingesetzt.

Die Gewinnung und Nutzung der Saponine aus der Schale des Quinoa-Korns, welche als Abfallprodukt bei der Schälung des Korns anfällt, ist im europäischen Raum ein gänzlich neuer Ansatz der Reststoffverwertung.

Die in den Körperpflege- und Kosmetikprodukten eingesetzten natürlichen Tenside und Emulgatoren werden aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen. Die Herstellung basiert dennoch auf chemischer Reaktion. Neben der pflanzlichen Herkunft besitzen die Saponine eine ökologische Verträglichkeit und ein umwelt- und ressourcenschonendes Herstellungsverfahren. Der Rohstoff erfüllt die strengen EU-Kosmetikrichtlinien und ist für den Einsatz vor allem in der kontrollierten Körperpflegeindustrie prädestiniert.

4.2.4. Projektergebnisse

4.2.4.1. Gewinnung der Saponine

Wie bereits in 4.2.1 erwähnt, enthält das Quinoa Korn abhängig von der Sorte zw. 0,01 – 4,65% Saponine. Die Saponine sind jedoch im Korn nicht gleichmäßig verteilt, sondern kommen in konzentrierter Form in den Schalen der Quinoa vor. Laut Literatur befinden sich 86% der gesamten, im Quinoa Korn vorhandenen Saponine in der Schale. Aus diesem Grund wird nur die Schale, ein Abfallprodukt der Korngewinnung, als Rohstoff für die Extraktion verwendet.

In der Schale befinden sich neben den Saponinen noch Proteine (4%); Fett (5%); Zucker (7%), lösliche (4%) und unlösliche (21%) Fasern sowie Asche (24%). Die Prozentangaben beziehen sich auf die jeweilige Gesamtmenge im Korn.

Aufgrund ihrer Struktur, die Saponine der Quinoa liegen in glycosidischer Form vor, sind die Saponine sehr gut wasser- bzw. alkohollöslich. Die Extraktion der Saponine aus den Quinoa Schalen sollte jedoch so schonend wie möglich durchgeführt werden, um eine Hydrolyse der Saponine (enzymatisch, thermisch) zu verhindern.

Für die Entwicklung der Extraktionsmethode wurden hauptsächlich Wasser bzw. Ethanol und Mischungen aus den beiden genannten Lösungsmitteln verwendet. Ethanol wurde gegenüber Methanol bevorzugt verwendet, da Ethanol nicht toxisch ist, und somit keinen negativen Einfluss auf das Endprodukt hat.

Zusätzlich wurde ein Extraktionsversuch mit Ethylactat, einem innovativen Lösungsmittel das aus Milchsäure und Ethanol hergestellt wird, im Labormaßstab durchgeführt, der jedoch ohne Erfolg blieb. Weiters wurden in einigen Versuchen eine vorgeschaltete Entfettung der Quinoa-Schalen mit Petrolether sowie n-Hexan ausgetestet.

Da die gewonnenen Extrakte neben den gewünschten Saponinen auch andere, unerwünschte Bestandteile (Fett, Proteine, Mineralstoffe) enthalten, wurden verschiedene Aufreinigungsschritte ausgetestet. Neben der Membranfiltration, die als Hauptmethode zur Aufreinigung genutzt wurde, wurden Methoden wie Fällung, SPE (solid phase extraktion) und Butanolextraktion ausgetestet.

Die aufgereinigten und aufkonzentrierten Saponinextrakte wurden mittels Gefriertrocknung zu einem Pulver endverarbeitet.

Rohstoffbeschaffenheit

Für die Entwicklung der Extraktionsmethode wurden Quinoa-Schalen, gekauft bei der Fa. Life – Power verwendet, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Schalen aus eigenem Anbau verfügbar waren.

Die Quinoa Schalen, die einen getreideartigen Geruch aufweisen, enthalten neben sehr kleinen Schalenfragmenten (Schalenabrieb) auch einen geringen Anteil an ganzen Körnern sowie Ganzkornausschuß (siehe Abbildung 4.2-13). Zur Feststellung der Korngrößenverteilung, die wichtig für das Extraktionsergebnis ist, wurde eine Siebturbestimmung durchgeführt die folgendes Ergebnis brachte:



Abbildung 4.2- 13: Quinoa Schalen der Fa. Life-Power

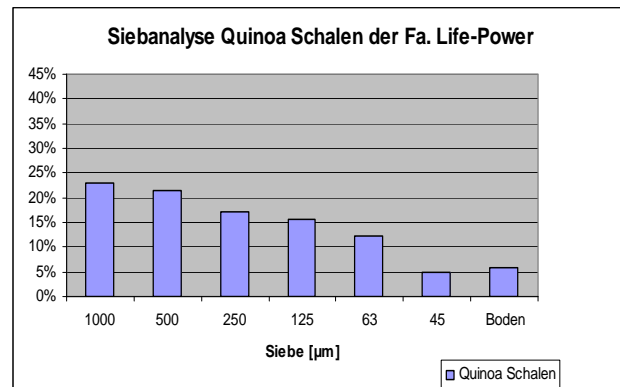


Abbildung 4.2- 14: Siebturmbestimmung der Quinoa Schalen der Fa. Life-Power

Die Quinoa Schalen wurden ohne weitere Vorbehandlung für die Extraktionsversuche im Labor- und Technikumsmaßstab verwendet.

Extraktion im Labormaßstab

Im Rahmen der Diplomarbeit „Technische Gewinnung von Saponinen aus *Chenopodium quinoa* Willd. – Flüssig-Extraktion und prozessbegleitende Analytik“ wurden bereits eine Vielzahl an Extraktionen im Labormaßstab mit unterschiedlichen Parametern (Lösungsmittel, Temperatur, Extraktionszeit), in Anlehnung an unterschiedliche Literaturangaben durchgeführt.

Die ersten Extraktionen wurden im Erlenmeyerkolben unter Rühren auf der Heizplatte mit Wasser und 50%igem Ethanol/Wasser Gemisch als Lösungsmittel durchgeführt. Dieses Verfahren der Saponingewinnung erwies sich als sehr zeitintensiv, da der Feststoff mittels Zentrifugation aus dem Extrakt entfernt und anschließend mehrmals mit frischem Lösungsmittel gewaschen werden musste. Diese Form der Extraktion ist außerdem schwer automatisierbar und somit für den Produktionsmaßstab ungeeignet.

Zur Automatisierung und Beschleunigung wurden alle weiteren Extraktionsversuche mit der zur Verfügung stehenden ASE-Extraktionsanlage (siehe Abbildung 4.2-3) durchgeführt. Vorteil dieser Extraktionsanlage gegenüber der Extraktion im Erlenmeyerkolben ist einerseits die einfache Programmierung und Überwachung der Extraktionsparameter (Temperatur, Zeit) und andererseits die Filtrationswirkung der eingebauten Fritten mit einer Maschenweite von 10µm.

Für die Extraktionsversuche mit der ASE-Extraktionsanlage wurden folgende Parameter ausgetestet:

- Lösungsmittel: Wasser, 50%iges Ethanol/Wasser Gemisch sowie Ethylacetat
- Temperatur: 40 – 50°C
- Zyklusanzahl: 5 (bei jedem Zyklus wird die Zelle mit frischem Lösungsmittel beladen)
- Zellengröße: 10ml und 100ml Zelle
- Droge/Extrakt Verhältnis: 1:7 – 1:9

Die jeweils verwendete Zelle wurde mit dem Quinoa Schalen Abrieb befüllt und in der ASE-Extraktionsanlage mit dem ausgewählten Lösungsmittel unter N₂-Atmosphäre bei 100bar Druck extrahiert. Durch den hohen Druck kam es vor allem bei der Extraktion mit Wasser zu einem Zusammenpacken des Materials und zu einer Verstopfung der Fritten. Dadurch kam es zu einem Lösungsmittelaustritt aus der Anlage und somit zu einem Abbruch des Extraktionsvorganges. Dieses Problem konnte durch Mischen der feinen Quinoa Schalen mit einem Inertmaterial (Diadomeenerde oder Seesand) behoben werden.

Als technisch bestmögliche Extraktionsmethode hat sich die Extraktion mit 50%igem Ethanol/Wasser Gemisch bei einer Temperatur von 45 – 50°C herauskristallisiert. Diese Methode der Saponingewinnung aus den Schalen der Quinoa wird auch in der Literatur beschrieben. Die Extraktion mit reinem Wasser verursachte aufgrund der starken Quellung des Rohstoffes große Probleme durch ständiges Verstopfen der Fritten. Außerdem werden möglicherweise weniger polare, monodesmoide Saponine in geringerem Ausmaß gelöst.

Extraktion im Technikumsmaßstab

Der Extraktionsversuch im Technikumsmaßstab wurde mit der Dig-Maz 10V Extraktionsanlage in Anlehnung an die Ergebnisse der Laborversuche durchgeführt. Als Rohstoff wurden ebenso wie bei den Extraktionen im Labormaßstab Quinoa Schalen der Fa. Life-Power verwendet.

Folgende Extraktionsparameter wurden in Anlehnung an die Extraktionsversuche im Labormaßstab gewählt:

Extraktionsparameter für den Technikumsmaßstab:

Rohstoffeinwaage	ca. 2,5kg
Lösungsmittel	50% Ethanol
Lösungsmittelmenge	15kg (Extraktion 1) + 5kg (Extraktion 2)
Droge/Extrakt Verhältnis	1:7 – 1:8
Extraktionszeit 1	1h 30min
Extraktionszeit 2 (Extraktion mit frischem Lösungsmittel)	30min
Extraktionstemperatur soll	40°C

Der Extraktionsbehälter der Dig-Maz ist ebenso wie die Zellen der ASE-Extraktionsanlage unten und oben mit einem Sieb begrenzt. Für die Technikumsversuche standen Siebe mit einer Maschenweite von 0,3mm und 0,1mm zur Verfügung.

Für erste Extraktionsversuche mit der Technikumsanlage wurden die feineren Siebe gewählt, um auch den Großteil der sehr feinen Partikel zurückhalten zu können. Vor allem bei der Extraktion mit Wasser kam es zu Verstopfungen der Siebe und somit zu einem Druckanstieg im Extraktionsbehälter und zu einem Abbruch der Extraktion. Außerdem verursachte die starke Quellung der Quinoa Schalen sowie die enorme Schaumbildung bei der Extraktion mit

Wasser als Lösungsmittel Probleme bei der Extraktion (siehe Abbildungen 4.2-15 und 4.2-16). Für alle weiteren Versuche wurden die Siebe mit der Maschenweite von 0,3mm verwendet. Im Gegensatz zur Annahme, dass bei der Extraktion mit dieser Maschenweite sehr viel Material durch die Siebe durchgeht, waren die Extrakte am Ende der Extraktion sehr sauber. Das feine Extraktionsgut bildete eine Art Schichtenfilter, der den Extrakt während der Extraktion reinigte.



Abbildung 4.2- 15: Quellung der Quinoa Schalen (JR) **Abbildung 4.2- 16:** starke Schaumbildung (JR)

Für die Extraktionen im Technikumsmaßstab wurden ca. 2,5kg Quinoa-Schalen in den Extraktor, der unten und oben mit einem Siebboden begrenzt ist, gefüllt. 15kg Lösungsmittel wurden im Lösungsmittelbehälter vorgelegt und auf die eingestellte Extraktionstemperatur gebracht. Das vor Start der Extraktion erstellte Programm mit den gewählten Parametern wurde gestartet.

Im ersten Schritt wurde der Rohstoff mit dem Lösungsmittel im Gleich- und Gegenstrom für 1,5h extrahiert. Dabei wurde das, sich im Zuge der Extraktion bereits beladene Lösungsmittel im Kreislauf geführt (großer Kreislauf).

Im zweiten Schritt wurde das bereits beladene Lösungsmittel aus dem Extraktor entfernt und durch 5kg frisches Lösungsmittel ersetzt. Das frische Lösungsmittel wurde im kleinen Kreislauf (nur durch den Extraktor) geführt, um die Ausbeute zu erhöhen. Der Extraktionsverlauf wurde analytisch durch Trockensubstanzmessungen (3-fach Bestimmung) begleitet.

Probenahme	Mittelwert [%]
Nach 15min	0,50
Nach 30min	0,99
Nach 45min	1,35
Nach 60min	1,66
Nach 90min	2,09
Nach 150min	2,76
Extraktion 2	3,92
Gesamtextrakt	3,02

Extrakt nach Filtration	2,80
Konzentrat	30,93

Tabelle 4.2- 4: Exemplarische Trockensubstanzmessungen

Nach Abschluss der Extraktionen wurden die gewonnenen Saponin-Extrakte durch einen Plattenfilter filtriert, um noch enthaltene Feststoffpartikel abzutrennen. Anschließend wurde der flüssige Extrakt im Lösungsmittelbehälter der Extraktionsanlage unter reduziertem Druck aufkonzentriert, einerseits um den enthaltenen Ethanol zu entfernen und andererseits um eine leichter handhabbare Extraktmenge zu erhalten. Es konnte ein brauner, getreideartig riechender Extrakt gewonnen werden.

Aufkonzentrierungsversuche im Dünnschichtverdampfer mussten aufgrund der enormen Schaumbildung abgebrochen werden.

Bei einigen Extraktionsversuchen wurden die Quinoa Schalen vor der eigentlichen Extraktion der Saponine mit Petrolether extrahiert, um störende Fette zu entfernen. Es konnten maximal 0,64% Fett bezogen auf die Einwaage entfernt werden.

Im Anschluss an die Extraktion wurden die Extrakte einerseits sofort gefriergetrocknet und andererseits für weitere Aufreinigungsschritte verwendet.

4.2.4.2. Charakterisierung der Saponinextrakte

Zur begleitenden qualitativen Bestimmung der Saponine wurden verschiedene analytische Methoden [u.a. Dünnschichtchromatographie (DC), Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit unterschiedlichen Detektorsystemen] angewandt.

Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie erwies sich, neben der Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes (TS), für eine quantitative und qualitative Erstüberprüfung der Extraktionsergebnisse im Hinblick auf die Qualität der Extrakte als praktikable und kostengünstige Alternative zu den HPLC-Methoden.

In der Literatur wird für die Identifizierung von Saponinen mittels Dünnschichtchromatographie eine Vielzahl an unterschiedlichen Laufmitteln beschrieben. Um das am besten geeignete Laufmittel für die Saponine der Quinoa zu identifizieren, wurde eine Vielzahl an Lösungsmittelgemischen ausgetestet.

Folgende Laufmittelsysteme wurden zur Auftrennung der Saponine ausgetestet:

Ausgetestete Laufmittel:

LM1: Chloroform:Methanol:Wasser – 65:35:10

LM2: Acetonitril:Wasser – 10:90

LM3: n-Butanol:Essigsäure:Wasser – 60:15:25

LM4: Methanol:Wasser:Essigsäure – 75:23,5:1,5

LM5: Acetonitril:Wasser – 21:79

LM6: Ethanol 80%:Methanol:Wasser – 70:20:10 (auf pH7 eingestellt mit NaOH 5%ig)

LM7: Essigsäure:Wasser:n-Butanol – 10:40:50 (pH 2-3)

LM8: Chloroform:Methanol:Wasser – 67:27,6:5,4

LM9: Chloroform/Essigsäure/Methanol/Wasser – 60:32:12:6

Als Sprühreagenz zur Sichtbarmachung der Substanzflecken wurde für alle DCs folgende Reagenzmischung verwendet:

Methanol 85ml; Essigsäure 10ml, Schwefelsäure conc. 5ml, p-Anisaldehyd 0,5ml

Als DC-Platten wurden 0,2 mm Kieselgelplatten (POLYGRAM® SIL G/UV254 von Machery-Nagel) verwendet.

Das jeweilige Laufmittel wurde in der DC-Kammer (ca. 0,5cm) zur Kammersättigung einige Minuten vorgelegt. Die Proben wurden punktförmig mit einer 5µl Kapillare auf die DC-Platte aufgetragen, die aufgetragenen Flecken getrocknet und anschließend in die DC Kammer gestellt. Nach der Entwicklung der Platte wurde diese getrocknet, mit der Sprühreagenz behandelt und für 10min bei 100°C im Trockenschrank entwickelt. Nach der Hitzebehandlung waren Substanzflecken in unterschiedlichen Farben (grün, blau, violett, gelblich) erkennbar.

Beispielhaft sind einige DCs, die mit unterschiedlichen Laufmitteln entwickelt wurden, angeführt:



Abbildung 4.2- 17: DC11 mit LM 4

Laufmittel 4

Probe 1: Quinoa gefriergetrocknet 5mg/ml

Probe 2: Aescin 4,1mg/ml

Probe 3: Quinoa gefriergetrocknet 1mg/1ml



Abbildung 4.2- 18: DC14 mit LM 2

Laufmittel 2

Probe 1: Quinoa gefriergetrocknet 5mg/ml

Probe 2: Aescin 4,1mg/ml

Probe 3: Saponin DAB 4,2mg/ml



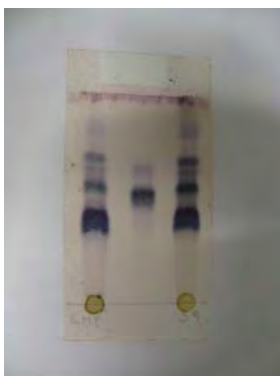
Laufmittel 7
Pr. 1 und Pr. 4 nach SPE
ca. 2µl aufgetragen

Abbildung 4.2- 19: DC28 mit LM 7



Laufmittel 6
Pr. 1 Pr. 2, Pr. 3 und Pr. 4 nach SPE
ca. 1µl aufgetragen

Abbildung 4.2- 20: DC29 mit LM 6



Laufmittel 9
Probe 1 : mit Aceton ausgefälltes Saponin
(gelöst in Wasser)
Probe 2 : Aescin (3,9mg/ml)
Probe 3 : ethanolischer Quinoaextrakt

Abbildung 4.2- 21: DC61 mit LM 9

Als am besten geeignetes Laufmittel für den Nachweis von Saponinen aus den Quinoa Schalen hat sich das Laufmittel 9 (Chloroform/Essigsäure/Methanol/Wasser – 60:32:12:6) herauskristallisiert. Dieses Laufmittel wurde für alle weiteren qualitativen Überprüfungen verwendet.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Folgendes Laufmittelsystem wurde verwendet:

Laufmittel A = Wasser (0,1% HCOOH):Acetonitril = 9:1

Laufmittel B = Acetonitril

0 min: 90% A und 10% B

0-20 min: auf 70% A und 30% B (Gradient)

20-35 min: auf 50% A und 50% B (Gradient)

35-40 min: auf 40% A und 60% B (Gradient)

40-50 min: 40% A und 60% B

50-55 min: auf 20% A und 80% B (Gradient) (Ende Datenakquisition)

55-65 min: 20% A und 80% B (Spülschritt)

65-69 min: 90% A und 10% B (Anfangsbedingungen)

69-80 min: 90% A und 10% B

Temperatur (Säulenofen): 40°C

Ausgewählte UV Wellenlänge: 200 nm

Fluss: 0,4ml/min

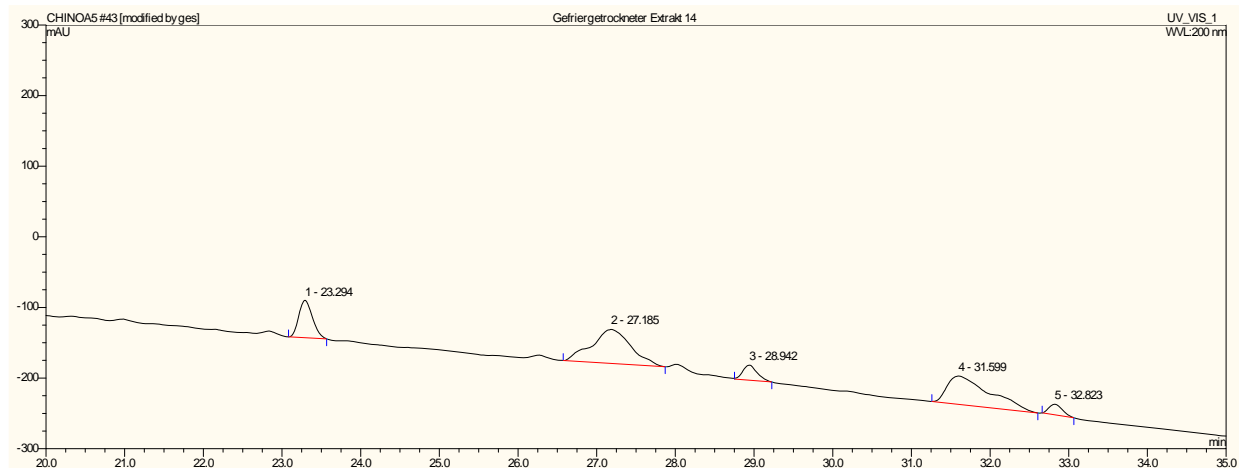


Abbildung 4.2- 22: HPLC/UV-DAD-Chromatogramm des lyophilisierten Extraktes 14 (Ausschnitt)

Zur quantitativen Gesamtbestimmung des Saponingehaltes wurde als externer Standard das Saponin Hederacosid C verwendet. Dazu wurde mit dem Standard eine Kalibrationsgerade erstellt und auf die einzelnen Peaks der lyophilisierten Extraktproben umgerechnet. Mittels eines „Massenfaktors“ der aus der Analyse eines lyophilisierten Extraktes auf einem LC/MS-System durchgeführt wurde, wurde die ermittelte Konzentration auf das jeweils vorliegende Saponin bezogen und die Konzentration auf die Einwaage an lyophilisiertem Extrakt zurückgerechnet.

Extraktnummer	Gesamtgehalt [$\mu\text{g/ml}$]	Saponingehalt [%TS]
1	582,05	58,20
2	694,73	53,44
3	665,13	51,16
4	551,54	50,14
6	497,54	49,75
8	582,47	48,54
9	528,54	48,05
10	557,25	46,44
11	520,98	47,36
12	501,97	50,20
13	704,45	54,19
14	566,38	51,49

15	761,96	58,61
16	572,15	57,22
17	486,93	44,27
18	876,53	57,60
19	685,44	62,31
20	530,54	58,95
21	363,16	40,35
22	394,70	43,86
23	422,13	46,90

Tabelle 4.2- 5: Saponingehalte der lyophilisierten Extraktproben

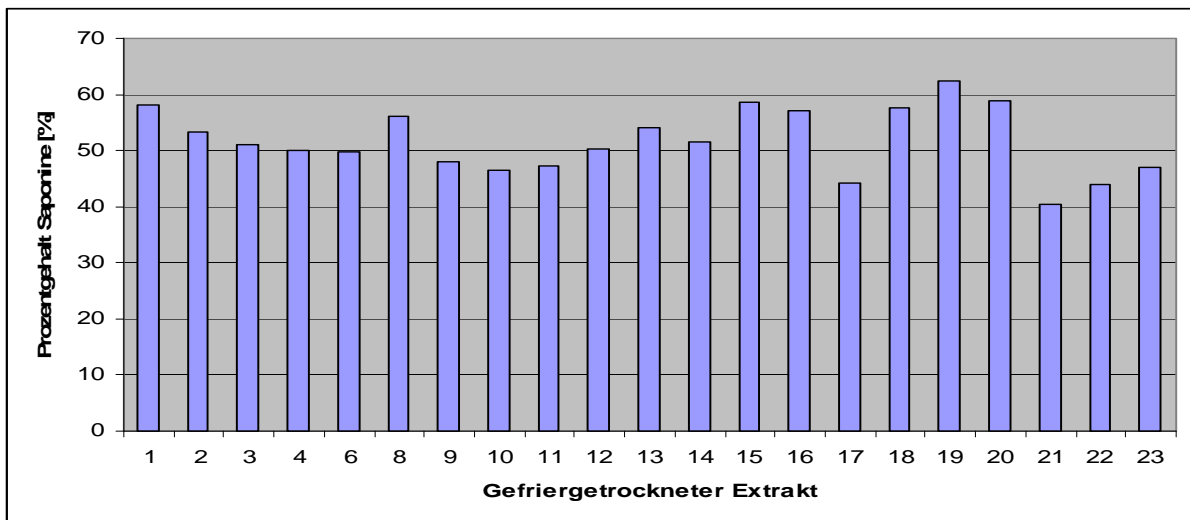


Abbildung 4.2- 23: Saponingehalt der lyophilisierten Extraktproben (% TS)

Um weitere Detektionssysteme auszutesten wurden einige lyophilisierte Extrakte mit derselben Methode auf einem HPLC-System von Agilent Technologies gekoppelt an einen ELSD – Detektor (ELSD = Electron light scattering detector) der Firma Alltech vermessen und ergaben vergleichbare Chromatogramme.

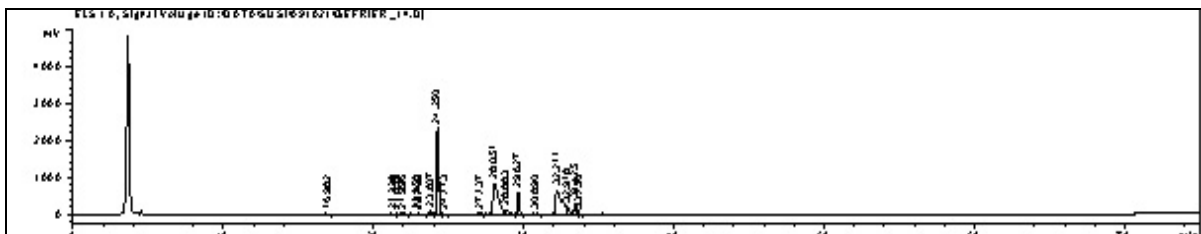


Abbildung 4.2- 24: HPLC-ELSD -Chromatogramm des lyophilisierten Extraktes 14

Mit einem Verdampfungs-Lichtstredetektor (ELSD) wird die Detektion von Substanzen ermöglicht, die keine Absorption besitzen bzw. nur bei niedrigen Wellenlängen detektierbar sind und somit z. B. einem UV/VIS Detektor keine Absorption bestimmt werden kann. Daher

ist ein ELSD – Detektor die ideale Ergänzung zu UV/VIS und MS Detektoren für nicht flüchtige Substanzen wie etwa Kohlenhydrate, Polysaccharide, Vitamine, Phospholipide, Aminosäuren, Peptide oder Detergenzien.

Funktionsprinzip:

Innerhalb des Zerstäubers läuft das Säuleneluat durch eine Nadel, mischt sich mit Stickstoffgas und bildet eine Dispersion von Tropfen. Die mobile Phase wird in der Verdampfungseinheit verdampft. Die nicht flüchtigen Komponenten der Probe bleiben als Tröpfchen oder Partikel übrig und werden durch eine Laserlichtquelle bestrahlt. Dies führt zur Emission von Streulicht. Dieses Streulicht wird mittels eines hochsensitiven Photomultipliers in der Detektoreinheit ausgewertet.

4.2.4.3. Charakterisierung des Saponinextraktes und der Vergleichstenside

Durch die Zusammensetzung der Triterpene aus hydrophilen und lipophilen Molekülen gehören Saponine zu den grenzflächenaktiven Substanzen, die die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen. Dadurch weisen Saponine eine gute Waschleistung auf. Es ist auch allgemein bekannt, dass die Saponine ein hohes Schaumbildungsvermögen und ein hohes Emulgierverhalten aufweisen. In dem vorliegenden Projekt soll demzufolge das Quinoasaponin als natürliches Tensid in einer naturkosmetischen Formulierung Anwendung finden und die Anforderungen einer waschaktiven Substanz zur Gänze erfüllen.

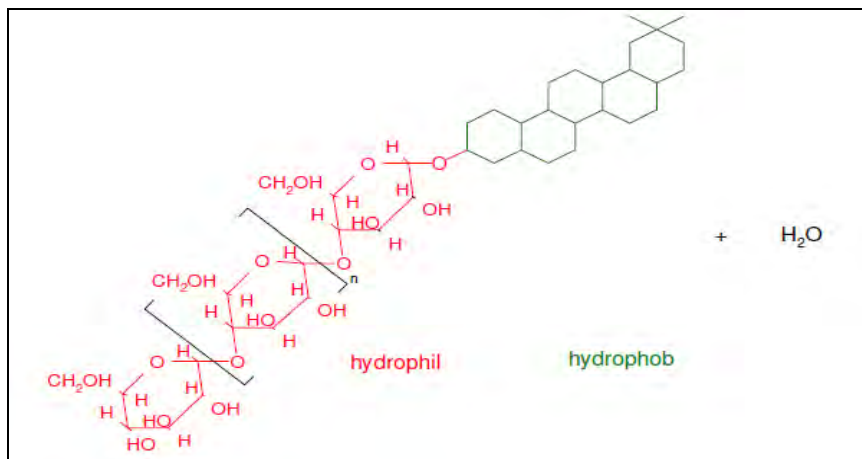


Abbildung 4.2- 25: Triterpensaponin bestehend aus hydrophilem Zuckermolekül und hydrophobem Triterpengrundgerüst

Die Herstellung des Saponinextraktes erfolgte im Technikumsmaßstab mit der DigMaz 10V. Als Rohstoff wurden Quinoa-Schalen der Fa. Posch verwendet, die ohne weitere Vorbereitung für die Extraktion verwendet wurden. Das gefriergetrocknete Saponinextrakt und die natürlichen sowie synthetischen Vergleichstenside (siehe Tabelle 4.2-6) wurden auf ihre Eigenschaften untersucht. Es soll das synthetisch hergestellte Co-Tensid Natrium-Cocoylglutamat einer naturkosmetischen Haarshampooformulierung durch das Saponinextrakt ersetzt werden. Die Testherstellung eines rinse-off Produktes (Haarshampoo) mit dem Saponinextrakt wurde von dem Konsortialpartner durchgeführt.

Bezeichnung/ Handelsname	INCI Name/ CAS-Nr.	Firma/Händler
-----------------------------	-----------------------	---------------

ACYL-GLUTAMAT Plantapon ACG 50	SODIUM COCOYL GLUTAMAT 68187-32-6	Carechemicals
QUILLAJASAPONIN Saponin der Quillaja Rinde	SAPONINS 8047-15-2	Sigma-Aldrich S 9700
QUINOASAPONIN Saponin der Chenopodium Quinoa	SAPONINS 8047-15-2	Joanneum Research
SDS Sodiumdodecylsulfat	SODIUM LAURYL SULFATE 151-21-3	Merck 822050
ZUCKERTENSID Plantacare 818 UP	COCO GLUCOSIDE	Carechemicals 141464-42-8

Tabelle 4.2- 6: Probenbezeichnung des untersuchten Quinoasaponins und der Vergleichstenside

Quinoa-Saponinextrakt, Vergleichstenside: Eigenschaften und Verwendung

Acylglutamate (Sodium Cocoyl glutamat)

Tensidklasse	anionisches Tensid
Eigenschaften	gute Wasch-, Schaum- und Emulgierwirkung; besitzt hydratisierende Eigenschaften
Verwendung	in reinigenden Kosmetikprodukten, Babypflege, Haarpflege

Quillajasaponin

Saponinklasse	Triterpensaponin, Estersaponin Die genaue Zusammensetzung ist kaum bekannt. Man weiß aber, dass Saponine der Quillajasäure und Gypsogeninsäure vorhanden sind.
Eigenschaften	schaumbildend, emulgierend feuchtigkeitsspendend, Antischuppenwirkstoff, Tensid reinigend, bildet stabile Schäume, besitzt immununterstützende Eigenschaften, wirkt cholesterinsenkend, zeigt keine signifikanten toxischen Effekte in Kurz- und Langzeitstudien an Ratten und Mäusen
Verwendung	als Shampooadditiv in der Kosmetikindustrie (vermindert Nachfetten), als Schäummittel in Getränken, Süßwaren und Milchprodukten und als Impfstoffe gegen Maul- und Klauenseuche und Malaria

Quinoasaponin

Saponinklasse	Triterpensaponin, Gemisch aus drei equimolaren Anteilen von glykosidischen bidesmosidic Triterpenen: Oleanolsäure, Hederagenin und Phytolaccagenin; Weitere 20 Saponine wurden isoliert; zusätzliche Inhaltsstoffe: ätherische Öle, Zuckerreste
Eigenschaften	waschaktives Tensid, bildet stabile Schäume, wirkt entgiftend und abschwellend, weichmachende Eigenschaften für Haut, wachstumshemmend auf Pilze, entzündungshemmend, schleimlösend
Verwendung	Seifen, Shampoo, Duschgel, Badesalz- Formulierung, Hairconditioner, Haartaft, kosmetisches Zusatzmittel für Collagen in der dermal-epidermalen Anwendung, Zahnpasta, Gurgelwasser

SDS (Natriumdodecylsulfat)

Tensidklasse	anionisches Tensid
Eigenschaften	gute Wasch-, Schaum- und Emulgierwirkung
Verwendung	in Wasch- und Reinigungsmitteln, Feinwaschmitteln, Körperpflegemitteln, Zahnpasten und Shampoos, in der Textilindustrie und als Emulgator in der Emulsionspolymerisation

Zuckertensid (Coco Glucoside; Alkylpolyglucosid AGP)

Tensidklasse	nichtionisches Tensid
Eigenschaften	Milde gut schleimhautverträgliche reinigende Substanz auf pflanzlicher Basis, wirkt schaubildend und viskositätserhöhend, besitzen eine hohe Substantivität (Bindung an Keratin von Haut und Haaroberflächen), vermindert das Irritationspotential anderer Tenside, verbessert in Shampoo die Trockenkämmbarkeit und Sprungkraft der Haare, Alkylpolyglucoside werden auch zur Reinigung erkrankter, dermatitischer Haut empfohlen, biologisch abbaubar
Verwendung	Shampoo, Duschgel

Elektrokinetische Eigenschaften der Tenside

Für die Ermittlung der elektrokinetischen Eigenschaften wurden die quantitative Oberflächenladungsmenge (Q) und das Zetapotential (ζ) in Abhängigkeit des pH-Wertes bestimmt.

pH-Bereich	Acylglutamat		Quillaja-Saponin		Quinoa-Saponin		SDS		Zuckertensid	
	pH	Q [mC/g]	pH	Q [C/g]	pH	Q [mC/g]	pH	Q [C/g]	pH	Q [mC/g]
alkalisch	9,9	-4050	9,0	-21,1	9,4	-3590	9,2	-298,7	10,8	-660
neutral	6,9	-3540	5,0	-17,6	5,8	-3320	7,0	-283,1	6,4	-525
schw. sauer	4,3	-1230	4,0	-16,2	4,0	-2020	4,5	-250,6	4,6	-520
stark sauer	2,8	-120	3,1	-8,0	2,5	-1030	2,8	-180,2	3,2	-490

Tabelle 4.2- 7: Oberflächenladungsmenge (Q) von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden in Abhängigkeit des pH-Wertes

pH-Bereich	Acylglutamat		Quillaja-Saponin		Quinoa-Saponin		SDS		Zuckertensid	
	pH	ζ [mV]	pH	ζ [mV]	pH	ζ [mV]	pH	ζ [mV]	pH	ζ [mV]
alkalisch	10,0	-45,6	7,9	-38,3	8,4	-56,2	12,7	-74,5	9,3	-11,3
neutral	6,2	-30,1	5,8	-25,7	5,9	-48,7	7,0	-53,8	4,8	6,3
sauer	2,0	-13,0	3,6	-17,5	2,2	-20,3	1,7	-48,9	2,7	-6,0

Tabelle 4.2- 8: Zetapotential (ζ) von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden in Abhängigkeit des pH-Wertes

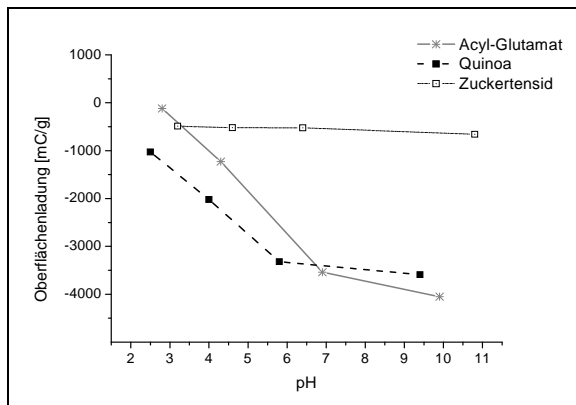


Abbildung 4.2- 26: Quantitative Oberflächenladung (Q) von Acyl-Glutamat; Quinoa-saponin und Zuckertensid in Abhängigkeit des pH-Wertes

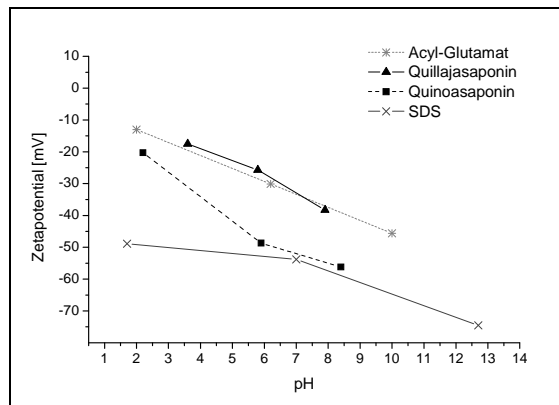


Abbildung 4.2- 27: Zetapotential (ζ) von Acyl-Glutamat, Quillajasaponin, Quinoa-saponin und Natrium-Dodecylsulfat (SDS) in Abhängigkeit des pH-Wertes

Die Bestimmung der elektrokinetischen Eigenschaften der ionischen Tenside zeigten mit Ausnahme des nichtionischen Zuckertensids eine starke Abhängigkeit von dem pH-Wert. Das Natrium-Dodecylsulfat (SDS) mit einer Ladungsmenge von -298,7 C/g und einem Zetapotential von -74,5 mV wies von den untersuchten Tensiden die höchste negative elektrokinetische Aktivität im alkalischen Bereich auf und stellt somit ein stark geladenes Tensid dar. Das Zuckertensid Cocoglucosid zeigte entsprechend seinem nichtionischen Zustand die geringste elektrokinetische Aktivität. Es wurde über den untersuchten pH-Bereich eine geringe Oberflächenladungsmenge von -550 mC/g und ein Zetapotential von -6,3 mV bestimmt.

Eine Shampooformulierung besitzt im Allgemeinen einen pH-Wert von 4,5. Bei diesem pH-Wert zeigte das Quinoasaponin im Vergleich zu dem synthetischen Co-Tensid Natrium-Cocoylglutamat eine höhere negative Oberflächenladung von -2020 mC/g und ein höheres Zetapotential von -48 mV. Für die elektrostatische Aufladung der Haare sind die vorhandenen negativen Ladungen des Haarshampoos verantwortlich. Bei der Bestimmung der Oberflächenladung und des Zetapotentials werden jedoch nicht nur die relevanten Tenside, Emulgatoren und Saponine erfasst, sondern alle Inhaltsstoffe, die Ladungen tragen. Die Saponinextrakte stellen ein Gemisch aus Saponinen, Sapogeninen, Zucker und anderen Begleitstoffen dar. Reste an Öl und Extraktionsmittel beeinflussen ebenfalls die Bestimmung der quantitativen Oberflächenladung und des Zetapotentials und können die elektrokinetischen Eigenschaften erhöhen oder reduzieren.

HLB-Werte der Tenside

Die Bestimmung des HLB-Wertes der Tenside erfolgte experimentell durch die Herstellung unterschiedlicher Emulgatormischungen (ein O/W- und ein W/O Emulgator) mit HLB-Werten zwischen 2,2 und 17,3. Die fertigen Testemulsionen enthielten Wasser und Sonnenblumenöl zu gleichen Anteilen. Als Emulgatoren wurden das hydrophobe Polysorbate Span 85 und das hydrophile Polysorbate Tween 20 mit bekannten HLB-Werten herangezogen.

Substanz	HLB	Dichte [g/ml]	Struktur
Span 85 ¹	1,8 ±1	0,94	Sorbitane trioleate
Tween 20 ¹	16,7 ±1	1,105	[Polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate] (C12)
Sonnenblumenöl	8	0,92	

Tabelle 4.2- 9: HLB-Werte und Dichten der eingesetzten Substanzen und des Sonnenblumenöls

Die Bestimmung des HLB-Wertes erfolgte nach folgendem Schema: In verschleißbare 10 ml Eproutetten wurden jeweils insgesamt 0,16 g (2 %) Emulgator laut Tabelle 4.2- 10 bestehend aus Tween 20 oder Span 85 und der unbekannt Probe eingewogen. Die Massenverhältnisse der Emulgatoren wurden so gewählt, dass der zu erwartende HLB-Bereich von 2 bis 17 abgedeckt wurde.

Dem Emulgatormischung wurden 3,95 ml destilliertes H₂O (49 %) und 4,25 ml Sonnenblumenöl (49 %) zugesetzt und anschließend mit dem Vortex-Schüttler eine Minute kräftig geschüttelt. Die Phasentrennung wurde nach 10 und 30 Minuten erfasst. Dort wo ein Minimum zu beobachten war, liegt der HLB-Wert des unbekannt Tensids/Emulgators.

Eproutette	Massenanteil [%]	Einwaage Tween 20 [g]	Massenanteil [%]	Einwaage unbekannt Probe [g]	HLB-Wert
1	40	0,064	60	0,096	2,2
2	30	0,048	70	0,112	4,3
3	20	0,032	80	0,128	5,8
4	10	0,016	90	0,144	7,0
	Massenanteil [%]	Einwaage Span 85 [g]	Massenanteil [%]	Einwaage unbekannt Probe [g]	HLB-Wert
5	10	0,016	90	0,144	8,7
6	30	0,048	70	0,112	10,7
7	50	0,080	50	0,080	14,2
8	60	0,096	40	0,064	17,3

Tabelle 4.2- 10: Emulgatoreinwaagen zur Bestimmung des HLB-Wertes

	HLB-Wert	Eigenschaften bezüglich der Anwendung (Griffin)
Acyl-Glutamat	7,0	öllöslicher, hydrophober Emulgator
Quillaja-Saponin	5,8	öllöslicher, hydrophober Emulgator
Quinoa-Saponin	7,0	öllöslicher, hydrophober Emulgator
SDS	14,2	wasserlöslicher, hydrophiler Emulgator
Zuckertensid	10,7	hydrophiles-hydrophobes Gleichgewicht

Tabelle 4.2- 11: HLB-Werte von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden

Das Co-Tensid Cocoylglutamat und das Quinoa-Saponin wiesen einen HLB-Wert von 7 auf und stellen somit O/W Emulgatoren mit überwiegend hydrophoben Eigenschaften dar. Das Quillaja-Saponin mit einem ermittelten HLB-Wert von 5,8 erwies sich als stark hydrophob und zeichnet sich als stark öllöslicher Emulgator aus. Das nichtionische Zuckertensid ergab einen HLB-Wert von 10,7. Bei diesem HLB-Wert sind die hydrophilen und hydrophoben Reste des Tensids in gleich hohem Ausmaß vorhanden. Dadurch stellt das Tensid ein gutes Benetzungsmittel sowohl für Öle als auch für Wasser dar. Das anionische Tensid SDS wies mit einem ermittelten HLB-Wert von 14,2 überwiegend hydrophile Moleküle auf und ist als W/O Emulgator mit wasserlöslichen Eigenschaften prädestiniert.

Emulgierkapazität der Tenside

Für die Bestimmung der Emulgierkapazität wurden 50 g einer 0,5%igen Tensidlösung herangezogen. Die Lösung wurde im Wasserbad auf 25 °C temperiert und mit einem Magnetrührstäbchen (25 x 5 mm) bei 800 rpm gerührt. Das Sonnenblumenöl wurde mittels Titrator mit einer konstanten Zutropfgeschwindigkeit von 2,43 ml/min zutitriert. Die Abnahme der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der dosierten Ölmenge wurde mittels Konduktometer gemessen. Die Steuerung des Titrators und die Aufzeichnung der Messwerte erfolgten mit der Titrationssoftware der Fa. Müttek PCD, Version 1.6.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach der Methode der rekursiven Residuen. Die Ergebnisse wurden in [ml Öl / 50 g 0,5%iger Lösung] angegeben.

	Emulgierkapazität EC [ml Öl/50g 0,5%-ige Lösung]
Acyl-Glutamat	82
Quillaja-Saponin	95
Quinoa-Saponin	84
SDS	> 100
Zuckertensid	75

Tabelle 4.2- 12: Emulgierkapazität (EC) von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden

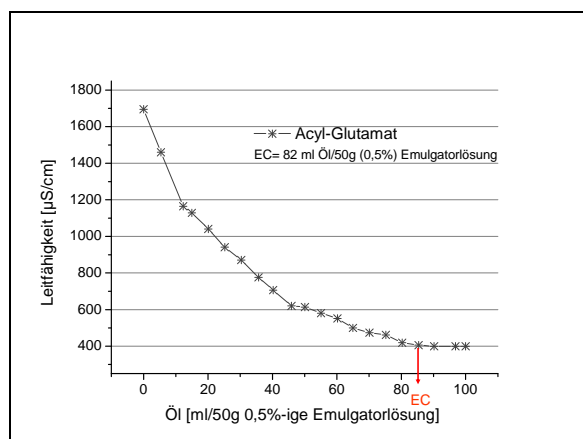


Abbildung 4.2- 28: Emulgierkapazität (EC) von Acyl-Glutamat EC = 82 ml Öl/50g 0,5 %-

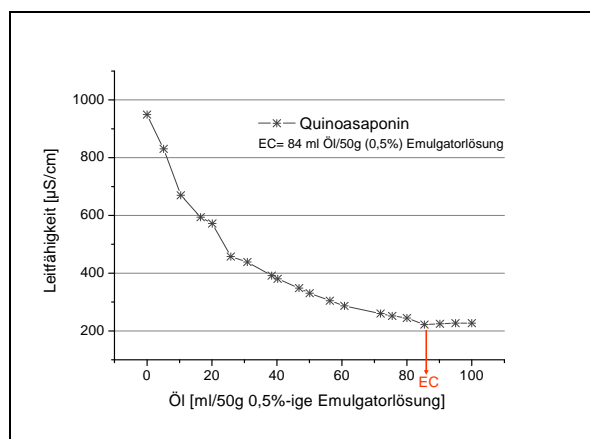


Abbildung 4.2- 29: Emulgierkapazität (EC) von Quinoa-Saponin EC = 84 ml Öl/50g 0,5

iger Emulgatorlösung

%iger Emulgatorlösung

Die Emulgierkapazität ist definiert als die größtmögliche Menge an Öl, die als eine O/W Emulsion in eine Emulgatorlösung dispergiert werden kann, ohne dass die Emulsion bricht oder in eine W/O Emulsion konvertiert. Das Saponinextrakt der Quinoa zeigte eine Emulgierkapazität vergleichbar mit der des synthetischen Co-Tensids Natrium Cocoylglutamat. Die Emulgierkapazitäten lagen im Bereich zwischen 82 und 84 ml Öl/50g 0,5 %-iger Emulgatorlösung. Das Saponinextrakt der Quillaja mit einem ermittelten EC-Wert von 95 ml Öl/50g 0,5 %-iger Emulgator konnte eine höhere Menge an Öl dispergieren. Das anionische Tensid Natrium-Dodecylsulfat (SDS) erreichte auch bei einer zudosierten Menge von 100 ml Öl noch keinen Endpunkt. Das Zuckertensid Cocoglucosid wies die geringste Emulgierkapazität von 75 ml Öl/50g 0,5 %-iger Emulgatorlösung auf.

Schäumverhalten der Tenside

Es wurden 100 ml einer 0,5%-igen Emulgatorlösung in den FTS-Becherbehälter eingewogen. Die Lösung wurde im Wasserbad auf 25 °C temperiert und mit dem Ultra Turrax bei einer Drehzahl von 21.500 min^{-1} 20 Sekunden aufgeschlagen. Der mit Schaum gefüllte Messbecher wurde sofort nach der Schaumerzeugung zwischen die Infrarotschranken des Gerätes FTS gestellt. Die Schaumhöhe und der Schaumzerfall wurden durch optische Abtastung der Schaumober- und Schaumuntergrenze über einen Zeitraum von 20 Minuten gemessen. Die beiden Grenzschichten wurden als Funktion der Zeit erfasst und gespeichert. Die Angabe der Ergebnisse erfolgte tabellarisch und graphisch in:

- Schaumbildungsvermögen SBV [-]/ Schaumindex
- Schaumstabilität = Schaumhöhe nach 5 Minuten (S_{300}) und nach 20 Minuten (S_{1200}) in [mm], sowie prozentuelle Angabe des Schaumzerfalls ($S_{\text{Reduktion}}$) innerhalb einer Messzeit von 15 Minuten

	SBV []	S_{300s} [mm]	S_{1200} [mm]	$S_{\text{Reduktion}}$ [%]
Acyl-Glutamat	2,61	37,0	33,0	10,8
Quillaja-Saponin	2,20	40,6	27,9	31,3
Quinoa-Saponin	2,20	25,4	22,9	9,8
SDS	2,70	45,7	38,1	16,6
Zuckertensid	2,50	37,0	33,0	10,8

Tabelle 4.2- 13: Schäumverhalten von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden in 0,5 %-igen Lösungen; Schaumbildungsvermögen (SBV); Schaumhöhe nach 300 s; Schaumhöhe nach 1200 s; Reduktion Schaumhöhe $S_{\text{Reduktion}}$ [%]

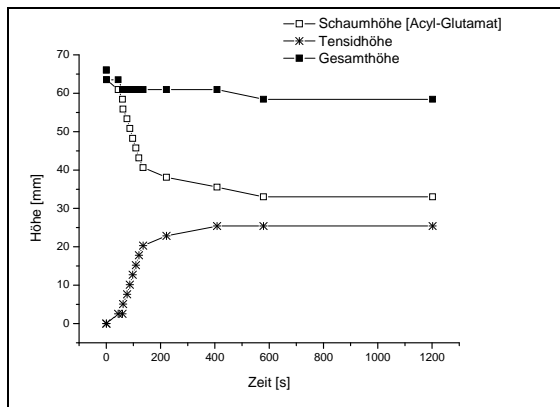


Abbildung 4.2- 30: Schäumverhalten von Acyl-Glutamat, SBV = 2,61

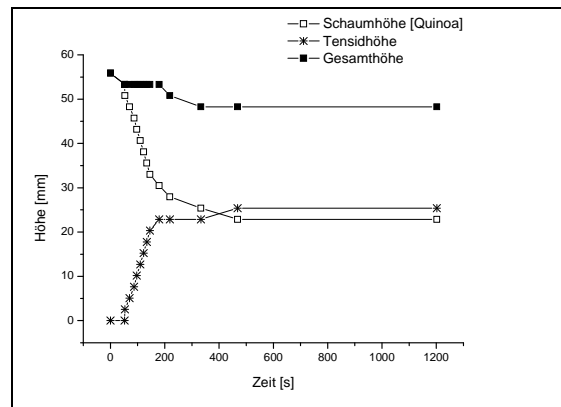


Abbildung 4.2- 31: Schäumverhalten von Quinoasaponin, SBV = 2,20

Von den untersuchten Proben zeigte das synthetische anionische Tensid Natrium-Dodecylsulfat (SDS) das höchste Schaumbildungsvermögen mit einem Schaumindex (SBV) von 2,7. Die Tenside Cocoglucosid (Zuckertensid) und Natrium-Cocoylglutamat (Acyl-Glutamat), die für den Naturkosmetikbereich eingesetzt werden, zeigten ebenfalls ein hohes Schaumbildungsvermögen mit einem Schaumindex (SBV) von 2,5 bzw. 2,6. Einen geringeren Schaumindex (SBV) von 2,2 erzielten die Saponine der Quinoa und der Quillaja. Von den Tensiden Cocoglucosid, Natrium-Cocoylglutamat und Quinoasaponin wurde eine hohe Schaumstabilität mit einer geringen Schaumzerfallrate ($S_{\text{Reduktion}}$) von im Mittel 10 % erhalten. Weniger gute Schaumstabilisierungseigenschaften zeigte das Natrium-Dodecylsulfat (SDS) mit einer Schaumreduktion von 16 %. Das Quillaja-Saponin mit einem geringen Schaumbildungsvermögen zeigte auch eine geringe Schaumstabilität. Die Schaumzerfallsrate betrug 31,3 %.

Tensiometrische Eigenschaften der Tenside

Bestimmung der Oberflächenspannung (σ)

Die Bestimmung der Oberflächenspannung des Saponinextraktes und der Vergleichstenside erfolgte in Lösungen größer der Kritischen Mizellbildungskonzentration ($c > c_{\text{cmc}}$). Für die Gleichgewichtseinstellung der Oberflächenspannung wurde ein Zeitraum von mindestens 20 Minuten gewählt.

Bestimmung der Kritischen Mizellbildungskonzentration (c_{cmc})

Von den Proben wurden je nach c_{cmc} des Tensids Lösungen im Konzentrationsbereich von 1 g/l bis 5 g/l hergestellt. Zu 49 ml destilliertem Wasser wurde die Tensidlösung nach dem unten angeführten Messprogramm zudosiert, die Ausgleichsgerade erstellt und die Kritische Mizellbildungskonzentration berechnet. Die Ergebnisse wurden tabellarisch und graphisch dargestellt.

	Oberflächenspannung σ [mN/m]	Kritische Mizellbildungskonzentration cmc [mg/l]
Acyl-Glutamat	39,0	215
Quillaja-Saponin	36,9	778
Quinoa-Saponin	34,9	253
SDS	34,5	1757
Zuckertensid	28,3	52,8

Tabelle 4.2- 14: Oberflächenspannung (σ) und Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden

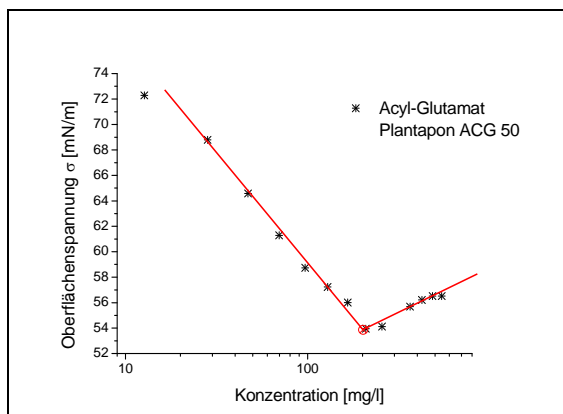


Abbildung 4.2- 32: cmc von Acyl-Glutamat; cmc = 215 mg/l

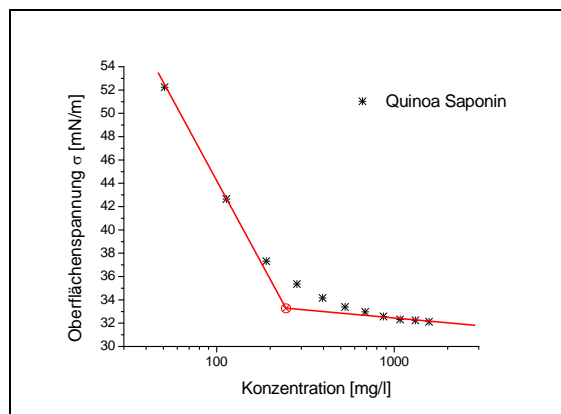


Abbildung 4.2- 33: cmc von Quinoasaponin; cmc = 253 mg/l

Das nichtionische Zuckertensid mit einer hohen Anzahl von C-Atomen des Alkylrestes erzielte von den untersuchten Tensiden die geringste Oberflächenspannung (σ) von 28,3 mN/m und Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) von 52,8 mg/l. Diese Ergebnisse stimmen mit den angeführten Resultaten der Literatur überein. Demzufolge besitzen nichtionische Tenside im Vergleich zu ionischen Tensiden eine geringere Oberflächenspannung und Kritische Mizellbildungskonzentration.

Das Quinoa-Saponin und Acylglutamat zeigten ein ähnliches tensiometrisches Verhalten, mit einer Kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) von 253 mg/l für das Quinoa-Saponin und 215 mg/l für das Acylglutamat. Weniger gute tensiometrische Eigenschaften wies das ionische Quillaja-Saponin mit einer Oberflächenspannung (σ) von 36,9 mN/m und einer ermittelten cmc von 778 mg/l auf. Deutlich höher lag die cmc des ionischen Natrium-Dodecylsulfat (SDS) von 1757 mg/l. Dies deutet bei Verwendung als Tensid auf einen hohen Tensidbedarf hin.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die tensiometrischen Eigenschaften von dem gewonnenen Quinoa-Saponin mit denen des synthetischen Co-Tensids (Cocoylglutamat) vergleichbar sind. Je niedriger die cmc, desto besser sind die Waschwirkung und die Solubilisation eines Tensids. Demzufolge ist ein geringerer Tensideinsatz erforderlich.

Herstellung und Charakterisierung der Emulsionen

Die Herstellung der Emulsionen mit dem Quinoa-Saponin und den Vergleichstensiden erfolgte nach der Methodenbeschreibung in Kapitel 4.2.2. Die hergestellten Emulsionen wurden auf Partikelgröße, Zetapotential und Stabilität untersucht.

Für die Bestimmung der Stabilität wurden zwei unterschiedliche Drehzahlen der LUMfuge ausgewählt (1000 min^{-1} und 2000 min^{-1}). Die Entmischung der O/W Emulsion in die Öl- und Wasserphase wurde über einen Zeitraum von 15 Minuten gemessen. Die erhaltenen Transmissionsprofile wurden nach dem Integrationsmodus ausgewertet. Für die Auswertung wurde die Wasserphase herangezogen (siehe Abbildung 4.2-34). Die Angabe der Ergebnisse erfolgte graphisch und in

- Anstieg der zunehmenden Wasserphase in [%/1000s].

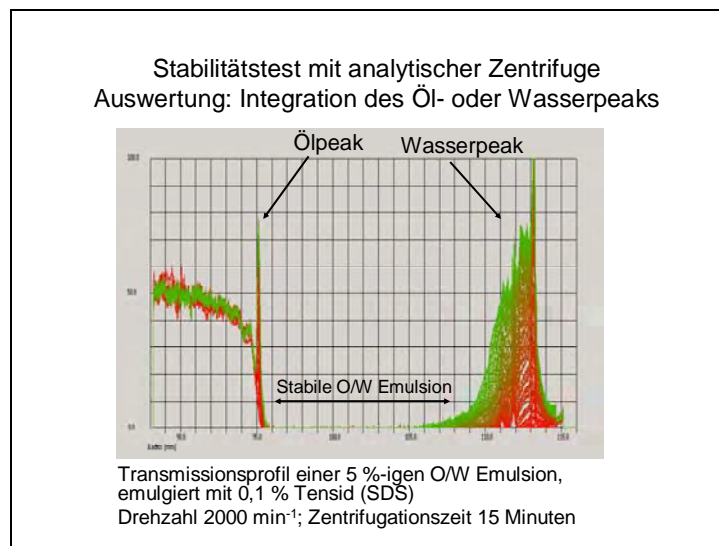


Abbildung 4.2- 34: Auswertung des Transmissionsprofils: Integration der Flächen des Wasserpeaks in Abhängigkeit der Zeit

	pH	Zetapotential	Partikelgröße	Emulsionsstabilität			
				ζ	D_{mean}	Anstieg bei 1000 min^{-1}	Anstieg bei 2000 min^{-1}
						[mV]	[nm]
Acyl-Glutamat	7,7	-64,5	440	0,32	19,85		
Quillaja-Saponin	5,3	-66,7	655	14,46	57,68		
Quinoa-Saponin	6,3	-66,5	455	2,82	20,69		
SDS	7,6	-57,8	1120	35,87	57,96		
Zuckertensid	7,2	-54,9	460	13,03	45,25		

Tabelle 4.2- 15: Charakterisierung der hergestellten O/W Emulsionen: pH-Wert, Zetapotential (ζ), mittlere Partikelgröße (D_{mean}), Stabilitätstest (Anstieg %/1000s) bei einer Drehzahl von 1000 min^{-1} und 2000 min^{-1} .

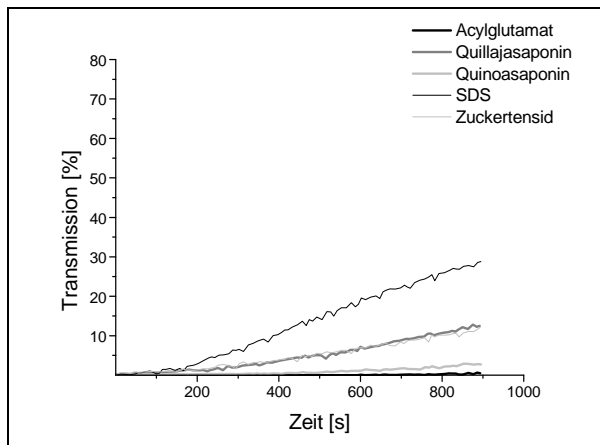


Abbildung 4.2- 35: Entmischung der O/W Emulsionen, Integration des Wasserpeaks (Drehzahl von 1000 min⁻¹)

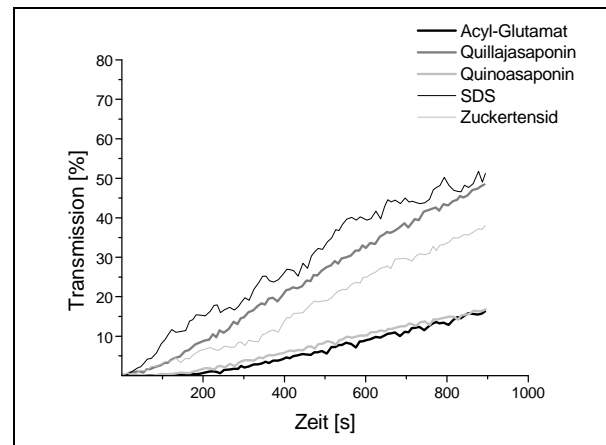


Abbildung 4.2- 36: Entmischung der O/W Emulsionen, Integration des Wasserpeaks (Drehzahl von 2000 min⁻¹)

Die Bestimmung der Stabilität der O/W Emulsionen erfolgte ohne pH-Werteinstellung. Die Emulsionen mit Acylglutamat, Zuckertensid und Natrium-Dodecylsulfat ergaben neutrale und mit den Quinoa- und Quillaja-Saponinen schwach saure Emulsionen. Bei diesen pH-Werten wiesen die Emulsionen durchwegs hohe Zetapotentiale (ζ) zwischen -54,9 mV und -66,7 mV auf. Für eine physikalische Stabilisierung von Fettemulsionen genügt erfahrungsgemäß ein Zetapotential von > -30 mV. Die Fetttropfchen der Emulsionen zeigten eine mittlere Partikelgröße zwischen 440 nm und 1120 nm. Je kleiner die Partikelgrößenverteilung der Fetttropfchen, desto stabiler die Emulsion.

Cocoylglutamat und das Quinoasaponin erzielten eine Emulsion mit einer mittleren Partikelgröße (D_{mean}) der emulgierten Fetttropfchen von im Mittel 450 nm. Diese kleinen Fetttropfchen und das hohe Zetapotential von im Mittel -65 mV resultierten in eine hohe Stabilität der O/W Emulsion. Der Stabilitätstest ergab bei einer Drehzahl von 1000 min⁻¹ eine geringfügige Auftrennung der O/W Emulsion in eine Öl- und Wasserphase mit einem Anstieg von 0,3 bzw. 2,8 %/1000s.

Das Cocoglucosid (Zuckertensid) erzielte ebenfalls eine O/W Emulsion mit einer kleinen mittleren Partikelgröße von 460 nm. Diese Emulsion wies jedoch eine geringere Stabilität auf. Die Entmischungskurven zeigten bei einer Drehzahl von 1000 min⁻¹ einen deutlich höheren Anstieg von 13,0 %/1000s. Dies ist auf das geringere Zetapotential von -55 mV zurückzuführen.

Das Quillaja-Saponin bewirkte eine O/W Emulsion mit einer höheren mittleren Partikelgröße der Fetttropfchen von 655 nm, dadurch wurde auch die Stabilität erniedrigt. Es wurde bei dem Stabilitätstest ein Entmischungsverhalten der O/W Emulsion mit einem Anstieg des Wasserpeaks von 14,5 %/1000s ermittelt.

Einen weniger guten Einfluss auf die Stabilität der O/W Emulsion erzielte das Natrium-Dodecylsulfat. Mit einer Partikelgröße der Fetttropfchen von 1120 nm wies die Emulsion ein hohes Entmischungsverhalten mit einem Anstieg von 35,9 %/1000s auf.

Bei einer Drehzahl von 2000 min⁻¹ wurde naturgemäß eine höhere Entmischung der Emulsionen in eine Öl- und Wasserphase ermittelt. Die beste Stabilität bei dieser extremen

Behandlung zeigten das Cocoylglutamat und das Quinoa-Saponin mit einem Anstieg des Wasserpeaks von im Mittel 20 %/1000s.

Zusammenfassung der Ergebnisse „Saponinextrakt und Vergleichstenside“

Von dem Quinoa-Saponin und den Vergleichssubstanzen wurden sowohl die Tensid- als auch die Emulgatoreigenschaften untersucht. Zu den Parametern, die die Tensideigenschaften charakterisieren, gehören im Wesentlichen die Oberflächenspannung, die Kritische Mizellbildungskonzentration und das Schäumverhalten. Die Eigenschaften eines Emulgators können mittels Bestimmung von HLB-Wert, Emulgierverhalten und Stabilität einer O/W Emulsion festgestellt werden.

Vergleich Quinoa-Saponin und Cocoylglutamat der Fa. Carechemicals

Das Cocoylglutamat der Fa. Carechemicals soll in einer naturkosmetischen Anwendung (Haarshampoo) durch das Quinoa-Saponin ersetzt werden. Die Ermittlung der physikalisch-chemischen, elektrokinetischen und tensiometrischen Eigenschaften zeigte, dass das Quinoa-Saponin im Vergleich zu dem synthetischen Tensid eine gleich hohe Qualität aufwies. Die ermittelten HLB-Werte von dem Saponin und Cocoylglutamat deuten auf überwiegend hydrophobe Molekülreste und somit auf hydrophobe Emulgatoren mit öllöslichen Eigenschaften hin. Beide Produkte können eine annähernd gleich hohe Ölmenge dispergieren, ohne dass die O/W Emulsion bricht. Cocoylglutamat und das Quinoa-Saponin erzielten auch O/W Emulsionen mit einem besonders hohen Zetapotential und geringer Partikelgröße der Fetttropfchen. Dadurch wird eine hohe physikalische Stabilität der O/W Emulsionen gewährleistet.

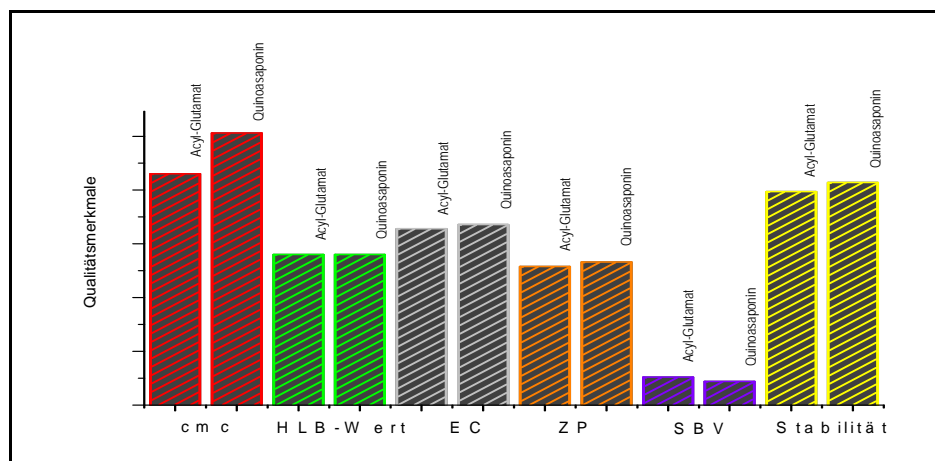


Abbildung 4.2- 37: Qualitätsmerkmale von Quinoa-Saponin und Acyl-Glutamat, Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc), hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht (HLB-Wert), Emulgiertkapazität (EC), Zetapotential (ZP), Schaumbildungsvermögen (SBV) und Stabilität von O/W Emulsionen

Bei dem pH-Wert eines Haarshampoos von 4,5 wies das Quinoa-Saponin eine höhere negative Ladungsmenge und Zetapotential auf. Dies kann während dem Waschvorgang zu einer unerwünschten elektrostatischen Aufladung der Haare führen. Diese erhöhte Aktivität

ist jedoch auf die restlichen Inhaltsstoffe des Saponinextraktes (Proteine, Fette und Öle) zurückzuführen.

Hinsichtlich der tensiometrischen Eigenschaften zeigten das Cocoylglutamat und das Quinoa-Saponin ebenfalls sehr gute Eigenschaften. Beide Tenside erzielten eine geringe Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc). Dies gewährleistet eine hohe Waschwirkung und Solubilisation bei niedrigem Tensidbedarf.

Ein nicht erreichtes Ziel stellte das Schäumverhalten des Quinoa-Saponins dar. Dieses Ergebnis ist ebenfalls auf noch vorhandene Verunreinigungen im Extrakt zurückzuführen, die die Schaumaktivität reduzieren. Eine Aufreinigung des Saponinextraktes ist somit erforderlich. Im Rahmen des Projektes sollen durch geeignete Aufreinigungsverfahren die Qualität des Saponinextraktes hinsichtlich Schaumbildungsvermögen verbessert werden.

4.2.4.4. Aufreinigung der Saponinextrakte

Um Störstoffe, die bei der Extraktion der Saponine mitgelöst werden (z.B. Proteine, Zucker...) entfernen zu können muss der Extrakt aufgereinigt werden. Dazu werden laut Literatur unterschiedliche Verfahren beschrieben.

Eine Möglichkeit ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion des Quinoa Extraktes mit n-Butanol. Abgesehen davon, dass diese Methode äußerst zeit- und kostenintensiv ist, können höher polare Saponine (bi- und tridesmoide Saponine) verloren gehen, da diese schlecht in n-Butanol löslich sind. Diese Methode ist daher nicht quantitativ. Als eine Alternative dazu wird die solid phase extraction (SPE) beschrieben. Weitere Möglichkeiten der Isolierung der Saponine aus dem Gesamtextrakt sind die Präzipitierung mit Aceton oder Diethylether bzw. die Ausfällung von Proteinen mit verdünnten Säuren sowie die Membranfiltration.

Solid phase extraction (SPE)

Für die Aufreinigungs-Versuche mittels SPE wurden folgende Säulen verwendet:

- OASIS HLB 6cc, C18 silica based von Waters
- Chromabond Easy, polares, bifunktionell modifiziertes Polystyrol-Divinylbenzol-Adsorberharz, Machery-Nagel

Die ersten Versuche mit beiden Säulen blieben ohne Erfolg, die Saponine wurden nicht an das Sorbens (stationäre Phase) gebunden. Mögliche Ursache war die starke Polarität der Probe.

Für weitere Versuche wurde die Probe mit H_3PO_4 angesäuert (pH2). Dadurch wurden zum Einen die im Extrakt enthaltenen Proteine ausgefällt und zum Anderen konnten die Saponine an das Sorbens gebunden werden. Die Proteine wurden durch Zentrifugation vom Extrakt abgetrennt.

205mg gefriergetrockneter Quinoa Extrakt wurde in 6ml H_3PO_4 (pH2) gelöst. Die ausgefallenen Proteine wurden abzentrifugiert (4300rpm, 3min).

In der Zwischenzeit wurde die SPE-Säule (OASIS) in einem Vakuum-Block fixiert und mit Methanol und anschließend mit Wasser konditioniert. Die Probenlösung wurde aufgetragen

und langsam durch die Säule gesaugt. Anschließend wurde mit 5% Methanol gewaschen und mit 100% Methanol eluiert. Folgende Proben wurden gezogen und mittels DC analysiert:

Pr. 1: Extrakt nach Abtrennung der ausgefällten Proteine

Pr. 2: Eluat nach Probenauftrag

Pr. 3: Waschwasser

Pr. 4: Eluat der Probe

Es konnte in allen Proben Saponine nachgewiesen werden, jedoch wurde im Waschwasser nur sehr wenig Saponin detektiert. Zur Verbesserung der Aufreinigung wären noch weitere Versuche mit geänderten Parametern notwendig gewesen. Es wurde jedoch die Aufreinigung der Saponine mittels SPE nicht weiterverfolgt, da diese Methode für den großtechnischen Maßstab nicht effizient genug durchführbar ist.

Ausfällung der Proteine

Aufgrund des hohen Proteingehaltes der Saponin-Extrakte (siehe Tabelle 4.2-16) wurden Versuche zur Ausfällung der Proteine durchgeführt.

Je nach pH-Wert tragen Proteine unterschiedliche, positive oder negative Ladungen. Bei einem bestimmten pH-Wert – isoelektrischer Punkt – ist die Summe dieser Ladungen gleich null. An diesem Punkt ist die Löslichkeit der Proteine am geringsten, und fallen somit aus. Dabei ist jedoch zu beachten, dass unterschiedliche Proteine unterschiedliche isoelektrische Punkte aufweisen.

Für die Fällung der Proteine aus dem Saponin-Extrakt wurde dieser mit verdünnter Säure langsam auf pH 3,5 gebracht. Die ausgefallenen Proteine wurden mittels Plattenfilter abgetrennt und der Extrakt mit verdünnter Lauge wieder auf den Ursprung-pH-Wert von ca. 6,2 gebracht. Anhand der Analysenergebnisse (siehe Tabelle 4.2-16) ist eine Abnahme des Proteingehaltes erkennbar, jedoch sind die Unterschiede der Proteingehalte zwischen dem Extrakt mit Ausfällung und den Extrakten ohne Ausfällung sehr gering.

Ausfällung der Saponine

In der Literatur wird die Fällung der Saponine mit Aceton sowie mit Diethylether beschrieben. Fällungsversuche mit beiden Lösungsmitteln wurden durchgeführt.

Der Fällungsversuch mit Diethylether verlief erfolglos. Bei der Zugabe des Diethylethers zum wässrigen Extrakt (der Ethanol wurde für diesen Versuch aus dem ethanolischen Extrakt entfernt) im Überschuss kam es zu einer Emulsionsbildung, jedoch zu keiner Fällung. Auch eine Kühlung der Probe führte zu keinem Erfolg.

Bei der Zugabe von Aceton zum wässrigen Extrakt im Überschuss (laut Literatur wird ein Verhältnis von 4:1 empfohlen) kommt es zur Bildung eines Niederschlages, die durch Kühlen der Probe positiv beeinflusst wurde. In einem ersten Versuch konnten sowohl im gelösten Niederschlag als auch im acetonhaltigen Rückstand Saponine nachgewiesen werden.

Fällungsversuche im größeren Maßstab wurden jedoch nicht durchgeführt, da diese Methode aufgrund der notwendigen Mengen an Aceton für den großtechnischen Maßstab nicht relevant ist.

4.2.4.5. Charakterisierung der gewonnenen Saponinextrakte

Die gefriergetrockneten Saponinextrakte wurden auf ihre chemische Zusammensetzung und Eigenschaften untersucht. Die Aufbereitung der Extrakte erfolgte mittels Ausfällung der Proteine am IEP und Entfettung der Schale mit Petrolether. Die Parameter Fett, Protein, Asche und Stärke wurden von einem externen Labor (b.i.s. analytics) untersucht. Die Bestimmung des Saponin- und Glucosidgehaltes erfolgte mit der chromatographischen HPLC- sowie der photometrischen Orcin-Methode. Für die Ermittlung der physikalisch-chemischen und tensiometrischen Eigenschaften wurden folgende Bestimmungsmethoden ausgewählt:

- Bestimmung der Oberflächenspannung (σ) und der Kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc)
- Bestimmung des Schaumbildungsvermögens (SBV) und der Schaumzerfallszeit ($SSZ_{30\text{mm}}$)
- Bestimmung des Zetapotentials (ζ)
- Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (PSD: Particle Size Distribution))

Saponinextrakte	Parameter	Methode	Messwert [g/100g]
Lyophilisierter Extrakt Nr. 6 (unbehandelt)	Gesamtfett	ASU L 17.00-4	19,2
	Rohprotein	ASU L 18.00-13; N x 6,25	8,2
	Asche	ASU L 17.00-3	17,7
	Stärke	enzymatisch	0,4
Lyophilisierter Extrakt Nr. 14 (Proteine durch Ausfällung entfernt)	Gesamtfett	ASU L 18.00-5	11,1
	Rohprotein	ASU L 18.00-13; N x 6,25	6,4
	Asche	ASU L 17.00-3	21,4
	Stärke	enzymatisch	<0,5
Lyophilisierter Extrakt Nr. 18 (Fett durch Petroletherextraktion entfernt)	Gesamtfett	ASU L 17.00-4	9,5
	Rohprotein	ASU L 18.00-13; N x 6,25	6,7
	Asche	ASU L 17.00-3	12,7
	Stärke	enzymatisch	<0,1
Lyophilisierter Extrakt Nr. 22 (Fett durch Petroletherextraktion entfernt)	Gesamtfett	ASU L 17.00-4	15,4
	Rohprotein	ASU L 18.00-13; N x 6,25	8,1
	Asche	ASU L 17.00-3	16,1
	Stärke	enzymatisch	<0,5
Lyophilisierter Extrakt Nr. 23 (unbehandelt)	Gesamtfett	ASU L 17.00-4	16,3
	Rohprotein	ASU L 18.00-13; N x 6,25	7,5
	Asche	ASU L 17.00-3	15,6
	Stärke	enzymatisch	<0,5

Tabelle 4.2- 16: Chemische Zusammensetzung der Saponinextrakte, Untersuchungsergebnisse der Fa. b.i.s. analytics

Saponinextrakte	σ [mN/m]	cmc [mg/l]	SBV []	$SSZ_{30\text{mm}}$ [s]	ζ [mV]	PSD [nm]	Saponine [%TS]	Glucoside [mg/l]
Extrakt Nr. 6	34,8	298	2,24	975	-36,0	1410	49,8	50,7

unbehandelt								
Extrakt Nr. 14 IEP-Ausfällung	35,0	340	1,85	480	-43,6	1420	51,5	53,1
Extrakt Nr. 18 Entfettung	36,5	280	1,91	500	-31,7	590	57,6	56,9
Extrakt Nr. 22 Entfettung	35,5	244	2,08	845	-33,9	960	43,9	51,6
Extrakt Nr. 23 unbehandelt	35,0	278	2,20	1210	-34,3	1020	46,9	54,4

Tabelle 4.2- 17: Untersuchung der Qualität der Saponinextrakte: Extrakte ohne und nach Aufreinigung mittels Ausfällung der Proteine am IEP sowie nach Entfettung der Schale

Die gefriergetrockneten Saponinextrakte wiesen eine annähernd gleich hohe Oberflächenspannung (σ) von im Mittel 35,5 mN/m auf. Ein weiterer und aussagekräftigerer Parameter für die Oberflächenaktivität stellt die Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) dar. Die unbehandelten Saponinextrakte (Extrakt-Nr. 6 und Extrakt-Nr. 23) zeigten eine cmc von im Mittel 290 mg/l. Eine geringere Reinigungsleistung mit einer Kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) von 340 mg/l wies das Saponinextrakt (Extrakt-Nr. 14) nach Ausfällung der Proteine am isoelektrischen Punkt auf. Dies deutet auf Verluste von oberflächenaktiven Substanzen während dem Aufreinigungsverfahren hin. Die Entfettung der Schale resultierte in Saponinextrakte (Extrakt-Nr. 18 und Extrakt-Nr. 22) mit einer höheren Reinigungsleistung (cmc) von im Mittel 260 mg/l. Vorhandene Fette und Öle werden von Tensiden bzw. Saponinen emulgiert und reduzieren durch die O/W Emulsionsbildung den Gehalt von oberflächenaktiven Substanzen. Durch die teilweise Entfernung der Fette und Öle verbleiben aliquote Tensidmengen im System und erhöhen dadurch die Reinigungsleistung.

Den geringsten Schaumindex und höchsten Schaumzerfall wies das Saponinextrakt nach Ausfällung der Proteine auf. Ein Schaumbildungsvermögen (SBV) von 1,85 und eine Schaumzerfallszeit (SZZ_{30mm}) von 480 s wurden ermittelt. Die Extrakte nach Entfettung der Schale zeigten ebenfalls geringe Schaumeigenschaften. Die beste Schaumaktivität wiesen die unbehandelten Saponinextrakte auf. Es wurden ein Schaumbildungsvermögen (SBV) von im Mittel 2,2 und eine Schaumzerfallszeit (SZZ_{30mm}) von im Mittel 1090 s gemessen.

Mit Ausnahme des Extraktes nach Ausfällung der Proteine wiesen die Saponinextrakte bei einem pH-Wert von 6,2 ein Zetapotential (ζ) von im Mittel -34 mV auf. Die Partikelgrößenverteilung (PSD) korrelierte mit dem Fettgehalt der Saponinextrakte. Die unbehandelten Extrakte mit einem hohen Fettgehalt von 19,2 % bzw. 16,3 % wiesen eine hohe Partikelgrößenverteilung von im Mittel 1215 nm auf. Dies deutet auf agglomerierte Partikeln nach der Emulgierung von Fetten und Ölen in wässriger Lösung hin. Eine Reduktion des Fettgehaltes resultierte indessen in eine geringe Partikelgröße. Beispielsweise wies ein Saponinextrakt nach Entfettung der Schale einen Fettgehalt von 9,5 % und eine mittlere Partikelgrößenverteilung von 590 nm auf.

Die gewonnenen Extrakte wiesen einen Saponingehalt von im Mittel 49,9 %TS und einen Glucosidgehalt von im Mittel 53,3 % auf. Die Extrakte, die ohne einem Aufbereitungsverfahren gewonnen wurden, zeigten einen hohen Fettanteil von im Mittel 18 % und einen Proteingehalt von im Mittel 7,8 %. Die Ausfällung der Proteine am isoelektrischen Punkt verminderte in den Extrakten den Fettgehalt um ca. 40 % und den Proteingehalt um ca. 20 %. Eine Behandlung der Schale mit Petrolether reduzierte den Fettgehalt um geringfügige 30 %. Der Proteingehalt von im Mittel 7,4 % blieb annähernd unverändert. Ein mittlerer Aschegehalt von 16,7 % weist auf einen hohen Mineralstoffgehalt hin. Eine hohe Leitfähigkeit von 2200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wurde in den wässrigen Lösungen ermittelt. Die Inhaltsstoffe beeinflussen im Allgemeinen die tensidischen und elektrokinetischen Eigenschaften der Saponine.

Diese Untersuchungen der Tensideigenschaften zeigten deutlich, dass die Qualität der Saponinextrakte von den Aufbereitungsverfahren beeinflusst wird. Eine Ausfällung der Proteine verminderte den Gehalt von oberflächenaktiven Substanzen und ist als Reinigungsverfahren für den Saponinextrakt nicht geeignet. Die Entfettung der Schale resultierte in einer Erhöhung der Reinigungsleistung und Erniedrigung der Schaumaktivität. Die ersten orientierenden Formulierungsversuche von rinse-off Produkten (Haarshampoo) mit den entfetteten Extrakten und deren Bewertung zeigten eine zu hohe Waschleistung durch stark entfettende Eigenschaften und ein zu geringes Schaumverhalten der Beispielsprodukte. Das unbehandelte Saponinextrakt zeigte hinsichtlich der Reinigungsleistung mildere Eigenschaften und ein höheres Schäumverhalten.

4.2.4.6. Aufreinigung der ethanolschen Saponinextrakte mittels Ultrafiltration

Die Entwicklung des Extraktionsverfahrens führte zur Gewinnung eines Saponinextraktes mit einer Zusammensetzung aus im Mittel 50 % Saponinen, 15 % Fetten und Ölen, 8 % Proteinen, 15 % Asche und geringen Mengen an Flavonoiden und Tanninen. Alle Inhaltsstoffe, die in Wasser und Ethanol gut löslich sind, wurden mit dem Verfahren aus der Schale herausgelöst. Einige Substanzen wie beispielsweise Fettsäuren und Tannine stellen jedoch unerwünschte Begleitstoffe dar. Der Extrakt soll charakteristische tensidische Eigenschaften wie ein hohes Schäumverhalten, eine hohe Schaumstabilität und eine milde Waschaktivität aufweisen. Letztendlich ist ein Extrakt mit einer guten Zusammensetzung von oberflächenaktiven Substanzen anzustreben.

Das Ziel war eine Methode für die Reinigung und Aufkonzentrierung des Saponinextraktes mit Hilfe der Membrantechnik zu entwickeln. Membranverfahren werden derzeit vor allem in der milchverarbeitenden Industrie verwendet, um einzelne Komponenten aus einer Lösung oder Suspension abzutrennen. Es handelt sich um druckgesteuerte Verfahren, bei denen die Trennung durch Unterschiede in der Größe, der Ladung oder der Form der zu trennenden Moleküle oder Partikel erzielt wird. Diese Verfahren sind im Hinblick auf die zu trennenden Komponenten sehr schonend und für empfindliche Substanzen sehr gut geeignet.

Ein Großteil der Proteine der Quinoa ist oberflächenaktiv und trägt zu den Tensid- und Emulgatoreigenschaften bei. Aus der Literatur ist indessen bekannt, dass ein hoher Anteil von niedermolekularen Stickstoffverbindungen die Emulgier- und Schaumeigenschaften verringern. Durch die Entfernung dieser Substanzen kann der Extrakt mit höhermolekularen

Inhaltstoffen angereichert und dadurch die Tenseigenschaften verbessert werden. Die Trennung von Proteinen erfolgt über die Größe und/oder die Ladung. Eine zufrieden stellende Trennung in Proteinfractionen kann daher nur erreicht werden, wenn bezüglich der Trenneigenschaft ein ausreichend großer Unterschied vorliegt.

Das Quinoasaponin stellt ein anionisches Tensid dar, das oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration in wässriger Lösung Aggregate bildet. Das Aggregationsverhalten von Tensiden wird in der Membrantechnologie (Micellar-enhanced Ultrafiltration, MEUF) häufig dazu genutzt, eine bessere Trennung von Tensidlösungen zu erzielen. In nichtwässrigen Lösungen ist die Mizellenbildung von Tensiden jedoch äußerst gering bis nicht vorhanden. Die Saponinmoleküle liegen in dem Lösungsmittel Ethanol vorwiegend als Monomere mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 2000 vor. Durch ein Membranscreening soll das Ausmaß der Retention für die Saponinmoleküle ermittelt werden. Bei der Auswahl einer geeigneten Membran ist neben dem Retentionsverhalten für Saponine auch das Permeationsverhalten von niedermolekularen Substanzen (Stickstoffverbindungen und Kohlenhydrate) von Bedeutung.

In nichtwässriger Umgebung bzw. in einem Ethanol-Wasser-Gemisch mit geringer Dielektrizitätskonstante nehmen die elektrostatischen Wechselwirkungen und demzufolge auch die Affinität der Partikeln zu der Membranoberfläche ab. Das Lösungsmittel Ethanol erzeugt ein weniger polares Medium. Dadurch werden die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Saponin und hydrophober Membran reduziert. Die vorliegenden hydrophoben Wechselwirkungen werden generell mit zunehmender Temperatur und höherer Ionenstärke verstärkt. Hydrophile und hydrophobe Ultrafiltrationsmembranen sollen für die Reinigung und Aufkonzentrierung des ethanolischen Saponinextraktes herangezogen und die Trennleistung und die Wechselwirkungen zwischen den Extraktinhaltsstoffen und der Membranoberfläche untersucht werden. Demgemäß soll das kolloidale und adsorptive Verhalten der Saponine, Proteine und niedermolekularen Kohlenhydrate auf den unterschiedlichen Membranoberflächen ermittelt werden. Ausschlaggebend für eine erfolgreiche Reinigung bzw. Aufkonzentrierung sind das grundlegende Verständnis der Wechselwirkungskräfte in ethanolischen Medien sowie das Adsorptionsverhalten der Saponine auf der Membranoberfläche.

Für die Reinigung und Aufkonzentrierung des Saponinextraktes sollen somit folgende Arbeitsschwerpunkte durchgeführt werden:

- Membranscreening für ethanolische Saponinextrakte
- Reinigung durch Aufkonzentrierung und Abtrennung niedermolekularer Inhaltsstoffe
- Reinigung durch Diafiltrationsverfahren

Durchführung der Ultrafiltrationsversuche

Die Ultrafiltrationsversuche wurden bei einem Transmembrandruck von 4 bar durchgeführt. Während der Filtration wurden der Flux (J), Transmembrandruck (Δp_{TM}) und die Überströmungsgeschwindigkeit (v) in Abhängigkeit der Filtrationszeit gemessen. Die Feedlösung, das Permeat und das letzte Retentat wurden je nach Anforderung auf folgende Parameter, die in dem Kapitel „Verwendete Methoden und Daten“ unter Pkt. 4.2.2 beschrieben sind, untersucht:

- Bestimmung der Trockensubstanz (TS)
- Bestimmung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit (κ)
- Bestimmung der Saponin-, Glucosid- und Proteingehalte
- Bestimmung des Zetapotentials (ζ)
- Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Membranscreening für Saponinextrakt

Für das Membran-Screening wurden UF-Membranen mit MWCO von 5 kDa, 10 kDa und 20 kDa auf Basis von Polyethersulfon (PES) und Cellulose (RC) herangezogen. Die Membranen wurden vor den Versuchen in ethanolischer Lösung konditioniert. Die Feedlösung stellte ein Saponinextrakt ohne Schalenvorbehandlung in 50 v/v %-iger Ethanolösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 2,64 % dar. Die Feststoffe des Saponinextraktes wurden durch eine zweifache Glasfaserfiltration entfernt. Die Ultrafiltrationsversuche wurden bei einem Transmembrandruck von 4,0 bar und einer Überströmungsgeschwindigkeit von $1,16 \text{ ms}^{-1}$ durchgeführt. Die Temperatur betrug 25°C und die Filtrationszeit 60 Minuten. Die Membranen wurden auf die Permeationsleistung und Rückhaltevermögen für die relevanten Inhaltsstoffe des Saponinextraktes untersucht.

Zielsetzung	Ermittlung der Permeabilität und des Retentionsverhaltens der UF-Membranen	
Membran	PES: UP 005 PES: UP 010 PES: UP 020 RC: UC 010	
Feedlösung	50 v/v %-iger EtOH-Saponinextrakt	
TS Saponinextrakt	[g/100g]	2,64
Flowrate	[ml/min]	Setpoint 330
Transmembrandruck	[bar]	Setpoint 4,0
Temperatur	[$^\circ\text{C}$]	25
CFUF-Dauer	[min]	60

Tabelle 4.2- 18: Parameter für Membranscreening (kleiner MWCO-Bereich)

Bei einer Temperatur von 25°C zeigten die Polyethersulfon-Membranen für das Saponinextrakt mit zunehmendem MWCO eine Zunahme der Permeabilität. Den höchsten Flux von $65 \text{ l/m}^2\text{h}$ wies naturgemäß die PES-Membran mit einem höheren MWCO von 20 kDa auf. Die hydrophile Cellulosemembran UC 010 zeigte für das Saponinextrakt eine Permeabilität von $30 \text{ l/m}^2\text{h}$.

Membranscreening	UF-Behandlung			
	UP 005	UP 010	UP 020	UC 010

<i>TS (g/100g)</i>				
Feed	2,13	2,13	2,13	2,13
Permeat	0,05	0,48	1,13	1,31
Retentat	2,24	2,57	2,46	2,35
<i>Protein (g/100g)</i>				
Feed	0,83	1,03	1,15	0,83
Permeat	0,73	0,84	0,98	1,02
Retentat	0,87	0,95	0,33	1,12
Retention (%)	12,0	18,4	14,8	0,0
<i>Glucoside (g/100g)</i>				
Feed	1,47	1,58	1,58	1,48
Permeat	0,05	0,32	0,70	0,76
Retentat	1,47	1,76	1,78	1,49
Retention (%)	96,6	79,7	55,7	48,6
<i>Saponine (Area/11μl wet basis)</i>				
Feed	976	976	976	976
Permeat	107	312	571	588
Retentat	1748	1088	1115	1950
Retention (%)	89,0	68,0	41,5	39,8
<i>Parameter Ultrafiltration</i>				
VCR	1,09	1,27	1,60	1,21
v (ms^{-1})	0,57	0,74	0,71	0,74
TMP (bar)	4,1	4,1	4,1	4,3
Flux (l/m^2h)	15	35	65	30

Tabelle 4.2- 19: Membranscreening; Membranen UP 005, UP 010, UP 020 und UC 010

Die PES-Membranen (UP) zeigten für die Saponine ein gutes Trennverhalten. Mit abnehmendem MWCO wurde eine Zunahme der Retention für Saponine, Zucker und Proteine erzielt. So wies die PES-Membran mit einem MWCO von 5 kDa für das Saponin das höchste Retentionsverhalten von 89 % auf. Die PES-Membran mit einem MWCO von 20 kDa retentierte geringe 41,5 % der Saponine. Die ermittelten Saponingehalte in den Permeaten korrelierten annähernd mit den Glucosidgehalten. Die Bestimmung der Glucoside erfasste neben den mono- und bisdesmosidische Molekülen auch die freien Zuckermoleküle in Lösung. Es wurde im Vergleich zu den Saponingehalten ein um im Mittel 15 % höherer Glucosidgehalt in den Permeaten und Retentaten erhalten.

Die PES-Membran und die stark hydrophile RC-Membran mit demselben MWCO von 10 kDa zeigten ein unterschiedliches Rückhaltevermögen für die gelösten Inhaltsstoffe. Die Membran aus regenerierter Cellulose (UC 010) wies ein niedriges Retentionsverhalten für Saponine und Proteine auf. Die Saponine wurden zu 39,8 % retentiert und die Proteine passierten vollständig die Membran. Im Vergleich dazu wurden von der UP 010 68 % der Saponine und 18,4 % der Proteine zurückgehalten.

Die PES-Membran wies bei einem pH-Wert des Saponinextraktes von 6,7 ein Zetapotential von -14,8 mV auf. Im Vergleich dazu zeigte die regenerierte Cellulosemembran ein geringeres Zetapotential von -8,7 mV. Bei einem pH-Wert von 6,7 wurde von der Saponinlösung in 50 v/v %-iger Ethanolösung ein Zetapotential von -19,5 mV ermittelt. Durch elektrostatische Abstoßung zwischen den Saponinmolekülen mit einer Partikelgröße von 265 nm und der PES-Membran wurde eine höhere Retention erzielt. Die Cellulosemembran ermöglichte durch geringe elektrostatische Wechselwirkungen eine höhere Permeation der löslichen Inhaltsstoffe.

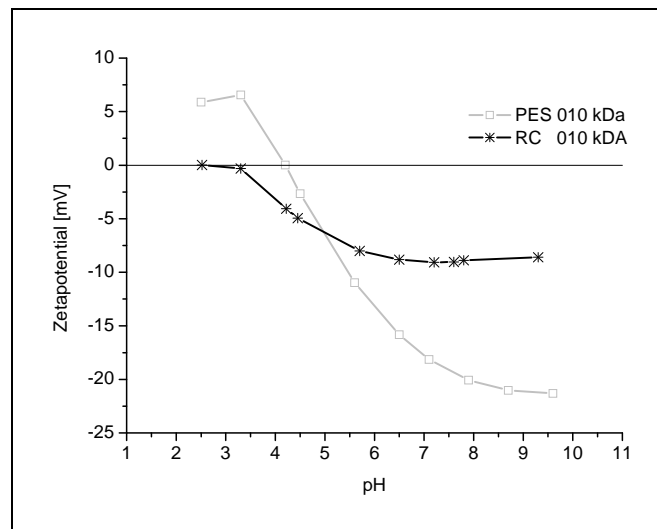


Abbildung 4.2- 38: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes von PES- und RC Membran (MWCO 10 kDa), Elektrolyt: 10^{-3} M KCl-Lösung

	ζ [mV]	Partikelgröße [nm]
Saponinextrakt pH 6,7 in 50 v/v % EtOH	-19,5	265

Tabelle 4.2- 20: Zetapotential (ζ) und Partikelgröße des Saponinextraktes in 50 v/v %-iger Ethanolösung bei einem pH-Wert von 6,7

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die hydrophile Membran auf Basis regenerierter Cellulose für die Reinigung und Aufkonzentrierung des Saponinextraktes durch die hohe Permeabilität der Inhaltsstoffe in ethanolischer Lösung nicht geeignet ist.

Die Proteine wurden, unabhängig dem MWCO-Bereich, von der PES-Membranen im Mittel zu 15 % retentiert. Das bedeutet, dass in den ethanolischen Saponinextrakten mindestens zwei unterschiedliche Proteintypen vorliegen. Die Proteine der Retentate sind Polymere, die für eine Permeation zu große Partikelgrößen aufweisen und von der Membran retentiert oder auf der Membranoberfläche adsorbiert wurden. Die Proteine im Permeat passieren die Membranporen ohne selektives Retentionsverhalten und bestehen aus kleinen Proteinmolekülen, Aminosäuren und anderen Stickstoff-Komponenten.

Reinigung durch Aufkonzentrierung des Saponinextraktes mit Ultrafiltration

Das Ziel stellte die Abtrennung der niedermolekularen Inhaltsstoffe des ethanolischen Saponinextraktes mit dem Ultrafiltrationsverfahren dar. Der Reinigungsfaktor des Verfahrens ergibt sich aus dem Molekular Weight Cut Off der Membran (MWCO), dem Retentionsverhalten der Membran (R) und dem Aufkonzentrierungsfaktor (VCR).

Für die Herstellung des ethanolischen Saponinextraktes wurden die Schalen mit Petrolether bei 35°C bis 40 °C für eine Stunde entfettet und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Extraktion wurde mit 50 v/v%-iger Ethanolösung bei einer Temperatur von 40 °C für zwei Stunden durchgeführt. Die physikalisch-chemischen Parameter des Saponinextraktes sind in Tabelle 4.2- 21 dargestellt.

Gewicht	[G]	[kg]	15
Alkoholgehalt	[EtOH]	v/v %	45
Trockensubstanz	[TS]	[%]	2,72
Dichte	[$\rho_{20^\circ\text{C}}$]	[g/ml]	0,94
Brix	[Brix]	[°]	17,9
Brechungsindex	[n_D]	[]	1,3595
Viskosität	[η]	[mPas]	2,664

Tabelle 4.2- 21: Parameter des Saponinextraktes für die Reinigung und Aufkonzentrierung

Für die Reinigung und Aufkonzentrierung des ethanolischen Saponinextraktes wurde die UF-Membran mit einem MWCO von 10 kDa herangezogen. Das Membranmodul wurde mit 50 v/v%-iger Ethanolösung vorkonditioniert. Der Ultrafiltrationsversuch wurde bei einem Transmembrandruck von 4,0 bar und einer Überströmungsgeschwindigkeit von $0,65 \text{ ms}^{-1}$ durchgeführt. Die Aufkonzentrierung erfolgte nach Erreichen des stationären Flux-Gleichgewichtes. Bis zu dieser Gleichgewichtseinstellung wurde das Permeat im Kreislauf geführt. Die Temperatur betrug 25°C und die Filtrationszeit 6 Stunden. Die Untersuchungen beinhalteten die Bestimmung der Permeabilität der Membran sowie die Ermittlung des Rückhaltevermögens der Membran für die relevanten Inhaltsstoffe (Glucoside, Proteine und Mineralstoffe).

Das Retentat wurde gefriergetrocknet und auf die Tenseideigenschaften untersucht.

Zielsetzung		Reinigung durch Aufkonzentrierung des Saponinextraktes
Membran		PES: UP 010
Membran-Konditionierung		1 d 50 v/v%-ige EtOH-Lösung; 30 min bei 1 bar
Feedlösung		Entfettung Schale; 45 v/v % Ethanolextrakt; (pH 6,9)
Flowrate	[ml/min]	Setpoint 320
Transmembrandruck	[bar]	Setpoint 4,0
Temperatur	[°C]	25
CFUF-Dauer	[min]	360

Tabelle 4.2- 22: Parameter der Ultrafiltrationsversuche für Reinigung und Aufkonzentrierung

In Tabelle 4.2- 23 sind die Ergebnisse der Reinigung durch Aufkonzentrierung von dem ethanolischen und fettreduzierten Saponinextrakt mit der Membran UP 010 bei einer Temperatur von 25°C dargestellt.

Reinigung und Aufkonzentrierung Filtrationsdauer	UF-Behandlung UP 010		
	60 min	120 min	360 min
<i>Mineralstoffe, Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]</i>			
Feed	1570	1570	1570
Permeat	1080	1175	1175
Retentat	-	-	1815
Retention (%)	31,2	25,2	25,2
<i>Protein (g/100g)</i>			
Feed	0,85	0,85	0,85
Permeat	0,86	1,02	0,60
Retentat	-	-	0,87
Retention (%)	0,0	0,0	29,4
<i>Glucoside (g/100g)</i>			
Feed	2,15	2,15	2,15
Permeat	0,78	0,74	0,75
Retentat	-	-	3,11
Retention (%)	63,7	65,6	65,1
<i>Parameter Ultrafiltration</i>			
VCR	1,11	1,25	1,70
v (ms^{-1})	0,6	0,6	0,6
TMP (bar)	4,0	4,0	4,0
Flux ($\text{l}/\text{m}^2\text{h}$)	35	32	22

Tabelle 4.2- 23: Ultrafiltration: Reinigung durch Aufkonzentrierung von Saponinextrakt mit Membran UP 010 bei einer Temperatur von 25°C, (Extrakt mit Schalenentfettung)

Bei der Aufkonzentrierung des Saponinextraktes bis zu einem Volumen-Konzentrationsverhältnis (VCR) von 1,7 erzielte die PES-Membran mit einem MWCO von 10 kDa für die Glucoside einen Rückhalt von 65,1 % und für die Proteine einen Rückhalt von 29,4 %. Die Mineralstoffe wurden zu 25 % von der Membran zurückgehalten.

Der ethanolische Saponinextrakt wies einen Glucosidgehalt von 3,11 g/100g und einen Proteingehalt von 0,87 g/100g auf. Der bisdesmosidische Anteil wurden somit um 44 % und der Stickstoffanteil um geringfügige 2 % im Extrakt erhöht. Die Mineralstoffe nahmen im ethanolischen Saponin-Retentat um 15 % zu.

Die Aufkonzentrierung bewirkte einen Extrakt mit einem höheren Gehalt an oberflächenaktiven Substanzen. Die gelösten Inhaltsstoffe von kleiner

Partikelgrößenverteilung wie beispielsweise die niedermolekularen Stickstoffverbindungen wurden durch das Verfahren abtrennt.

Das gereinigte, aufkonzentrierte Saponinextrakt wurde einer Gefriertrocknung unterzogen und der Trockenextrakt für die Ermittlung der Tensideigenschaften in wässriger Lösung auf folgende Parameter untersucht:

- Bestimmung des pH-Wertes, der Leitfähigkeit (κ) und Trübung
- Bestimmung des Zetapotentials (ζ) und der Partikelgrößenverteilung
- Bestimmung der Oberflächenspannung (σ) und der Kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc)
- Bestimmung der Schaumbildungsindex (SBV) und der Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm})
- Bestimmung der Saponin-, Glucosid- und Proteingehalte

Als Referenzmuster dienten folgende Saponin-Trockenextrakte:

Extrakt-No.:	Beschreibung Extrakt
2008	Referenz: Saponinextrakt ohne Schalenentfettung
18	Referenz: Saponinextrakt mit Schalenentfettung

Tabelle 4.2- 24: Referenzmuster (Saponinextrakte) für die Beurteilung der Tensideigenschaften

Für die Ermittlung der Qualität der Saponintrockenextrakte wurden wässrige Lösungen hergestellt und auf die physikalisch-chemischen und Tensid-Eigenschaften untersucht.

		Extrakt-No.: 2008 ohne Entfettung	Extrakt-No.: 18 mit Entfettung	Extrakt-No.: 19 mit Entfettung UF-Konzentrat
Farbe Pulver	[]	hellbraun	mittelbraun	dunkelbraun
Trübung [10 g/l]	[FNU]	75	195	55
pH [10 g/l]	[]	6,0	6,1	6,1
Leitfähigkeit [10 g/l]	[μ S/cm]	1940	1970	1870
Zetapotential	[mV]	-48,2	-43,3	-31,7
Mittlere Partikelgrösse	[nm]	875	560	310
Oberflächenspannung	[mN/m]	34,8	36,5	36,0
cmc	[mg/l]	240	275	315
SBV	[-]	1,7	1,7	1,8
SZZ _{30mm}	[s]	410	500	540
Saponin	[Area]	49,7	57,7	62,3
Glucosid	[g/100g]	48,5	56,9	62,5
Protein	[g/100g]	9,0	6,8	6,1

Tabelle 4.2- 25: Charakterisierung von Saponinextrakt ohne Schalenentfettung (Extrakt-No.: 2008), Saponinextrakt mit Schalenentfettung (Extrakt-No.: 18) und Saponinextrakt mit Schalenentfettung und UF-Aufkonzentrierung (Extrakt-No.: 19)

Das mittels Ultrafiltration aufkonzentrierte und gefriergetrocknete Saponinextrakt zeigte in Wasser eine gute Löslichkeit mit einer geringen Trübung von 55 Trübungseinheiten (FNU) und durch Permeation der Mineralstoffe eine geringere Leitfähigkeit von 1870 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Der Extrakt wies im Vergleich zu den Referenzprodukten ein geringeres Zetapotential von -31,7 mV auf, das auf die Abtrennung von negativ geladenen Substanzen zurückzuführen ist.

Das wässrige UF-Produkt zeigte von den untersuchten Saponinextrakten die kleinste Partikelgröße von 310 nm auf. Dies deutet auf die Entfernung von Fetten und Ölen während dem Reinigungsverfahren hin. Fette und Öle werden von Tensidmolekülen emulgiert und erzielen dadurch hohe Partikelgrößen. In den Referenzprodukten wurde von dem unbehandelten Saponinextrakt (Extrakt-No.: 2008) eine Partikelgröße von 875 nm und von dem Saponinextrakt, nach einer teilweisen Entfettung der Schale, (Extrakt-No.: 18) eine Partikelgröße von 560 nm ermittelt.

Vergleichbar mit den Referenzprodukten zeigte das UF-Produkt eine Oberflächenspannung von 36 mN/m auf. Indessen wurde von dem UF-Extrakt eine deutlich höhere Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) von 315 mg/l ermittelt. Dies wurde einerseits durch Abtrennung von oberflächenaktiven Substanzen während dem Ultrafiltrationsverfahren verursacht. Andererseits wird angenommen, dass durch den Entfettungsprozess mit Petrolether Substanzen mit Tensideigenschaften aus der Schale entfernt wurden.

Die Bestimmung der schaumrelevanten Parameter des UF-Produktes zeigte im Vergleich zu den Referenzprodukten eine bessere Qualität. Das aufkonzentrierte Saponinextrakt wies einen Schaumindex (SBV) von 1,8 und eine geringfügig höhere Schaumstabilität mit einer Schaumzerfallszeit ($\text{SZZ}_{30\text{mm}}$) von 540 s auf. Dies ist wiederum auf die Entfernung von niedermolekularen Inhaltsstoffen während der Ultrafiltration zurückzuführen, die einen negativen Einfluss auf die Schaumeigenschaften ausüben.

Das UF-Produkt wies einen Saponingehalt von 62,3 % und einen Proteingehalt von 6,1 % auf. Das Aufkonzentrierungsverfahren erhöhte im Vergleich zu dem unbehandelten Referenzprodukt den prozentuellen Anteil der wertgebenden Substanzen (Saponine und Glucoside) um 20 % und reduzierte in Kombination mit dem Entfettungsverfahren den Stickstoffgehalt um 47 %.

Mit dem Ultrafiltrationsverfahren kann die Qualität des Saponinextraktes somit verbessert werden. Die modifizierte Zusammensetzung des Saponinextraktes resultiert ebenso in eine erhöhte Oberflächenaktivität. Durch das Verfahren kann die starke Waschaktivität abgeschwächt und das Schäumverhalten sowie die Schaumstabilität des Saponinextraktes erhöht werden.

Reinigung des Saponinextraktes mittels Diafiltrationsverfahren

Der Saponinextrakt soll mit einem Diafiltrationsverfahren gereinigt werden. Mit diesem Membrantrennverfahren können Salze reduziert, ausgetauscht oder Kontaminationen mit geringem Molekulargewicht entfernt werden. Bei der kontinuierlichen Diafiltration wird die Diafiltrationslösung in derselben Höhe wie der Permeatfluss der Feedlösung zugesetzt. Durch die Abtrennung von niedermolekularen Kontaminationen sollen der Reinigungsfaktor und die Saponinausbeute erhöht werden. Die Reinigung des Saponinextraktes erfolgte in einer ethanolischen Lösung bei einem pH-Wert von 6,7 und einer Leitfähigkeit von 1200

$\mu\text{S/cm}$ (Ionenstärke von ca. 0,01 M). Bei diesem pH-Wert wies das Saponinextrakt ein negatives Zetapotential auf und hydrophobe sowie elektrostatische Wechselwirkungen sind für die Retention der Saponine verantwortlich. Durch die Permeation der Mineralsalze nehmen die Ionenstärke des Retentates und demzufolge die ionischen Wechselwirkungen zwischen Protein und Membran mit zunehmender Diafiltrationszeit ab. Da die Retention der Proteine von der Salzkonzentration abhängig ist, kann durch Änderung der Ionenstärke des Saponinextraktes der Rückhalt kontrolliert werden (ISCR = Ionenstärke-kontrollierte Retention).

In der Nähe des isoelektrischen Punktes (IEP) der Proteine bei einem pH-Wert von 4,7 besitzt die Ionenstärke keinen Einfluss auf das Retentionsverhalten der Membran. Die Zugabe von Salzen ober- und unterhalb des IEP erhöht die elektrostatischen Wechselwirkungen. Dies kann zu einer Proteinagglomeration oder durch Dämpfung der elektrischen Ladungen zu einer Erhöhung der Proteinlöslichkeit führen. In diesem Fall können die Ionen ihr Hydratwasser an das Protein herantragen (salting-in-Effekt) und dadurch ihre Löslichkeit erhöhen. Die Permeation der Proteine ist somit von der Ionenstärke und den herrschenden Wechselwirkungen abhängig und lässt sich nur empirisch ermitteln.

Für die Reinigung des Saponinextraktes mittels Diafiltration wurden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt. Das erste Verfahren stellte die Abtrennung der niedermolekularen Inhaltsstoffe bei kontinuierlicher Abnahme der Ionenstärke des Saponinextraktes dar. Eine 50 v/v %-ige Ethanolösung wurde als Diafiltrationslösung herangezogen. Das zweite Verfahren entsprach einem Ionenstärke-kontrollierten Retentionsversuch und wurde durch die Zugabe einer 50 v/v %-igen Ethanolösung mit einem konstanten Salzgehalt erreicht.

Da auch der zweite Diafiltrationsversuch eine Verschlechterung der Extraktqualität hinsichtlich der Tensideigenschaften bewirkte, wurde auf die Darstellung der Filtrationsergebnisse verzichtet.

Für die Reinigung des ethanolischen Saponinextraktes wurde eine PES-Membran mit einem MWCO von 10 kDa herangezogen. Das Membranmodul wurde mit einer 50 v/v %-igen Ethanolösung vorkonditioniert. Die Ultrafiltrationsversuche wurden bei einem Transmembrandruck von 4,0 bar und einer Überströmungsgeschwindigkeit von $0,6 \text{ ms}^{-1}$ durchgeführt. Die Temperatur betrug 25°C und die Filtrationszeit 6 Stunden.

Die Untersuchungen beinhalteten die Bestimmung der Partikelgröße sowie die Ermittlung des Retentionsverhaltens der Membran für die relevanten Inhaltsstoffe (Mineralstoffe, Glucoside und Proteine). Die Retentate wurde gefriergetrocknet und auf die Tensideigenschaften untersucht.

Zielsetzung		Reinigung des Saponinextraktes mittels Diafiltration
Membran		PES: UP 010
Membran-Konditionierung		1 d in 50 v/v % EtOH/H ₂ O; 60 min bei 1 bar
Feedlösung		Entfettung der Schale; 45 v/v % Ethanolextrakt;
Diafiltrationslösung Nr. 1	[%]	50 v/v Ethanol; $\kappa = 10 \mu\text{S/cm}$
Diafiltrationslösung Nr. 2	[%]	50 v/v Ethanol; $\kappa = 1000 \mu\text{S/cm}$
Flowrate	[ml/min]	Setpoint 320
Transmembrandruck	[bar]	Setpoint 4,0

Temperatur	[°C]	25
CFUF-Dauer	[min]	6 h

Tabelle 4.2- 26: Parameter für Reinigung des Saponinextraktes mittels Diafiltration

In Tabelle 4.2- 27 sind die Ergebnisse der Diafiltration von dem fettreduzierten Saponinextrakt mit der Membran UP 010 bei einer Temperatur von 25 °C dargestellt. Als Diafiltrationslösung wurde eine 50 v/v %-ige Ethanollösung mit einer geringen Ionenstärke von 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ herangezogen.

Diafiltrationslösung 50 v/v % Ethanol κ 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$	UF-Behandlung UP 010						
	60	120	180	240	300	360	420
Filtrationsdauer	min	min	min	min	min	min	min
<i>Mittlere Partikelgrösse [nm]</i>							
Feed	355						
Retentat	185	440	310	450	390	320	290
<i>Mineralstoffe, Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]</i>							
Feed	1225						
Permeat	910	800	710	675	605	540	480
Retentat	1285	1232	1160	1160	1110	1050	940
Retention (%)	40,3	47,5	53,4	55,7	60,3	64,6	68,5
<i>Protein (g/100g)</i>							
Feed	0,65						
Permeat	0,51	0,64	0,675	0,55	0,54	0,54	0,53
Retentat	0,61	0,61	0,63	0,71	0,65	0,65	0,67
Retention (%)	21,5	1,5	0,0	15,4	16,9	16,9	18,5
<i>Glucoside (g/100g)</i>							
Feed	2,22						
Permeat	0,59	0,52	0,49	0,48	0,49	0,45	0,50
Retentat	1,92	1,89	1,73	1,83	1,91	1,62	1,74
Retention (%)	73,4	76,6	77,9	78,4	77,9	79,7	77,5
<i>Parameter Ultrafiltration</i>							
Diafiltrationszyklus	0,14	0,24	0,34	0,46	0,59	0,68	0,82
VCR	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
v (ms^{-1})	0,6	0,6	0,6	0,6,	0,6	0,6	0,6
TMP (bar)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Flux ($\text{l}/\text{m}^2\text{h}$)	35	35	36	32	31	31	31

Tabelle 4.2- 27: Reinigung des Saponinextraktes mittels Diafiltration mit PES-Membran UP 010; (Saponinextrakt mit Schalenentfettung); Diafiltrationslösung (1): 50 v/v %-ige Ethanollösung mit einer Leitfähigkeit von 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Diafiltrationszyklus: 0,8

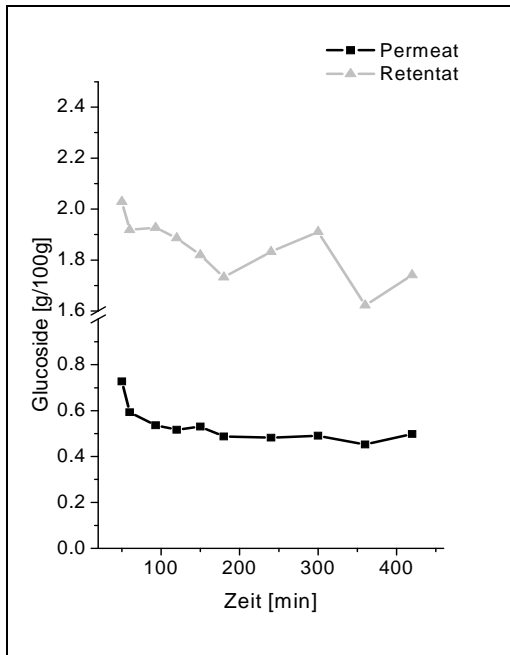


Abbildung 4.2- 39: Glucosidgehalt von Permeat und Retentat, Diafiltration

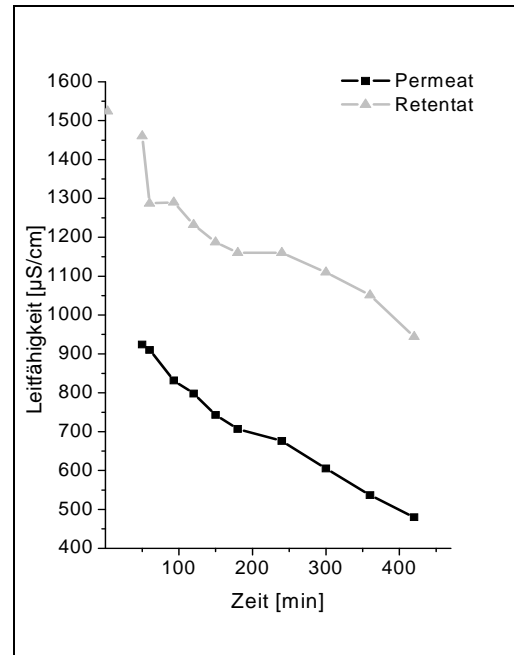


Abbildung 4.2- 40: Leitfähigkeit von Permeat und Retentat, Diafiltration

Die durchgeführten Diafiltrationsversuche von dem ethanolischen Saponinextrakt zeigten im Vergleich zu dem konventionellen Membranverfahren ein höheres Retentionsverhalten der Membran für Glucoside und Proteine. Bei abnehmender Ionenstärke des Saponinextraktes von 1285 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf 940 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und nach einem Diafiltrationszyklus von 0,8 wurden im Mittel 77,5 % der Glucoside und im Mittel 18,5 % der Proteine von der Membran retentiert. Das bedeutet, dass die Anreicherung der Glucoside und die Abtrennung der Proteine geringfügig verbessert werden konnte.

Der gereinigte ethanolische Saponinextrakt wurde einer Gefriertrocknung unterzogen und für die Ermittlung der physikalisch-chemischen und Tensid-Eigenschaften auf folgende Parameter untersucht:

- Bestimmung der Trockensubstanz (TS), des pH-Wertes und der Leitfähigkeit (κ)
- Bestimmung des Zetapotentials (ζ) und der Partikelgrößenverteilung
- Bestimmung der Oberflächenspannung (σ)
- Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc)
- Bestimmung des Schaumbildungsindex (SBV) und der Schaumzerfallszeit ($\text{SSZ}_{30\text{mm}}$)
- Bestimmung der Saponin-, Glucosid- und Proteingehalte

Als Referenz diente ein gewonnenes Extrakt nach Entfettung der Schale.

Extrakt-No.:	Beschreibung Extrakt
13	Referenz: nach Entfettung der Schale
15	Schalenenfettung und Diafiltration I (50 v/v %-ige EtOH-Lösung: 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

Tabelle 4.2- 28: Probenbezeichnung des Referenzproduktes und der mittels Diafiltration gereinigten Saponinextrakte

Für die Ermittlung der Qualität der Saponintrockenextrakte wurden wässrige Lösungen hergestellt und auf die physikalisch-chemischen und Tensid-Eigenschaften untersucht.

		Extrakt-No.:13 Referenz	Extrakt-No.: 15 Diafiltration I
Farbe Pulver	[]	beige	beige
pH [10 g/l]	[]	6,1	6,4
Leitfähigkeit [10 g/l]	[μ S/cm]	1420	1660
Zetapotential	[mV]	-37,9	-43,3
Mittlere Partikelgrösse	[nm]	1420	460
Oberflächenspannung	[mN/m]	30,9	36,4
cmc	[mg/l]	218	315
SBV	[-]	1,82	1,65
SSZ _{30mm}	[s]	777	398
Saponin	[%]	54,2	58,6
Glucosid	[%]	65,50	60,35
Protein	[%]	5,78	4,70

Tabelle 4.2- 29: Charakterisierung der Saponinextrakte mit Schalenentfettung (Extrakt-No.: 13) und mit Schalenentfettung sowie Diafiltration I (Extrakt-No.: 15)

Die gefriergetrockneten Extrakte zeigten abhängig von den Aufbereitungsverfahren unterschiedliche physikalisch-chemische und tensidische Eigenschaften.

Die Leitfähigkeit der Saponinextraktlösung wurde durch das Diafiltrationsverfahren von 1420 μ S/cm auf 1660 μ S/cm erhöht. Es wurde von dem Diafiltrationsprodukt (Extrakt-No.:15) im Vergleich zu dem Referenzmuster (Extrakt-No.: 13) eine geringere Partikelgrößenverteilung von 460 nm ermittelt. Es wird angenommen, dass die Entfettung der Schale von dem Referenzprodukt unvollständig war, was zu einer Emulgierung der noch vorhandenen Fette und Öle mit den Saponinen und letztendlich zu einer hohen Partikelgrößenverteilung führte. Durch den Diafiltrationsprozess konnten Fette und Öle abgetrennt werden.

Der Saponingehalt des Diafiltrationsprodukts konnte durch das Reinigungsverfahren von 54,2 % auf 58,6 %TS erhöht werden. Der Anteil der glucosidischen Verbindungen wurde indessen in den Retentaten um ca. 8 % reduziert. Diese Reduktion ist auf Abtrennung von niedermolekularen hydrophilen Zuckermolekülen zurückzuführen. Zugleich wurde der Proteingehalt des Diafiltrationsprodukts im Mittel um 18 % vermindert. Vergleichbar mit der Zuckerreduktion erfolgte auch in diesem Fall die Abnahme des Proteingehaltes durch Abtrennung von niedermolekularen Stickstoffverbindungen.

Anhand der Versuche konnte gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung des Saponinextraktes durch das Diafiltrationsverfahren modifiziert wurde.

Auch die Oberflächenaktivität des Extraktes wurde durch das Behandlungsverfahren verändert. Das gefriergetrocknete Produkt des Diafiltrationsversuches wies jedoch eine Qualität mit verminderten Tensideigenschaften auf. Es wurde im Vergleich zu dem Referenzprodukt eine reduzierte Oberflächenspannung von 36,4 mN/m sowie eine höhere Kritische Mizellbildungskonzentration von 315 mg/l erhalten. Diese Ergebnisse korrelierten

mit einem geringeren Schaumindex von 1,65 und einer raschen Schaumzerfallszeit von 398s.

Diese Untersuchungsergebnisse zeigen deutlich, dass das Diafiltrationsverfahren als Aufreinigungsverfahren für das Saponinextrakt nicht geeignet ist. Die Abtrennung von oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere die der hydratisierten Proteinmoleküle, resultierte in eine verminderte Tensidqualität des Saponinextraktes.

Zusammenfassung der Ergebnisse „Aufreinigung der Saponinextrakte“

Als Aufbereitungsverfahren wurden in der vorliegenden Arbeit klassische Trennverfahren ausgewählt. Es kamen die Entfettung der Schale, die Proteinausfällung am isoelektrischen Punkt, die Ultrafiltration und die Diafiltration zum Einsatz.

Neben der Erhöhung der Produktausbeute war die Verbesserung der Tensideigenschaften des Saponinextraktes das primäre Ziel. Eine hohe Qualität soll die Verwertung des gewonnenen Saponinextraktes als Co-Tensid in einer Haarshampooformulierung sicherstellen.

Die Arbeiten zur Entwicklung einer geeigneten Aufbereitungsmethode fokussierten die Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung und oberflächenaktiven Eigenschaften der Saponinextrakte. Das besondere Augenmerk galt dem Schäumverhalten und der Reinigungsleistung des Produktes.

Die Entfettung der Schale mit organischen Lösungsmitteln und die Ausfällung der Proteine am isoelektrischen Punkt erzielten durch Abtrennung der Fette, Öle und Proteine eine höhere Saponinausbeute. Die Charakterisierung und insbesondere die Erprobung der Saponinextrakte in einer definierten Haarshampooformulierung zeigten einerseits durch die Entfernung der Fette und Öle eine zu hohe Reinigungsleistung, die in einer Shampooformulierung als zu stark entfettend bewertet wurde. Andererseits wurden durch die unkontrollierte Proteinausfällung am IEP oberflächenaktive Substanzen abgetrennt, die für ein gutes Schaumbildungsvermögen erforderlich sind.

Am Beispiel der Ultrafiltration wurden niedermolekulare Stickstoff- und Zuckerverbindungen abgetrennt, die keine relevanten Schaum- und Reinigungseigenschaften aufwiesen. Das Trennverfahren erzielte eine höhere Saponinausbeute und ein Produkt mit guten tensidischen Eigenschaften.

Aufbauend auf diese Arbeiten wurde für eine zusätzliche Abtrennung von niedermolekularen Inhaltsstoffen ein ionenstärke-kontrolliertes Diafiltrationsverfahren untersucht. Das Aufreinigungsverfahren erzielte dagegen durch ionische und hydrophile Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Ionen eine Abtrennung von oberflächenaktiven Verbindungen insbesondere von hydratisierten Stickstoffverbindungen, was zu einem Verlust der Tensideigenschaften führte. Die Aufbereitung des Saponinextraktes mit Diafiltrationsverfahren zeigte sich somit als nicht geeignet. Die Versuche dienten auch dem grundlegenden Verständnis der Wechselwirkungskräfte in ethanolschen Medien.

Ein effizientes Verfahren stellt somit die Ultrafiltration dar. Die schonende Reinigung erzielte ein Saponinextrakt vor allem für die Anwendung in einer naturkosmetischen Formulierung.

4.2.4.7. Gewinnung der Saponine aus dem Weichwasser der Keimung

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurde der Quinoakeimling als Rohstoff für den Quinoadrink verwendet (siehe Kapitel 4.3). Das bei der Keimung anfallende Weichwasser, das mit den Saponinen angereichert ist, stellt ein Abfallprodukt dar.

Das Ziel war ein Verfahren zur Gewinnung der Saponine aus dem Weichwasser der Keimung zu entwickeln. Das gewonnene Produkt soll als Reinigungsmittel in Haushaltsreinigerprodukten Verwertung finden.

Voraussetzung für die Aufkonzentrierung der Saponine aus dem Weichwasser der Keimung ist die Hemmung der enzymatischen Aktivität, bei der die Biomoleküle wie Proteine, Disaccharide, Polysaccharide und Fette durch Enzyme in ihre Monomere zerlegt werden. Auch das Saponin wird durch Hydrolyse in ein Sapogenin und einen oder mehreren Zuckern umgewandelt. Das Sapogenin zeigt keine tensidischen Eigenschaften.

Durch Auswahl einer geeigneten Vorbehandlung soll das Weichwasser eine ausreichende physikalische und chemische Stabilität erhalten. Die Vorbehandlung des Weichwassers beinhaltet die Abtrennung von unlöslichen Inhaltsstoffen des Keimlings, die Hemmung der enzymatischen Aktivität und die Vermeidung der Bildung von Proteinaggregaten. Für die Klärung des Weichwassers wurden Filtrationsprozesse und für die Stabilisierung chemische Beimengungen in Form von Ethanol ausgewählt. Zur Aufkonzentrierung des Weichwassers wurde das Ultrafiltrationsverfahren herangezogen. Das Produkt wurde auf die chemische

Zusammensetzung und physikalisch-chemischen sowie tensidischen Eigenschaften untersucht.

Für die Aufkonzentrierungsversuche mittels der Ultrafiltration wurde das Weichwasser unterschiedlich stabilisiert. Die Stabilisierung des wässrigen Weichwassers erfolgte durch Abtrennung der unlöslichen Inhaltsstoffe und Kolloide. Aufbauend auf diese Arbeiten wurden zusätzliche Trennversuche mit einem chemisch stabilisierten Weichwasser durchgeführt.

Aufkonzentrierung des ethanolischen Weichwassers mittels Ultrafiltration

Das Ziel stellte die Aufkonzentrierung des Weichwassers bei gleichzeitiger Abtrennung von niedermolekularen Kontaminationen mit dem Ultrafiltrationsverfahren dar. Die Höhe der Saponinausbeute ist vom MWCO (Molekular Weight Cut Off) der Membran, dem Retentionsverhalten der Membran (R) und dem Aufkonzentrierungsfaktor (VCR) abhängig.

Der Keimungsvorgang führte durch die hydrolytische Wirkung der Enzyme zu einer Anreicherung von löslichen und unlöslichen Inhaltsstoffen. Stoffe, die während der Keimung nicht abgebaut wurden, liegen im Weichwasser als unlösliche Kornbestandteile vor und müssen mittels geeigneten Abtrennverfahren entfernt werden.

Für die Herstellung der wässrigen Saponinlösung wurde das Weichwasser mit klassischen Trennverfahren (Filtration, Zentrifugation und Crossflow-Mikrofiltration) vorbehandelt.

Nach Grobabtrennung der unlöslichen Bestandteile wurde dem Weichwasser für eine weitgehende chemische und mikrobielle Stabilisierung Ethanol im Ausmaß von 25 v/v% zugesetzt. Die Ethanolzugabe bewirkte eine Präzipitation von Pektinen und Proteinen. Die gelartigen Pektine gehören zu den Heteropolysacchariden und sind Bestandteile der

Zellwände der Quinoa. Pektine beeinträchtigen die Filtrierbarkeit von Feedlösungen und wurden durch ein zusätzliches Trennverfahren aus dem Weichwasser entfernt.

Grobabtrennung (Kornbestandteile, Stärke,)	Glasfaserfiltration
Stabilisierung, Haltbarkeit	25 v/v %-ige Ethanolzugabe
pH-Wert-Einstellung des Weichwassers	6,0
Feinabtrennung (Pektine, Proteine)	Zentrifugation
Crossflow Mikrofiltration	0,45 µm PVDF Flachmembran bei 40 °C und 0,2 bar; Überströmungsgeschwindigkeit 0,64 ms ⁻¹

Tabelle 4.2- 30: Klärung und Stabilisierung des Weichwassers (Variante 2)

Als Membran wurde eine PES-Membran mit einem MWCO von 5 kDa ausgewählt. Das Membranmodul wurde mit einer 25 v/v %-igen Ethanolösung vorkonditioniert. Der Ultrafiltrationsversuch wurde bei einem Transmembrandruck von 4,7 bar und einer Überströmungsgeschwindigkeit von 0,9 ms⁻¹ durchgeführt. Die Aufkonzentrierung erfolgte bei einer Temperatur von 25 °C bis zu einem Volumen-Konzentrationsverhältnis (VCR) von 10,3. Die Untersuchungen beinhalteten die Bestimmung der Permeabilität der Membran für das ethanolische Weichwasser und die Ermittlung des Rückhaltevermögens der Membran für die Glucoside und Proteine. Ein Referenzprodukt (Saponinextrakt No.: 23) und das ethanolische UF-Konzentrat wurden einer Gefriertrocknung unterzogen und auf die physikalisch-chemischen sowie die Tensid-Eigenschaften untersucht.

Zielsetzung		Aufkonzentrierung des ethanolischen Weichwassers bei einem pH-Wert von 6,0
Membran		PES: UP 005
Membran-Konditionierung		1 d in 25 % v/v EtOH-Lösung
Feedlösung		Vorbehandeltes Weichwasser der Keimung pH 6,0 (Variante 2)
Flowrate	[ml/min]	Setpoint 510
Transmembrandruck	[bar]	Setpoint 4,7
Temperatur	[°C]	25
VCR	[]	Setpoint 10

Tabelle 4.2- 31: Parameter des Ultrafiltrationsversuches für das ethanolische Weichwasser

Die Feedlösung wies ein Zetapotential von -25,3 mV und eine mittlere Partikelgröße von 750 nm auf. Nach der Aufkonzentrierung zeigte das Retentat ein Zetapotential von -15,3 mV und eine mittlere Partikelgröße von 350 nm. Die Abnahme des Zetapotentials und der mittleren Partikelgröße ist auf Adsorption von Partikeln des Retentates an der Membran zurückzuführen. Gleichmaßen deutete die Abnahme der Permeationsleistung der Membran von 100 l/m²h auf 55 l/m²h auf die Bildung von Deck- und Foulingschichten durch Adsorption von Inhaltsstoffen auf der Membranoberfläche hin.

Membran UP 004 Filtrationsdauer [h]	Feed	Permeate					Retentat
		2	5	21	28	46	
<i>Zetapotential [mV]</i>	-25,3	-3,7	-5,7	-6,5	-7,5	-3,2	-15,3
<i>Mittlere Partikelgrösse [nm]</i>	750	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	350
<i>Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]</i>	430	315	310	324	370	420	800
<i>pH-Wert</i>	7,2	6,6	6,8	7,0	7,0	7,1	7,1
<i>Gesamt-Stickstoff (mg/l)</i>	584	546	540	532	530	526	506
Retention (%)		6,5	7,5	8,9	9,2	9,9	
<i>Glucoside (mg/l)</i>	146	59,5	56,7	55,0	80,9	89,9	685
Retention (%)		59,2	61,2	62,3	44,6	38,4	
<i>Parameter Ultrafiltration</i>							
VCR							10,3
v (ms^{-1})		0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	
TMP (bar)		4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	
Flux ($\text{l}/\text{m}^2\text{h}$)		100	77	55	55	55	

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle 4.2- 32: Aufkonzentrierung des ethanolischen Weichwassers mittels CF-Ultrafiltration mit PES-Membran UP 004 bei einer Temperatur von 25°C, (Feedlösung nach Abtrennung der Stärke, Pektine und Feinststoffe)

Die Membran retentierte die Glucoside des ethanolischen Weichwassers im Ausmaß zwischen 38 % und 62 %. Der geringe Rückhalt ist auf die niedrige Tensidkonzentration des Weichwassers (Glucosidgehalt von 146 mg/l) und den Ethanolgehalt zurückzuführen. Dadurch wurde die Kritische Mizellbildungskonzentration ($\text{cmc} = 250 \text{ mg/l}$) unterschritten und die Trennung der Saponine erfolgte in Form von Monomeren. Ein höherer Rückhalt für oberflächenaktive Substanzen kann durch eine höhere Ausgangskonzentration der Wertstoffe in dem Weichwasser erzielt werden. Die Zusammensetzung des Weichwassers ist von der Vorbehandlung der Quinoafrucht abhängig. In dem vorliegenden Versuch wurde die Quinoa vor der Keimung gewaschen. Die Behandlung resultierte in ein Weichwasser mit geringem Saponingehalt. Die Aufkonzentrierung erzielte ein UF-Konzentrat mit einem Glucosidgehalt von 685 mg/l. Die Stickstoffverbindungen wurden von der Membran im geringeren Ausmaß von 8,5 % zurückgehalten.

Die chemische Stabilisierung des Weichwassers mit Ethanol ermöglichte eine Aufkonzentrierung bis zu einem Volumen-Konzentrationsverhältnis (VCR) von 10,3 ohne Aggregation von Partikeln. Für die Ermittlung der Qualität des Weichwasserextraktes wurde das UF-Konzentrat einer Gefriertrocknung unterzogen und die wässrige Lösung auf die physikalisch-chemischen und Tensid-Eigenschaften untersucht. Als Referenz diente das Saponinextrakt No.: 23, das einen Extrakt ohne Schalenvorbehandlung darstellt.

		Referenz- Extrakt No.: 23	Weichwasser- Extrakt
pH	[]	6,2	7,0
Leitfähigkeit	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	2050	3710
Zetapotential	[mV]	-34,3	-28,7
Mittlere Partikelgrösse	[nm]	1020	485
Oberflächenspannung	[mN/m]	35,0	49,8
cmc	[mg/l]	278	287
SBV	[-]	2,08	2,19
SSZ _{30mm}	[s]	310	2380
Saponine	[%]	46,9	34,8
Glucoside	[%]	54,4	37,2
Proteine	[%]	6,5	11,0

Tabelle 4.2- 33: Charakterisierung der gefriergetrockneten Saponinextrakte: Referenzextrakt No.: 22 und Weichwasserextrakt nach einer Aufkonzentrierung auf ein Volumen-Konzentrationsverhältnis (VCR) von 10,3

Das gefriergetrocknete Weichwasserextrakt wies vergleichbar mit dem des Referenzproduktes (Saponinextrakt No.: 23) ein Zetapotential von -28,7 mV auf. Das Referenzmuster stellte einen Saponinextrakt ohne Schalenvorbehandlung dar. In wässriger Lösung wurde von dem Referenzprodukt eine hohe mittlere Partikelgrößenverteilung von 1020 nm ermittelt. Die in dem Extrakt vorhandenen Fette und Öle emulgieren bei Anwesenheit von Tensidmolekülen und bilden Agglomerate mit einer hohen Partikelgrößenverteilung. Das Weichwasserextrakt zeigte eine geringe Partikelgröße von 485 nm. Es wird angenommen, dass einerseits durch eine Aufkonzentrierung auf ein Volumen-Konzentrationsverhältnis von 10,3 die in der 25 v/v %-igen Ethanollösung gelösten Fette und Öle mit dem Permeat entfernt wurden. Andererseits wurde durch den Keimprozess das im Getreidekorn enthaltene Fett bei der Atmung verbraucht oder in Glycerin und Fettsäuren gespalten.

Das Weichwasserextrakt wies im Vergleich zu dem Referenzprodukt einen geringeren Saponin- und Glucosidgehalt von 34,8 % bzw. 37,2 % auf. Durch den geringeren Tensidgehalt wurde die Oberflächenspannung des Wassers von 72 mN/m auf geringfügige 49,8 mN/m reduziert. Das Referenzprodukt mit einem Saponingehalt von 46,9 wies indessen eine Oberflächenspannung von 35,0 mN/m auf.

Die erzielte Reinigungsleistung des Weichwasserextraktes war indessen sehr zufriedenstellend. Eine Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) von 287 mg/l wurde ermittelt. Ebenso zeigte das Weichwasserextrakt ein ausgezeichnetes Schäumverhalten. Ein hohes Schaumbildungsvermögen (SBV) von 2,19 und eine Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}) von 2380s wurden ermittelt. Diese gute Reinigungsleistung und das hohe Schäumverhalten sind einerseits auf die keimungsbedingte Veränderung der Proteinzusammensetzung zurückzuführen. Andererseits wurden durch das Aufkonzentrierungsverfahren jene Proteinfractionen gewonnen, die sehr gute oberflächenaktive Eigenschaften besitzen.

Zusammenfassung der Ergebnisse „Gewinnung der Saponine aus dem Weichwasser“

Der Keimungsvorgang bewirkte durch die fermentative Wirkung der Enzyme im Weichwasser eine Anreicherung von löslichen und unlöslichen Inhaltsstoffen. Die oberflächenaktiven Substanzen konnten mit einem Ultrafiltrationsverfahren gewonnen werden. Zuvor wurden Behandlungsverfahren für die Abtrennung von unlöslichen Substanzen und gebildeten Präzipitaten ausgewählt und erprobt. Als Trennmethode eigneten sich die klassischen Verfahren wie die Filtration, Zentrifugation und die Mikrofiltration. Die Versuche zur Stabilisierung des Weichwassers gehörten zu den grundlegenden Arbeiten für eine nachgeschaltete Aufkonzentrierung der Wertstoffe. Das gewonnene Weichwasserextrakt wies eine gute Reinigungsleistung und ein ausgezeichnetes Schäumverhalten auf. Die Entwicklung des Extraktes für eine Verwertung als Reinigungstensid wurde im Labormaßstab durchgeführt und zeichnet sich durch eine mögliche Übertragung in den Technikumsmaßstab aus.

4.2.4.8. Ermittlung der Schaumstabilität und Reinigungsleistung von APG/Saponin-Tensidsystemen

Einleitung

Bei den Konsumenten herrscht grundsätzlich die Auffassung, dass nur ein stark schäumendes Shampoo auch ein gutes Haarreinigungsmittel ist. Um diese Erwartungen der Konsumenten zu erfüllen, werden den Shampoos hohe Konzentrationen an Detergentien zugesetzt. In der Naturkosmetik sollen natürliche Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe verwendet werden. Die Shampoos bestehen meistens aus zwei oder mehreren Tensidklassen mit nichtionischen und anionischen Eigenschaften in einem Konzentrationsbereich zwischen 25 und 30 %. Zu den nichtionischen natürlichen Tensiden gehören die Zuckertenside der Substanzklasse Alkylpolyglucoside (APG), die gut hautverträglich sind und eine hohe Waschaktivität besitzen. Für die industrielle Produktion von Zuckertensiden werden ausschließlich nachwachsende Rohstoffe verwendet. Die anionischen Tenside wie beispielsweise das Acylglutamat werden als Cotensid für die Reduktion der Waschaktivität und Erhöhung der Schaumaktivität eingesetzt. Das Acylglutamat wird aus natürlichen Rohstoffen (Zuckerrohr) gewonnen, die Herstellung erfordert jedoch eine tiefgreifende chemische Reaktion. Durch ihre viskosen Eigenschaften dient diese Tensidklasse auch als Verdickungsmittel bzw. Schaumstabilisierungsmittel. Ein modernes Tensid/Cotensid-System aus dem Naturkosmetikbereich muss „multifunktionale“ Eigenschaften besitzen:

- gute Reinigungsleistung
- hohes Schaumbildungsvermögen
- ausreichende Konditionierung
- hinlängliche Haltbarkeit.
- milde und hautfreundliche Eigenschaften

Das Ziel war das bestehende Cotensid Acylglutamat (Plantapon ACG 50 der Fa. Carechemicals) einer Shampooformulierung der Fa. Pieper durch das pflanzliche Saponinextrakt der Quinoa zu ersetzen. In dem natürlichen Shampoo sollen somit zwei Tensidklassen auf Pflanzenbasis, das nichtionische Alkylpolyglucoside und das anionische Quinoasaponin, die gewünschten Reinigungs- und Schaumeigenschaften erzielen.

Um die Funktion und Stabilität des Haarreinigungsmittels zu erfüllen, sind zusätzliche Additive erforderlich. Das natürliche Xanthan Gum der Shampooformulierung der Fa. Pieper dient als Viskositätsadditiv. Dieser Zusatz erzeugt pseudoplastisches Verhalten und bildet klare Lösungen. Als Komplexbildner und Antioxidans wird Zitronensäure verwendet. Die organische Säure korrigiert auch den pH-Wert des Haarshampoos, der in einem Bereich zwischen 4 und 6 liegen sollte. In diesem pH-Wert Bereich ist das Haar ungeladen und besitzt das geringste Quell- und das höchste Benetzungsverhalten. Das Natriumchlorid wird als Verdickungsmittel der Formulierung zugesetzt. Der saure pH-Wert der Formulierung und der NaCl-Gehalt sollen das Wachstum der Bakterien unterdrücken. Eine erhebliche Anzahl an natürlichen Substanzen können als Konditionierungsmittel eingesetzt werden. In der vorliegenden Formulierung dienen das Weizenprotein und das Aloe vera Gel als Konditionierungsmittel.

In der vorliegenden Arbeit wurden die physikalisch-chemischen sowie die tensiometrischen Eigenschaften des neuen Tensid/Cotensid-Systems auf Basis Alkylpolyglucoside (APG) und Saponin untersucht. Das Saponinextrakt entsprach einem Muster, das ohne einem Aufbereitungsverfahren gewonnen wurde.

Für die Charakterisierung der Tensid/Cotensid-Lösungen und deren Wechselwirkungen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Ermittlung der Reinigungskraft, Schaumstabilität und Zetapotential in Abhängigkeit der APG/Saponin Zusammensetzung
- Ermittlung der Schaumstabilität von zwei Cotensiden (Acylglutamat und Saponinextrakt) in höherviskosen Lösungen in Abhängigkeit der APG-Anteile
- Ermittlung der Schaumeigenschaften einer APG/Saponin-Lösung in Abhängigkeit der Viskosität

Für die Ermittlung der Reinigungskraft der Tensid/Cotensid-Lösungen wurde die Methode der Bestimmung der Kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) herangezogen. Bei Erreichen der Kritischen Mizellbildungskonzentration wird die höchste Reinigungskraft erhalten und je niedriger die cmc, umso qualitativ hochwertiger ist das Waschtensid. Für die Ermittlung der Schaumeigenschaften wurde neben dem Schaumindex (SBV) die Bestimmung der Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}) ausgewählt, die gute, reproduzierbare Messergebnisse erzielte. Der Parameter beruht auf einer logarithmisch, regressiven Grundfunktion und ist die Zeit, zu der der Schaum auf eine Schaumhöhe von 30 mm zerfallen ist. Je höher die Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}), umso stabiler ist der Schaum. Die Viskosität der Tensid/Cotensid-Lösungen ist durch die Abhängigkeit der Schaumstabilität von der Viskosität der Dispersionslösung eine wesentliche Einflussgröße. Die Bestimmung der Viskosität wurde mit einem Kugelfall-Mikroviskosimeter durchgeführt. Das Zetapotential stellt

ein Maß für elektrostatische Wechselwirkungen dar. Ein niedriges Zetapotential weist auf verminderte elektrostatische Abstoßung zwischen ionischen Tensiden hin und soll eine Erniedrigung der Kritischen Mizellbildungskonzentration und Erhöhung der Schaumstabilität bewirken.

Die einzelnen Bestimmungsmethoden sind dem Kapitel „Verwendete Methoden und Daten“ unter Pkt. 4.2.2 beschrieben.

Partielle Substitution des Zuckertensides (APG) durch Saponinextrakt

Ziel war die Ermittlung des Einflusses der Saponinkonzentration auf die Reinigungskraft und Schaumstabilität in dem neuen Tensid/Cotensid-System. Als Tensid diente das Alkylpolyglucosid (Zuckertensid/ APG). Für die Versuche wurden die APG- und Saponin-Lösungen in einer Konzentration von jeweils 2500 mg/l eingesetzt. Das APG-Tensid wurde durch das Quinoa-Saponin prozentuell substituiert und die Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}), Schaumbildungsvermögen (SBV), Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) und Zetapotential (ZP) bei einem pH-Wert von 5,8 bestimmt.

APG [%]	SSZ_{30mm} [s]	SBV [l]	cmc [g/l]	ZP _{pH 5,8} [mV]	pH
100	351	1,81	0,065	-	9,4
85	340	1,70	0,062	-42,5	7,5
80	289	1,70	0,064	-43,4	6,8
75	315	1,74	0,061	-45,3	6,4
70	312	1,74	0,067	-44,4	6,4
65	441	1,79	0,065	-47,2	6,4
50	440	1,81	0,070	-46,2	6,3
25	250	1,75	0,085	-41,8	6,0
0	176	1,72	0,182	-33,3	5,8

Tabelle 4.2- 34: APG-/Saponin-System: Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}), Schaumbildungsvermögen (SBV), Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc), Zetapotential (ZP) bei einem pH-Wert von 5,8 und pH-Wert der Tensid/Cotensid-Lösungen in Abhängigkeit der APG/Saponin Zusammensetzung

Das reine Zuckertensid (100 % APG) wies bei einem pH-Wert von 9,4 eine hohe Reinigungsleistung und eine mittlere Schaumstabilität auf. Es wurde eine Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) von 0,065 g/l und eine Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}) von 350 s ermittelt. Die Substitutionsversuche zeigten, dass das APG-Tensid ohne Verlust der Reinigungsleistung bis zu einem Ausmaß von 35 Prozent durch das Saponinextrakt substituiert werden kann (siehe Abbildung 4.2-41). Es wurde im APG-Konzentrationsbereich zwischen 65 und 100% eine annähernd unveränderte Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) von im Mittel 0,06 g/l und ein Zetapotential (ZP) von im Mittel -44 mV erhalten. Mit zunehmenden Saponin-Anteilen nahm die Reinigungsleistung kontinuierlich ab. Eine reine Saponinextrakt-Lösung wies eine Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) von 0,18 g/l auf. Die höheren Saponin-Anteile in dem Tensid/Cotensid-System resultierten auch in ein geringeres negatives Zetapotential.

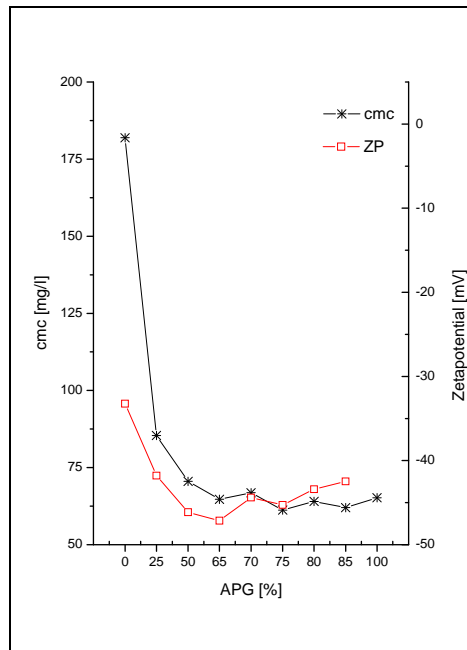


Abbildung 4.2- 41: APG/Saponin-System: Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) und Zetapotential (ZP) in Abhängigkeit der APG/Saponin-Anteile

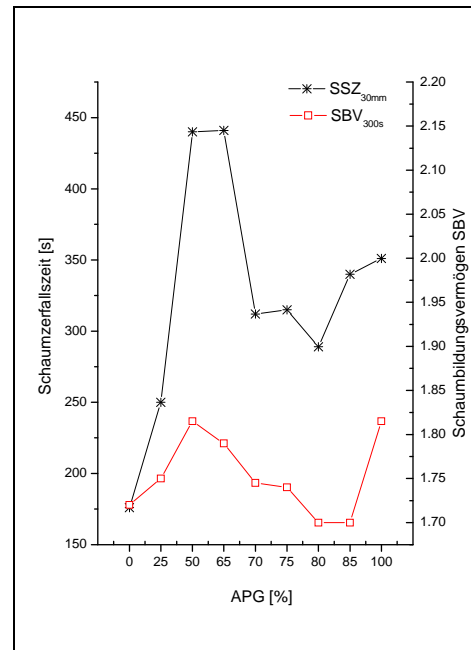


Abbildung 4.2- 42: APG/Saponin-System: Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}) und Schaumbildungsvermögen (SBV) in Abhängigkeit der APG/Saponin-Anteile

Die Tensid/Cotensid-Lösungen zeigten ein Maximum der Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm} = 440 s) und Schaumbildungsvermögen (SBV = 1,8) bei APG-Anteilen zwischen 50% und 65%. Mit zunehmenden APG-Anteilen in dem Tensid/Cotensid-System nahmen das Schäumverhalten und die Schaumstabilität (siehe Abbildung 4.2-42) ab.

Die Formulierung des Haarshampoos der Fa. Pieper setzt sich aus 85 % Tensid und 15 % Cotensid zusammen. Bei dieser Zusammensetzung liegt bei Verwendung des neuen APG/Saponin-Systems eine hohe Reinigungsleistung, jedoch eine geringere Schaumstabilität vor. Durch Erhöhung der Saponin-Anteile von 15% auf beispielsweise 50% kann eine gleichbleibende Reinigungsleistung und eine höhere Schaumstabilität erreicht werden.

Schaumstabilität der Cotenside Acylglutamat und Saponinextrakt

Zielsetzung der Versuche war die Ermittlung der Schaumstabilität von zwei unterschiedlichen Tensid/Cotensid-Systemen. Als Tensid wurde das APG-Alkylpolyglucosid und als Cotenside Acylglutamat (Cotensid 1) und das Saponinextrakt (Cotensid 2) verwendet. Die APG-Lösung wurde prozentuell durch die Cotenside 1 und 2 ersetzt. Das Cotensid Acylglutamat besitzt stark viskositätserhöhende Eigenschaften. Die Schaumstabilität von Reinigungslösungen ist stark von der Viskosität des Dispersionsmittels abhängig. Um die Schaumeigenschaften der Cotenside untereinander vergleichen zu können, wurde somit die Viskosität der niedrigviskosen APG/Saponin-Lösungen mit einem Verdickungsmittel erhöht.

Für die Versuche wurden die APG- und die zwei Cotensid-Lösungen in einer Konzentration von jeweils 2500 mg/l eingesetzt. Für die Erhöhung der Viskosität der APG/Saponin-Lösung

wurde eine 0,01 %-ige Carboxymethylcellulose-Lösung (CMC) verwendet. Es wurde die Schaumzerfallszeit (SZZ_{30mm}) und die Viskosität (η_{dyn}) bestimmt. Die Versuche wurden bei einem pH-Wert der Tensid/Cotensid-Lösungen von 4,5 durchgeführt. Die pH-Wertkorrektur erfolgte mit einer 1 %-igen Zitronensäure-Lösung.

Tensid: APG	Cotensid 1: Acyl-Glutamat		Cotensid 2: Saponinextrakt		Tensid/Cotensid
[%]	SSZ_{30mm} [s]	η_{dyn} [mPas]	SSZ_{30mm} [s]	η_{dyn} [mPas]	pH
0	1118	0.950	232	1.205	4,5
50	948	0.818	430	1.070	4,5
75	366	0.817	453	1.085	4,5
85	347	0.809	399	1.108	4,5
100	302	0.805	361	1.150	4,5

Tabelle 4.2- 35: APG/Cotensid-Systeme: Cotensid 1: Acylglutamat und Cotensid 2: Saponinextrakt; Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}) und Viskosität (η_{dyn}) der Tensid/Cotensid-(1,2)-Lösungen in Abhängigkeit der Tensid/Cotensid-(1,2)-Zusammensetzung bei einem pH-Wert von 4,5: APG/Acylglutamat-System bei einer Viskosität η_{dyn} von im Mittel 0,8 mPas und APG/Saponin-System bei einer Viskosität η_{dyn} von im Mittel 1,1 mPas.

Das reine Acylglutamat (Cotensid 1) zeigte ein starkes Schaumbildungsvermögen mit einer Schaumzerfallszeit (SZZ_{30mm}) von 1118 s. Der gebildete Schaum fällt äußerst langsam auf eine Schaumhöhe von 30 mm ab. Im Vergleich dazu wies das reine Saponinextrakt (Cotensid 2) eine SZZ_{30mm} von 232 s auf.

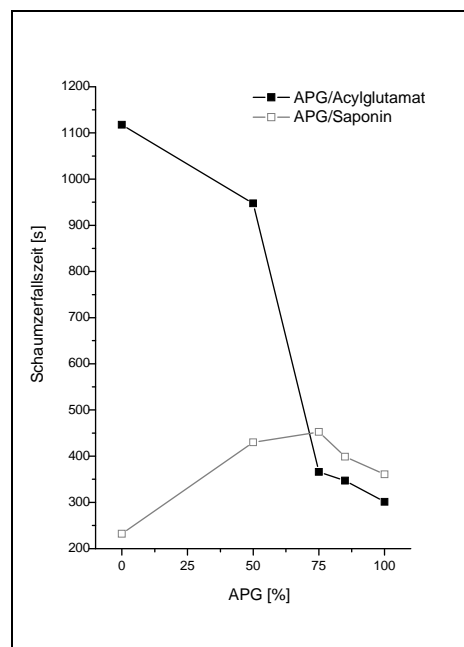


Abbildung 4.2- 43: APG/Cotensid-Systeme: (Cotensid 1: Acylglutamat; Cotensid 2: Quinoa-Saponin); Schaumzerfallszeit (SZZ_{30mm}) der APG/Cotensid-Lösungen in Abhängigkeit der Tensid/Cotensid Zusammensetzung (APG/Acylglutamat: η_{dyn} = 0,8 mPas, APG/Saponin: η_{dyn} = 1,1 mPas)

Eine Änderung der Tensid/Cotensid Zusammensetzung bewirkte im Falle APG/Acylglutamat-System eine Erniedrigung und am Beispiel APG/Saponin-System eine Zunahme der Schaumstabilität (siehe Abbildung 4.2-43). Bei einer Zusammensetzung der Tensid/Cotensid Lösung von 85 % APG und 15 % Cotensid 1 bzw. 2 wurde eine annähernd gleich hohe Schaumaktivität von 350 s (Cotensid 1: Acylglutamat) bzw. 400 s (Cotensid 2: Saponinextrakt) ermittelt. Die höhere Schaumstabilität der APG/Saponinextrakt-Lösung ist auf die höhere Viskosität des Dispersionsmittels von 1150 mPas zurückzuführen.

Ermittlung der Schaumstabilität von dem APG/Saponin-System in Abhängigkeit der Viskosität

Die Schaumzerfallszeit ist von der Viskosität des Dispersionsmittels abhängig. In niedrig viskosen Lösungen zerfällt der Schaum in Sekunden. Für die Ermittlung der Schaumstabilität in Abhängigkeit der Viskosität wurde eine APG/Saponin-Lösung in einer Konzentration von jeweils 2500 mg/l mit einer prozentuellen Zusammensetzung von 75 % APG und 25 % Saponinextrakt bei einem pH-Wert von 4,5 herangezogen. Die Viskosität der Tensid/Cotensid-Lösung wurde mit einer 0,25 %-igen Lösung aus Carboxymethylcellulose (CMC) eingestellt. Es wurde die Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}) und die Viskosität (η_{dyn}) der Lösungen ermittelt.

APG/Saponin (75/25)	Quinoa-Saponin		Tensid/Cotensid
0,25 %-ige CMC-Lösung [mg/l]	SSZ_{30mm} [s]	η_{dyn} [mPas]	pH
0	315	0.890	4,5
40	345	0.990	4,5
100	453	1.080	4,5
200	539	1.151	4,5
300	346	1.341	4,5
400	314	1.545	4,5
500	354	1.731	4,5

Tabelle 4.2- 36: APG/Saponin-System: Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}) der APG/Saponin-Lösungen (75/25 %) in Abhängigkeit der Viskosität (η -Einstellung mit einer 0,25%-igen Carboxymethylcellulose-Lösung; CMC) bei einem pH-Wert von 4,5

Eine niedrig viskose APG/Saponin-Lösung wies bei einer Viskosität von 0,89 mPas eine Schaumzerfallszeit (SZZ) von 315 s auf. Mit zunehmender Viskosität stieg die Schaumstabilität der Tensid/Cotensid-Lösung an. Es wurde bei einer Viskosität von 1,15 mPas eine maximale Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}) von 539 s ermittelt. Höher viskose APG/Saponin-Systeme zeigten erneut eine geringere Schaumstabilität.

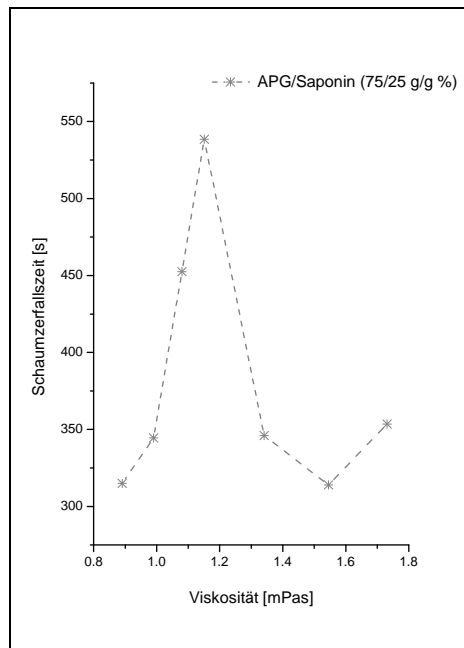


Abbildung 4.2- 44: APG/Saponin-System: Schaumzerfallszeit (SZZ_{30mm}) der APG/Saponin Lösung (75/25 %) in Abhängigkeit der Viskosität (η_{dyn})

Zusammenfassung der Ergebnisse „APG/Saponin Systeme“

Das natürliche Tensid Alkylpolyglucosid (APG) aus pflanzlichen Rohstoffen besitzt eine hohe Waschaktivität und abhängig von der Viskosität des Dispersionsmittels eine mäßige Schaumstabilität. Eine Formulierung mit dem Cotensid Acylglutamat bewirkte eine Verminderung der Waschaktivität und ein Shampoo mit milderer Eigenschaften wurde erhalten. Die Schaumstabilität dieser Formulierung war mäßig erhöht.

Die Formulierung des Shampoos mit APG und Saponinextrakt erzielte Tensid/Cotensid-Systeme mit synergistischen Eigenschaften. Das geringe Schaumverhalten des reinen Saponinextraktes kann durch Erhöhung der APG-Anteile stark erhöht werden. Auch bei diesem neuen Tensid/Cotensid-System konnte die zu starke Waschaktivität der Alkylpolyglucoside vermindert werden.

Durch Auswahl einer geeigneten Zusammensetzung des APG/Saponin-Systems sowie durch Einstellung einer höheren Viskosität mit Schaumstabilisierungsmitteln kann eine Formulierung mit guten Schaumeigenschaften und milder Reinigungsleistung erhalten werden. Geeignete Schaumstabilisierungsmittel sind beispielsweise Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate sowie Celluloseether (Carboxymethylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose).

Das Saponinextrakt stellt ein anionisches Tensid dar und besitzt vergleichbar mit dem Acylglutamat naturgemäß keine konditionierenden Eigenschaften. Durch die antimikrobiellen Eigenschaften des Saponinextraktes ist mit einer Erhöhung der Haltbarkeit der Formulierung zu rechnen.

4.2.4.9. Testherstellung von Spezialshampoo der Fa. Pieper

AUTORIN: MARIA PIEPER
Pieper Naturkosmetik Manufaktur
Rechtes Salzachufer 30, 5101 Salzburg

Es gibt auf dem Markt kein Tensid, dessen Ausgangsmaterial aus kontrolliert biologischem Anbau stammt. Speziell für österreichische Natur- bzw. Bio-Kosmetikerhersteller wird es zunehmend schwierig sein, Shampoos als „bio“ zu vermarkten, da nach den zukünftigen gesetzlichen Bestimmungen ein entsprechender Prozentsatz der Rohstoffe aus kbA sein muss. Dies ist bei einem Shampoo, das zu einem hohen Prozentsatz aus Wasser besteht, nicht einfach zu erreichen. Der Einsatz des Quinoa-Tensides aus kbA lässt dieses Ziel leichter erreichen, da 10 % eingesetzt werden können und der erforderliche Bioanteil 20 % beträgt. Die restlichen 10 % können Hydrolate, Pflanzensäfte, ätherische Öle oder Pflanzenöle und -fette zur Rückfettung sein.

Zum Zweiten ist der Extrakt aus der Quinoa sehr gut einsetzbar in einem Natur-Frisörshampoo, nämlich einem, das vor dem Auftragen der Pflanzenhaarfarbe verwendet wird. Die Lipide, das sog. Sebum, wird gründlich entfernt und die Schuppenschicht erfährt eine stärkere Aufrauung, als dies bei anderen Tensiden erfolgt. Die Pflanzenfarbe kann so in optimaler Weise in das Haar eindringen.

Es wurde eine Rezeptur für ein „Quinoa-Kaffe-Shampoo“ entwickelt, das in seiner Zusammensetzung und Wirkung den aktuellen Kundenwünschen entspricht.

4.2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse von Modul II

Die Saponine der Quinoa kommen in konzentrierter Form in der Schale, die vor der Verwendung des Kornes für den Nahrungsmittelbereich entfernt wird, vor. Mittels extraktiven Methoden konnten die Saponine der Quinoa aus der Schale gewonnen werden. Es gelang die bestmögliche, der genutzten Extraktionstechnologie angepasste, Extraktionsmethode in Hinblick auf Ausbeute und Reinheitsgrad des Saponinextraktes zu erreichen.

In der Schalen der Quinoa befinden sich neben den Saponinen noch Proteine, Fette, Zucker, lösliche und unlösliche Fasern sowie Asche. Da bei der Extraktion auch ein gewisser Teil dieser Substanzen gelöst wird, ist für die weitere Verwendung eine Aufreinigung bzw. eine Isolierung der Saponine notwendig.

Geeignete Methoden zur Aufreinigung des Saponinextraktes stellten die Entfettung der Schale und die industriell anwendbare Membranfiltrationstechnik dar. Durch die Entfernung von Kontaminationen konnten die chemische Zusammensetzung und die Eigenschaften des Saponinextraktes verändert werden. Gemäß ihren oberflächenaktiven Eigenschaften können die Saponine als natürliche Tenside in Reinigerprodukten eingesetzt werden. Die Abtrennung von Fetten, Ölen und Harzen resultierte in ein Saponinextrakt mit einer höheren Reinigungsleistung und stark entfettenden Eigenschaften und ist für die Verwertung als Haushaltsreinigerprodukt bestens geeignet. Der Einsatz von Ultrafiltrationsverfahren erzielte durch die Entfernung von oberflächenaktiven Substanzen einen Extrakt mit mäßig reinigenden Eigenschaften und ist dadurch für die Herstellung von Körperpflegeprodukten prädestiniert.

Im Rahmen des Projektes wurden mit dem gewonnenen Saponinextrakt Testherstellungen von rinse-off Produkten durchgeführt mit dem Ziel, ein synthetisch hergestelltes Co-Tensid in einer Shampooformulierung zu ersetzen. Das Saponinextrakt konnte dabei die Anforderungen des waschaktiven Tensides zur Gänze zu erfüllen. Dafür wurden für die Ermittlung der Emulgator- und Tensideigenschaften geeignete Bestimmungsmethoden evaluiert und die Qualität der gewonnenen Produkte ermittelt.

Das Schaumbildungsvermögen eines Haarpflegeproduktes zählt zu den ästhetischen Attributen, die das Kaufverhalten des Konsumenten entscheidend beeinflussen. Die mit sanftchemischen Extraktionsverfahren gewonnenen Saponine der Quinoa zeigten unter Berücksichtigung der rheologischen Eigenschaften der neuartigen Tensid/Co-Tensid Systeme auch ein gutes Schäumverhalten und eine zufrieden stellende Schaumstabilität.

Einen hohen Stellenwert nimmt die Haltbarkeit der Shampooformulierung ein. Die Saponine der Quinoa weisen antimikrobielle Eigenschaften auf, die hinlänglich untersucht sind, und können das Shampoo ohne Zusatz von Stabilisierungsmittel konservieren. Dies stellt einen zusätzlichen Mehrwert der Saponine bei Verwendung als Tensid oder Co-Tensid dar.

Aus einem Abfallprodukt der Keimung, dem Weichwasser, wurde ein Saponinextrakt mit milden Reinigungseigenschaften und sehr gutem Schäumverhalten gewonnen. Die Isolierung, Konzentrierung und Aufbereitung der Saponine erfolgten mit dem Membranfiltrationsverfahren. Die hohe Qualität des Saponinextraktes wurde durch Abtrennung der Kontaminationen und Anreicherung, basierend auf den Keimprozess, von wasserlöslichen Stickstoffverbindungen, die vor allem für eine hohe Schaumaktivität verantwortlich sind, erzielt.

Als Folge der durchgeführten Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab stehen Saponine zur Verfügung, die als Tenside oder Co-Tenside vor allem in Haarpflegeprodukten eingesetzt werden können. Der Extrakt erfüllt die strengen EU-Kosmetikrichtlinien und besitzt durch ein umwelt- und ressourcenschonendes Herstellungsverfahren auch eine ökologische Verträglichkeit.

Nachteilig sind die hohen Herstellungskosten des gefriergetrockneten Saponinextraktes. Der limitierende Faktor für eine Verwertung der, vor der Lyophilisierung gewonnenen, kostengünstigeren Saponinlösung stellt die Sensorik dar. Der getreideartige Geruch kann naturgemäß durch kein Aufbereitungsverfahren beeinflusst werden.

Saponine haben auch therapeutische Relevanz und können in einer Vielzahl von pharmazeutischen Präparaten, bei denen der Preis meistens eine untergeordnete Rolle spielt, eingesetzt werden.

4.3. Modul III: Vom Food Rohstoff bis zur Verwertung der Frucht

4.3.1. Einleitung

Quinoa ist ein Pseudogetreide und stellt für eine Reihe von Entwicklungsländern einen wichtigen Bestandteil der täglichen Nahrung dar. Der hohe Vitamin- sowie Mineralstoffgehalt und vor allem der Proteingehalt mit einer guten Zusammensetzung aller essentiellen Aminosäuren resultieren in einem Rohstoff mit hohen ernährungsphysiologischen

Eigenschaften. Dadurch wird die Quinoa auch für die Industrieländer zunehmend interessant.

Die Quinoa ist glutenfrei und für die Herstellung von Diät-Nahrungsmittel prädestiniert. Diätetische Lebensmittel werden für eine bestimmte Gruppe von Verbrauchern hergestellt, um einerseits spezielle Nährstoffe zu verringern. Andererseits sollen die Diät-Nahrungsmittel die Ernährungsbedürfnisse bei Krankheiten, Mangelerscheinungen und Überempfindlichkeit gegen einzelne Lebensmittel abdecken.

Der Quinoa fehlt das Kleberprotein Gluten und kann zur Herstellung von Nahrungsmitteln für Zöliakiepatienten verwendet werden. Bei der Verwendung von Pseudogetreide zur Herstellung von Backwaren treten verfahrenstechnische Probleme auf. Zugleich ist die Teigbildung und -bindung durch das Fehlen der Proteinfractionen Prolamine und Gluteline erschwert. Das klassische Verfahren der Herstellung von Mischungen aus glutenfreiem Mehl und Getreidemehl soll durch den Aspekt der Glutenfreiheit nicht angewandt werden. Bei der Fa. Bender-Iglauer GmbH wurden im großtechnischen Maßstab unterschiedliche Backwaren, Feingebäck und extrudierte Produkte aus Quinoamehl hergestellt und die innovativen Produkte auf die Qualität insbesondere die sensorischen Eigenschaften geprüft. In Nahrungsergänzungsmittel wird der Wirkstoffgehalt durch die Zugabe von Füllstoffen eingestellt. Diese pharmazeutisch hergestellten Füllstoffe sind teuer und besitzen ein geringes Resorptionsvermögen sowie ungünstige Verarbeitungseigenschaften. Das Quinoamehl soll als Ersatzstoff für den Füllstoff getestet werden.

Der Nährwert der Quinoa kann durch einen Keimprozess wesentlich verbessert werden. Ein Großteil der Nahrungsergänzungsmittel sind isolierte Vitamine und Mineralsstoffe, die dadurch eine geringe Bioverfügbarkeit aufweisen. Um die normale Ernährung sinnvoll mit Nahrungsergänzungprodukten zu ergänzen, sollen die natürlichen Vitamine und Mineralstoffe in ihrer pflanzlichen Umgebung erhalten bleiben.

Der Keimprozess ermöglicht die Anreicherung dieser Nährstoffe und aufbauend auf das Patent der Fa. vis vitalis GmbH wurde durch Vernetzung der Partner (Fa. Keimkraft GmbH und Fa. Gall Pharma GmbH) ein Nahrungsergänzungsmittel auf Basis Quinoakeimling evaluiert und erprobt.

Der Quinoa-Keimling stellt einen interessanten Rohstoff für die Herstellung von Drinks dar. In Anlehnung an die Würzebereitung bei der Bierherstellung soll der getrocknete Keimling zu einem Getreideextrakt verarbeitet werden. Die Verflüssigung und Verzuckerung von Cerealien und Pseudocerealien sind enzymatische Prozesse und der Erfolg der Substratgewinnung ist von den in dem Malz vorhandenen Enzymen abhängig. Für die Weiterverarbeitung des nährstoffreichen Getreideextraktes steht eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Verfügung. Neben der Fermentation mit Hefen stellt die Fermentation mit Milchsäurebakterien eine nicht alkoholische Gärung dar. Mit dieser Technologie können innovative Produkte mit vielfältigen Geschmacks- und Aromaprofilen hergestellt werden.

4.3.2. Verwendete Methoden und Daten

Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Quinoa

Für eine umfangreiche Untersuchung der Rohstoffe (Quinoakorn, Quinoamehl und Quinoakeimling) wurde die Firma Analyticum, Labor für Lebensmitteluntersuchung, Graz

beauftragt. Die Quinoa-Rohstoffe und -Produkte wurden auf folgende chemische Parameter untersucht:

- Allgemeine chemische Analysen (Ballaststoffe, Eiweiß, Fett, Stärke)
- Fettsäuremuster (Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure,...)
- Vitamine (Folsäure, B6, B2, B1)
- Spurenelemente (Zn, Fe, Ca)
- Aminosäuren (Alanin, Cystein, Methionin, Asparaginsäure, Threonin,...)

Herstellung von Backwaren, Biskuit und extrudiertem Pulver

Die Herstellung von Backwaren, Biskuit und extrudierten Produkten erfolgte bei der Fa. Bender Iglauer GmbH. Als Rohstoffe wurden die Mehlsorten eines geschälten und gewaschenen Kornes der Fa. Ziegler sowie eines Keimlings der Fa. Keimkraft GmbH verwendet.

Herstellung von Nahrungsergänzungsmittel

Die Keimung der Quinoa erfolgte bei der Fa. Bio-Anlagen GmbH. Die Validierung und Prüfung der Qualität des Nahrungsergänzungsmittels wurden von der Fa. GPH Produktions GmbH durchgeführt.

Herstellung von Quinoadrink

Als Rohstoffe wurden unterschiedliche Malzsorten der Fa. Bio-Anlagen GmbH herangezogen. Die Methodik der enzymatischen Behandlung und die Weiterverarbeitung des Substrates sind unter Pkt. 4.3.4.4. „Quinoadrink aus Quinoamalz“ beschrieben.

4.3.3. Stand der Technik und Innovationsgehalt des Projektes

Das Korn der Quinoa stellt einen noch nicht etablierten Rohstoff für glutenfreie Diät-Nahrungsmittel und hochwertige Nahrungsergänzungsmittel (NEM) dar. Die Gründe liegen in der Problematik der Kultivierung, im geringen Ernteertrag und am Saponingehalt der Samen, welcher einen bitteren Geschmack hervorruft. In den Ländern Südamerikas wird Quinoa zur Zubereitung von traditionellen Produkten wie Fladenbrot (Crispina), Suppe und Reis (Pesque) verwendet. Auch die Herstellung von gepoppten Produkten ist bekannt. Versuche, nationale Lebensmittel aus Quinoa herzustellen, scheiterten bislang an dem typischen Geschmack der Produkte von Pseudocerealien, denen das Kleibereis fehlt. Obwohl eine hohe Nachfrage nach Diät-Nahrungsmitteln mit speziellen ernährungsphysiologischen Eigenschaften besteht, werden die alternativen oder abweichenden Geschmacksvarianten der glutenfreien Pseudogetreideprodukte von den Verbrauchern weniger akzeptiert. Gemeinsam mit den Partnern (Mühle, Rohstofflieferant und Backwarenhersteller) sollen innovative Beispielsprodukte mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt und die sensorischen Eigenschaften der Produkte erhöht werden.

Das Angebot an Nahrungsergänzungsmitteln (NEM) und Functional Food ist vielfältig und expandierend. Der Grossteil der Nahrungsergänzungsmittel wird jedoch chemisch isoliert hergestellt. Eine Vielzahl von Studien belegt die geringe Wirkung dieser Vitamin- und Spurenelementpräparaten. Entscheidend für den Nutzen von NEM-Produkten stellt die

Bioverfügbarkeit und Resorptionsfähigkeit der Nährstoffe dar, die bei Erhaltung der Gesamtheit der pflanzlichen Inhaltsstoffe erzielt werden können. Für die Herstellung eines Nahrungsergänzungsmittels auf Quinoa-Basis sollen die Vitamine über einen modifizierten Keimprozess angereichert werden. Die Nährstoffe werden durch dieses Verfahren in dem Pflanzenmaterial organisch gebunden und sollen dadurch eine höhere Bioverfügbarkeit gewährleisten.

Die Mälzung von Pseudogetreide stellt ein bisher wenig genutztes Potential für die Getränkeherstellung dar. Als Substrat für die Herstellung von fermentierten Getränken wird in dem meisten Fällen die Bierwürze verwendet. Die Verfahren für die Mälzung und Würzeherstellung sowie für die Weiterverarbeitung des Substrates zu einem Quinoadrink werden aus dem Bereich der Getränketechnologie entnommen und an den Rohstoff und das Substrat angepasst.

4.3.4. Projektergebnisse

4.3.4.1 Ernährungsphysiologisches Profil der Quinoa

Das Pseudogetreide gehört zu der Familie der Gänsefußgewächse. Die Farbe der Samen variiert von weiß, über gelb nach rot. Je nach Sorte liegt der Durchmesser des Samens zwischen 1 und 2,5 mm und das Tausendkorngewicht zwischen 1,9 und 4,3 (Taylor and Parker, 2002).

Im Perisperm (P), Embryo und Endosperm (EN) sind die Speicherstoffe der Quinoa lokalisiert. Das Perisperm stellt den Hauptspeicherort für die Stärke dar. Das Perisperm wird vom Embryo, der aus Keimblättern (C), Wurzelkeim (R), Keimachse (H) und Sprossspitze (SA) besteht, umschlossen. Im Embryo und Endosperm sind die Lipide und Fette sowie die Mineralstoffe P, K und Mg gespeichert. Das Korn wird vom Pericarp (PE) und einer Samenschale (SC) umhüllt.

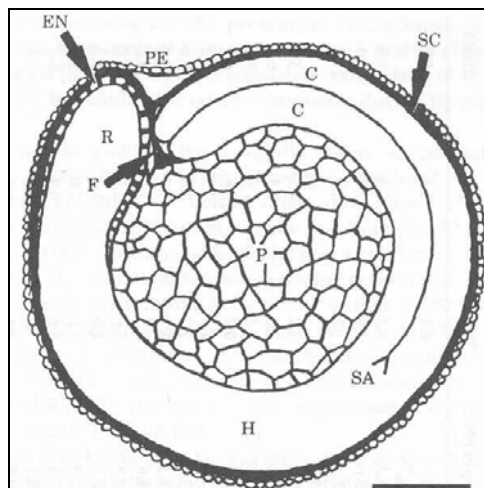


Abbildung 4.3- 1: Aufbau des Quinoasamens: Perisperm (P), Keimblätter (C), Wurzelkeim (R), Keimachse (H), Sprossspitze (SA), Endosperm (EN), Pericarp (PE) und Samenschale (SC) (Prego et al., 1998)

In der Quinoa sind hauptsächlich Kohlenhydrate mit einem Gehalt zwischen 67 und 74% enthalten. Der Großteil der Kohlenhydrate ist Stärke mit einem Anteil zwischen 52 und 60 % (Koziol, 1992), die aus kleinen Stärkekörnern mit einem Durchmesser von 0,4 – 2µm

bestehen. Die in dem vorliegenden Projekt untersuchte Quinoa wies einen Stärkegehalt von 51,6 % auf. Die Stärkekörner der Quinoa sind im Vergleich zu den Stärkekörnern von Mais (1-23 µm) und Weizen (2-40 µm) kleiner. Durch diese kleinen Korngrößen und die hohe Viskosität besitzt die Quinoastärke ein hohes Potential für industrielle Anwendungen. Sie dient als Puder in kosmetischen Anwendungen und als Trennmittel bei der Herstellung von Gummireifen. Die Verkleisterungstemperatur liegt zwischen 57- 64 °C (Wright et al., 2002) und durch ihre deckenden Eigenschaften ist die Quinoastärke für Lebensmittelprodukte auf Emulsionsbasis gut geeignet. Bei der Herstellung von Polyethylenfolien niedriger Dichte (LDPE) wird die feinkörnige Stärke als biologisch abbaubarer Füllstoff verwendet. Zur Erhöhung der mechanischen Eigenschaften insbesondere der Reißfestigkeit wird die Stärke für die Produktion von Tragetaschen herangezogen. Durch die hohe Resistenz gegenüber Retrogradation von Stärkepasten ist die Quinoastärke für den Einsatz in Tiefkühlprodukten und Nahrungsmittelprodukten auf Emulsionsbasis prädestiniert. Die anderen Kohlenhydrate wie Monosaccharide, Disaccharide und Pentosane liegen in geringeren Mengen vor.

	Quinoa	Weizen		Quinoa	Weizen
	Chemische Zusammensetzung [%]			Mineralstoffe [mg/100 g]	
Protein	12,42	11,73	Calcium	34,7	28,36
Fett	6,10	2,0	Eisen	9,32	3,31
Asche	3,4	1,80	Zink	5,16	2,69
Ballaststoffe	9,57	9,6			
Stärke	51,61	72,4			

Tabelle 4.3- 1: Chemische Zusammensetzung und Mineralstoffe von Quinoa und Weizen, Quinoa-Nährwerte: Untersuchungsergebnisse der Fa. Analyticum, Graz; Weizen-Nährwerte: Quelle: Souci et al.: 1994

Quinoa wies einen Gesamtballaststoffgehalt von 9,57% auf. Das Verhältnis von löslichen (Pektine, Hemizellulose) zu unlöslichen (Zellulose) Ballaststoffen betrug in der Quinoa konstant 1:4. Der Aschegehalt der untersuchten Quinoa lag im Mittel bei 3,4 %. Das Korn wies hohe Gehalte an Ca, Fe und Zn, die signifikant höher sind als die in den konventionellen Getreidesorten, auf.

Der Proteingehalt der Quinoa schwankt zwischen 12 und 19 % (Wright et al, 2002). Die untersuchte Quinoa wies einen Proteingehalt von 12,42 % auf. Die Hauptproteinfraktionen stellten Albumin und Globulin dar. Der Anteil an Prolamine in dem Proteingemisch ist mit einem durchschnittlichen Gehalt von 0,5 bis 0,7 % gering (Koziol, 1992). Dadurch zeichnete sich das Korn als ein glutenfreies Getreide aus. Prolamine sind neben Gluteline für die Kleberbildung in Brotteigen verantwortlich und können, insbesondere das Prolamin Gliadin, Zöliakie auslösen. Gluten ist ein Sammelbegriff für das Stoffgemisch Prolamin und Glutelin.

Quinoa weist eine gute Zusammensetzung der essentiellen Aminosäuren auf und enthält mehr Riboflavin und Folsäure als andere Getreidearten. Der Nährwert der Proteine der Quinoa wurde hinlänglich untersucht und die Proteinqualität oft mit der von Casein einer Milch verglichen.

	Quinoa	Weizen		Quinoa	Weizen
	Vitamine [mg/100g]			Aminosäuren [g/100g]	
Folsäure	0,134	0,087	Alanin	0,523	0,510
Vitamin B6	0,166	-	Cystein	0,195	0,290
Vitamin B2	<0,01	0,107	Methionin	0,265	0,220
Vitamin B1	0,417	0,459	Threonin	0,442	0,430
			Serin	0,511	0,710

Tabelle 4.3- 2: Vitamine und Aminosäuren von Quinoa und Weizen, Quinoa-Nährwerte: Untersuchungsergebnisse Fa. Analyticum, Graz; Weizen-Nährwerte: Quelle: Souci et al.: 1994

Der Fettgehalt der Quinoa liegt im Mittel zwischen 5,0 und 7,2 % (Koziol, 1993). Das untersuchte Quino-Korn wies einen Fettgehalt von 6,10 % auf. Davon betrug der Anteil der ungesättigten Fettsäuren wie beispielsweise die Linol- und α -Linolensäure 88,9 %. Das Öl der Quinoa enthält einen hohen Gehalt an natürlichen Antioxidantien wie α -Tocopherol (5,3 mg/100g) und γ -Tocopherol (2,6 mg/100g) (Ruales and Nair, 1993). Die antioxidative Kapazität ist für medizinische, kosmetische Anwendungen und im Nahrungsergänzungsmittelbereich von Bedeutung. Die Gewinnungsverfahren und die Verwertungsmöglichkeiten der Antioxidantien von Quinoa sind jedoch kaum untersucht.

Fettsäurespektrum [%]			
C16:0 Palmitinsäure	10,16	C22:1 Cetoleinsäure	1,47
C18:0 Stearinsäure	0,93	Gesättigt	11,09
C18:1 Ölsäure	30,06	Ungesättigt	88,91
C18:2 Linolsäure	47,30	Einfach	33,17
C18:3 α -Linolensäure	8,44	Mehrfach	55,74
C20:1 Gadoleinsäure	1,64		

Tabelle 4.3- 3: Fettsäurespektrum von Quinoa, Quinoa-Nährwerte: Untersuchungsergebnisse Fa. Analyticum, Graz;

Zu den Inhaltsstoffen ohne Nährwertgehalt gehören neben den Saponinen die Phytinsäure und Tannine. Die Saponine besitzen einerseits oberflächenaktive Eigenschaften und wurden in der vorliegenden Arbeit mit geeigneten Gewinnungsverfahren aus der Schale gewonnen und auf ihre Tensideigenschaften untersucht. Andererseits wurden von den Saponinen cholesterinsenkende, entzündungshemmende, antiallergische, antivirale, antimykotische, antidiabetische und immunstimulierende Aktivitäten entdeckt. Dies deutet auf ein hohes Potential für pharmazeutische Anwendungen hin.

4.3.4.2 Diätahrungsmittel aus Quinoamehl

Das Quinoamehl soll für die Herstellung von diätetischen Lebensmitteln verwendet werden. Durch die Glutenfreiheit sind die Produkte für Zöliakiepatienten prädestiniert. Die Zöliakie oder auch Sprue ist eine Autoimmunerkrankung, die durch eine Reaktion des Immunsystems auf das Nahrungsmittelprotein Gluten zurückgeführt wird. Das Gluten oder auch Gliadin ist

ein für die Backwarenerzeugung wesentlicher Kleberbestandteil von Weizen, Roggen und Gerste.

Die Immunreaktion führt zu einer Entzündung und letztendlich zu einer Schädigung und teilweisen Zerstörung der Darmzotten. Dabei können milde oder schwere Beschwerden im Magen-Darm Trakt auftreten. Es können aber auch andere Organe und Systeme betroffen sein. Zu den Symptomen der Zöliakie zählen beispielsweise Bauchschmerzen und Blähungen, Anämie, Blutungsneigung, Knochen- und Gelenkschmerzen sowie Zahnschmelz- Veränderungen

Die Zöliakie tritt hauptsächlich in den westlichen Industrieländern auf. Die Prävalenz der Zöliakie wird in den USA und Europa auf 1:250 bis 1:500 geschätzt. Der größte Teil der Zöliakiepatienten hat stumme, latente oder atypische Symptome. Durch das Fehlen der klassischen Symptome kann die Autoimmunkrankheit somit schwer diagnostiziert werden. Gegenwärtige Studien weisen auf eine deutlich höhere weltweite Prävalenz der Sprue von 1:1000 hin. In Österreich und auch in Deutschland liegt die Häufigkeit der Zöliakie nach aktuellen Studien (2008) bei etwa 1:100 bis 1:200.

Bei einer diagnostizierten Zöliakieerkrankung kann nur eine glutenfreie Diät zur Besserung der Beschwerdesymptomatik führen. Zu den glutenfreien Getreidesorten zählen Reis, Mais, Hirse, Buchweizen, Amaranth und die Quinoa.

Einfluss der Glutenfreiheit auf die Qualität der Backwaren

Der Großteil der glutenfreien Produkte weist eine geringe Qualität und eine schlechte Sensorik auf. Gluten ist für die Viskoelastizität des Teiges sowie für die Krumenbeschaffenheit des Brotes verantwortlich und besitzt gute Gashalteeigenschaften. Bei Verwendung von polymeren Substanzen können die viskoelastischen Eigenschaften des Brotteiges verbessert werden (Toufeili et al., 1994).

Die Verwendung von Mehlmischungen unterschiedlicher Stärken, Ingredienzien auf Proteinbasis und Hydrokolloide gewährleisten die Herstellung von glutenfreien Backwaren mit guter Qualität. Eine Verbesserung der sensorischen Eigenschaften wird mit Mehlmischungen oder Zusatz von glutenfreier Reis-, Kartoffel- oder Tapiokastärke erhalten. Als Ersatzstoffe für Gluten werden den Teigen auch Molkenproteine zugesetzt. Neuen Erkenntnissen zufolge, zeigt sich bei einer Zöliakieerkrankung jedoch auch eine Lactoseunverträglichkeit. Die Milch- und Molkenproteine sind somit als Ersatzstoffe für Gluten weniger gut geeignet. Studien belegen, dass Sojamehl und Sojaprodukte in Teigwaren ausgezeichnete Teigeigenschaften erzielen. Als Beispiel bewirkt ein geringer Zusatz von 0,5 % Soja in einer Brotformulierung eine starke Erhöhung des Teigvolumens, eine gute Krumenbeschaffenheit und eine verbesserte Sensorik (Sanchez, 2002). Soja wird jedoch als ein hoch allergenes Lebensmittel gelistet.

Hühnereier werden einerseits den Lebensmitteln zur Erhöhung des Nährwertes zugesetzt. Andererseits erfolgt durch Zugabe dieses Ingrediens eine Verbesserung der Farbe, des Geschmacks, der Emulgierbarkeit und der Schaumeigenschaften. Das Hühnerei ist eine gute Quelle für Fette, Proteine, Vitamine und Mineralstoffe. Untersuchungen zeigten, dass vergleichbar mit dem Gluten die Proteine von Hühnerei viskose und stabile Systeme erzielen

(Moore et al., 2004). Für die Herstellung von glutenfreien Backwaren stellt das Hühnerei somit einen wichtigen Bestandteil dar. Als Nachteil werden die hohen Kosten genannt.

Die Hydrokolloide sind hydrophile Polymere, die aus pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Rohstoffen gewonnen werden. Sie werden vielfältig zur Kontrolle der funktionellen Eigenschaften im Lebensmittelbereich eingesetzt. Sie besitzen die Fähigkeit die viskoelastischen Eigenschaften des Teiges zu erhöhen, die Retrogradation von Stärke zu reduzieren und das Wasser zu binden. Zu den Hydrokolloiden zählen beispielsweise die Carboxymethylcellulose (CMC), Hydroxypropylcellulose (HPMC), Guar Guar, Xanthan Gum und Alginate. In glutenfreien Teigen verbessern die Hydrokolloide die Qualität von Backwaren durch Erhöhung der Viskosität, indem die Teigentwicklung und das Gasrückhaltevermögen erhöht werden.

Backwaren, Biskuit und Feingebäck

Als Rohstoffe für die ersten Backversuche dienten zwei Mehle von einer ungeschälten Frucht der Fa. Verival und der Fa. Ziegler sowie ein Mehl, hergestellt aus dem Keimling der Fa. Bio-Anlagen-Keimkraft. Die Vermahlung der Frucht wurde von der Mühle Stubenberg durchgeführt.

Quinoa-Rohstoffe	Netzung	Mehlanteil	Kleieanteil	Hämolytische Aktivität ³	Weckerln	Kekse 1000 g Fett 330 g Zucker 1000 g Quinoa
	[%]	[%]	[%]	[%]	Sensorik	Sensorik
Frucht Verival ungeschälte	0	75,3	24,7	62	Bittergeschmack	Bittergeschmack
Frucht Ziegler ungeschälte	5	64,3	35,7	15	Bittergeschmack	besserer Geschmack
Frucht Keimkraft Keimling	0	79,2	20,8	85	Bittergeschmack	ungenießbar

Tabelle 4.3- 4: Herstellung, Untersuchung und Bewertung der Quinoa-Weckerln und -Kekse mit unterschiedlichen Quinoa-Rohstoffen

Die Frucht Ziegler wurde nach Netzung mit Wasser vermahlen und ergab einen Mehanteil von 64,3 % und einen Kleieanteil von 35,7 %. Die Netzung der ungeschälten Frucht und der höhere Kleieanteil, der mit Saponinen angereichert ist, erzielte eine geringere hämolytische Aktivität des Mehls im Ausmaß von 15 %. Das mit diesem Mehl hergestellte Weckerl wies vergleichbar mit den anderen Mehlsorten jedoch einen Bittergeschmack auf. Die Formulierung für die Herstellung von Quinoakeksen zeigte hinsichtlich der sensorischen Eigenschaften eine günstigere Zusammensetzung der Ingredienzien. Der Geschmack der Quinoa-Kekse mit dem Mehl der Frucht Ziegler wurde besser bewertet.

Die Frucht Verival und der Keimling der Frucht Keimkraft wurden ohne Netzung vermahlen. Der geringere Kleieanteil von 24,7 % bzw. 20,8 % und die höheren Saponingehalte in den Mehlfractionen mit einer ermittelten hämolytischen Aktivität von 62 % bzw. 85 % resultierten

³ Bestimmung in 10 g Korn/100 ml Suspension, 1 h Ultraschallbehandlung

in einer unzureichenden Mehlqualität. Die Weckerln und Kekse wiesen einen bitteren Geschmack auf. Das Feingebäck aus dem Keimling wurde als ungenießbar bewertet.

Für eine Verbesserung der sensorischen Eigenschaften von Backwaren und Feingebäck wurde die Frucht Ziegler mit Wasser vorbehandelt. Dieses Verfahren stellt die traditionelle Entsaponierung von Quinoa dar.

Quinoa-Rohstoffe	Netzung	Mehl-anteil	Kleie-anteil	Hämolytische Aktivität ⁴	Biskuit
	[%]	[%]	[%]	[%]	Sensorik
Frucht Ziegler 3 * gewaschen	0	80,1	19,9	von 100 auf < 5	besserer Geschmack

Tabelle 4.3- 5: Herstellung, Untersuchung und Bewertung von Quinoa-Biskuit nach Waschprozess der Quinoaf Frucht

Die Quinoaf Frucht wurde dreimal mit Wasser für eine Stunde bei einer Temperatur von 25 °C behandelt. Dadurch konnte die hämolytische Aktivität und in weiterer Folge der Saponingehalt des Mehls von 100 auf < 5 % reduziert werden (siehe Tabelle 4.3- 5). Die Vermahlung der Frucht erfolgte ohne Netzung. Der Geschmack der Quinoa-Biskuitmuster wurde geringfügig besser bewertet.

Die Backversuche mit Quinoamehl zeigten deutlich, dass ohne Zusätze von Aromastoffen oder Glutenersatzstoffen von den Backwaren keine ausreichend gute sensorische Qualität erzielt werden kann. Bei einer vollständigen Entfernung der Saponine wurden die Beispielsprodukte geschmacklich besser bewertet. Die fehlende Glutenfraktion verursachte jedoch sensorische Abweichungen.

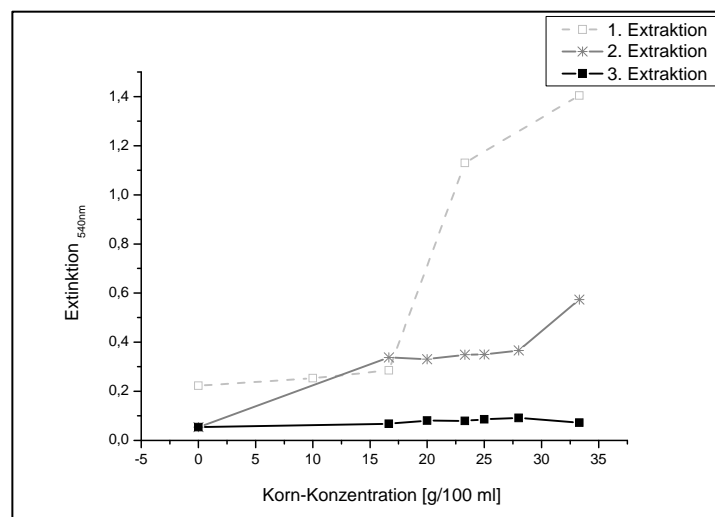


Abbildung 4.3- 2 Hämolytische Aktivität der Waschextrakte von Quinoaf Frucht

⁴ Bestimmung in den Waschextrakten

Produkte aus extrudierter Quinoa

Das Extrusionsverfahren stellt in der Lebensmittelindustrie einen Veredelungsprozess für kohlenhydrat- und proteinbasierte Rohmaterialien dar. Für die Herstellung von konventionellen Backwaren basiert das Teiggerüst auf Proteinen wie Gluten und Pentosane. Die Teigstruktur von extrudierten Produkten beruht auf Stärke. Mehle mit einem geringen Proteingehalt, die in der Regel zum Backen nicht geeignet sind, können mit einem Extrusionsverfahren verarbeitet werden. Zu den wichtigsten Extrudaten zählen die Frühstückscerealien und -flocken, extrudiertes Paniermehl, Croutons sowie modifizierte Mehle und Stärken.

In dem vorliegenden Projekt wurde der Quinoakeimling mit einem Extrusionsverfahren behandelt und anschließend vermahlen. Das gewonnene Pulver wies wesentlich bessere sensorische Eigenschaften auf und kann in einer Mischung aus herkömmlichen glutenfreien Mehlsorten zu Diät-Nahrungsmitteln verarbeitet werden.

Bewertung der Testherstellungen der Fa. Bender Iglauer GmbH

Das Quinoamehl aus einer geschälten Frucht wies einen hohen Grad an Bitterstoffen auf. Die technische Verarbeitung wurde als einwandfrei bewertet, der Geschmack der hergestellten Produkte (Feingebäck und Kleingebäck) war viel zu bitter. Auch durch die Zugabe von hohen Zucker- und Fettanteilen konnte der Geschmack nicht wesentlich verbessert werden. Bei einem höheren Auswaschungsgrad der geschälten Frucht, der durch die hohe Anzahl von Waschgängen in der Mühle jedoch nicht wirtschaftlich ist, könnten die Bitterstoffe im Mehl reduziert werden und ein geringer Zusatz des Mehls zu Standardgebäcken wäre möglich.

Die Extrusion (Veredelungsverfahren) und anschließende Vermahlung des Keimlings führte zu einem Quinoa-Pulver mit einem wesentlich verbesserten Geschmacksprofil. Die Weiterverarbeitung in glutenfreien Backwaren ist uneingeschränkt möglich.

4.3.4.3 Quinoa als Ersatzstoff für NEM-Füllstoffe und Quinoakeimling als Nahrungsergänzungsmittel

Ernährungstrends und Nahrungsergänzungsmittel

Ein besonders starkes Wachstum verzeichnet die Branche der gesunden Lebensmittel. Im Jahr 2008 wies der Markt für Nahrungsergänzungsmittel eine Marktgröße von 0,26 Mrd. EUR mit einem jährlichen Wachstum von 3,3 % auf. Die Ergebnisse der nationalen Verzehrstudie II, durchgeführt vom Max Rubner-Institut (2008), zeigten, dass 25,1% der Befragten (28,0% Frauen und 22,1% Männer) Nahrungsergänzungsmittel verwenden.

Pioniere für diesen Ernährungstrend waren die USA mit den „dietary supplements“. In Europa sind die Nahrungsergänzungsmittel rechtlich im EU-Recht durch die Richtlinie 2002/46/EG geregelt. Unseriöse Kombinationspräparate wurden auf den Markt gebracht, die Zutaten wie Chitosan zur Fettadsorption oder Glucosaminsulfat und Chondroitinsulfat zum Aufbau von Knorpelgewebe beinhalteten. In der neuen Nahrungsergänzungsmittelverordnung sind die Nährstoffe, insbesondere die Vitamine und Mineralstoffe gelistet, die der Hersteller von Nahrungsergänzungsmitteln verwenden darf. Es sind nur solche

Vitamine und Mineralstoffe zugelassen, die in einer normalen Ernährung vorkommen. Die Nahrungsergänzungsmittel gehören somit seit 2002 zu jenen „Lebensmitteln“, die dazu bestimmt sind, die normale Ernährung zu ergänzen und aus Konzentraten von Nährstoffen bestehen sowie in dosierter Form in Verkehr gebracht werden.

Die Nahrungsergänzungsmittel können dazu beitragen, die Nährstoffversorgung insbesondere die von bestimmten Bevölkerungsgruppen zu verbessern. Ein positiver Effekt einer Supplementierung wurde beispielsweise mit dem Nährstoff Folsäure wissenschaftlich nachgewiesen. Als Beweggründe für die Verwendung von Nahrungsergänzungsmitteln werden von den Verbrauchern der Aspekt des gesundheitlichen Zusatznutzens sowie der Ausgleich einer unausgewogenen Ernährungsweise genannt.

Quinoamehl als Ersatz für Mannitol

Für die Herstellung von Nahrungsergänzungsmitteln werden, zur Einstellung der Wirkstoffkonzentration, Füllstoffe eingesetzt. Zu diesen Füllstoffen gehören beispielsweise die mikrokristalline Cellulose, Maisstärke, Mannit und Lactose.

Die Firma Gall Pharma verwendet als Füllstoff die zur Klasse der Zuckeralkohole ($C_6H_{14}O_6$) gehörende Substanz Mannitol. Das Polyol kommt in zahlreichen Pflanzen, wie beispielsweise im Saft der Mannaesche, Tamarisken-Manna, Algen und Pilzen, vor. Technisch wird Mannitol durch Reduktion von Fruktose mit Wasserstoff oder mit Hilfe von Enzymen aus Mannose gewonnen. Mannitol wird in der Lebensmittelindustrie auch als Trenn- sowie Süßungsmittel eingesetzt und kann ähnlich wie Sorbit als Zuckeraustauschstoff verwendet werden. Mannitol ist ohne Höchstmengenbeschränkungen für die energiereduzierten Lebens- und Nahrungsergänzungsmittel zugelassen.

Bei der Auswahl eines geeigneten Füllstoffes werden neben den technologischen Verarbeitungseigenschaften (Fließverhalten, Hygroskopizität) und der chemischen Stabilität (Haltbarkeit) auch die Schüttdichte, Molekülgröße und Resorptionsgeschwindigkeit sowie die sensorischen Eigenschaften (Farbe und Geschmack) berücksichtigt.

Zu den Vorzügen von Mannitol als Füllstoff in Nahrungsergänzungsmitteln zählen die guten geschmacksrelevanten Eigenschaften, die in dem hergestellten Produkt ein angenehmes Mundgefühl erzeugen, und der geringe Energiegehalt (2,4 kcal/g). Mannitol ist ein Süßungsmittel und stellt einen Zuckerersatzstoff für Diabetiker mit einer relativen Süßkraft von 0,45 dar. Bei den Verbrauchern von Nahrungsergänzungsmitteln vermittelt der schwach süße Geschmack den Eindruck eines hohen Kaloriengehaltes des Produkts.

In dem vorliegenden Projekt soll das Quinoamehl als Ersatzstoff für Mannitol in den Nahrungsergänzungsmitteln eingesetzt werden. Das weiße, kristalline und geruchlose Pulver Mannitol ist teuer und wird dadurch in der Regel nur begrenzt als Füllstoff eingesetzt. Der Zuckeralkohol wird vom Menschen zu etwa 50 % resorbiert und in Fructose umgewandelt. Mannitol gehört zu den osmotisch wirksamen Laxanzien (Abführmittel). Die laxierende Wirkung setzt jedoch erst bei höheren Konzentrationen ein. Mannit weist in kristallinem Zustand schlechte Fließ- und Bindemittelleigenschaften auf. Aus der Literatur ist bekannt, dass Mannitol in polymorphen Kristallformen, der α -, β - und δ -Form, vorliegt. Die stabilste Form ist die β -Modifikation, die jedoch in Abhängigkeit der Lagerzeit und

Umgebungsbedingungen in andere Formen umgewandelt werden und die Produkteigenschaften ändern kann.

Mannitol besitzt keine hygroskopischen Eigenschaften, die zur Belagbildung an Maschinen und Werkzeugen führen könnte. Durch die geringe Wasseraufnahmekapazität kann Mannitol ohne Einschränkungen mit feuchtigkeitsempfindlichen Wirkstoffen kombiniert werden.

Im Folgenden sind die Parameter für die Füllstoffe Mannitol und Quinoamehl zusammengefasst.

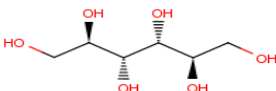
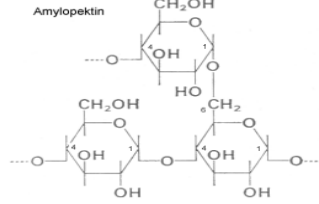
	Mannitol	Quinoamehl
		
Summenformel	$C_6H_{14}O_6$	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Löslichkeit bei 25°C	[g/l]	unlöslich
Energiegehalt	[kcal/100g]	400
Süßkraft	[Saccharose = 1]	0,0
Korngrößenverteilung	[µm]	> 180
Schüttdichte	[kg/m ³]	550-700
Mikrobielle Belastung	[]	höher
Feuchtigkeit	[%]	14
Hygroskopizität	[%]	60
Fließeigenschaften	[]	gut
Resorption	[%]	100
Haltbarkeit	[]	Oxidation der Fette
Geschmack	[]	neutral schmeckend

Tabelle 4.3- 6: Parameter für Mannitol und Quinoamehl als Füllstoffe in Nahrungsergänzungsmitteln

Das Quinoamehl zeigte gute Verarbeitungseigenschaften. Mehle gehören im Allgemeinen zu den Rohstoffen mit ungünstigen Fließeigenschaften und neigen zu Verklumpungen. Das Quinoamehl ist ein mikroskopisches Pulver mit einer Korngrößenverteilung von >180 µm und weist dadurch ein gutes Fließverhalten und ein geringeres Agglomerationsverhalten auf.

Im Vergleich zu Mannitol wird die Quinoastärke verdaut und zu 100 % resorbiert. Als vorteilhaft hat sich der sensorische Geschmack erwiesen, der als neutral empfunden wird. Stärken besitzen eine relativ hohe Hygroskopizität. Dies ist vor allem bei Verwendung in Kapseln nachteilig, da der Gelatine Wasser entzogen und diese spröde werden kann. Die in pflanzlichen Fetten und Ölen enthaltenen ungesättigten Fettsäuren sind sehr anfällig für Oxidationsreaktionen. Quinoa enthält einen sehr hohen Anteil an Linolsäure, einer zweifach ungesättigten Fettsäure. Diese Fettsäure ist ernährungsphysiologisch besonders wertvoll, wird aber sehr leicht oxidiert. Die sekundären Antioxidantien der Quinoa, wie beispielsweise das γ -Tocopherol, können dem Oxidationsprozess entgegenwirken und die Stabilität

erhöhen. Licht zerstört einen Großteil der Antioxidantien. Eine Stabilität kann nur unter Ausschluss von Licht gewährleistet werden.

Das Getreidemehl ist naturgemäß stärker mikrobiell belastet als die technisch hergestellten Füllstoffe. Jedes Getreide besitzt abhängig von den Kultivierungs- und Lagerbedingungen eine charakteristische Mikroflora. Für den Einsatz des Quinoamehls als Füllstoff in einem Nahrungsergänzungsmittel muss eine umfangreiche Qualitätskontrolle durchgeführt werden. Die Untersuchungen beinhalten die Schwermetall-, Pestizid-, Aflatoxin-/Mykotoxin- und Mikrobiologieanalyse.

Zu den Vorteilen der Quinoa als Füllstoff für Nahrungsergänzungsmittel gehören der Nährwert, die hohe Resorptionsfähigkeit, der sensorische neutrale Geschmack und die gute Verarbeitbarkeit. Nachteilig sind die leichte Oxidierbarkeit der Fettsäuren, die hohe Wasseraufnahmekapazität und die aufwendige Qualitätskontrolle zu nennen. Ein Nachteil stellt die hohe Hygroskopizität des Quinoamehls bei Verwendung in Gelatinekapseln dar.

Quinoa mit biologisch aktiven B-Vitaminen als Nahrungsergänzungsmittel

Eine Reihe der Nahrungsergänzungsmittel (NEM) bestehen aus Vitaminen und Mineralien, die pharmazeutisch hergestellt wurden. Diese chemisch isolierten Nährstoffe besitzen eine geringe Bioverfügbarkeit und somit Wirksamkeit. Bei der Nährstoffaufnahme mit natürlichen Lebensmitteln liegen die Vitamine und Mineralien in einem Gemisch aus Substanzen wie Bioflavonoiden, Proteinen, Kohlehydraten und Lipiden vor. So dienen die Proteine während der Resorption als Transportsubstanzen. Die isolierten Nährstoffe können an Proteinen jedoch weniger gut binden und werden dadurch zu einem geringeren Ausmaß resorbiert. Die Bioverfügbarkeit eines Nährstoffes ist somit von dem Trägerstoff und dem Transport des aktiven Wirkstoffes innerhalb der Zelle abhängig. Wirkstoffe, die während dem Transport denaturieren, werden unverdaut ausgeschieden.

Bei einer längerfristigen und hohen Dosierung können die isolierten Nährstoffe auch eine nachteilige Wirkung auf die Gesundheit ausüben. Durch den aktuellen wissenschaftlichen Kenntnisstand sieht sich die EU-Kommission veranlasst, zukünftig zulässige obere Aufnahmewerte (Upper Intake Levels) für verschiedene Bevölkerungsgruppen festzulegen.

Das Ziel war Quinoa als Nahrungsergänzungsmittel mit einer hohen Bioverfügbarkeit zu erproben. Die Vitamine der Quinoa wurden nicht isoliert und aufkonzentriert, sondern mit einem modifizierten Keimungsverfahren angereichert, sodass der Vitamin-B-Komplex in der natürlichen pflanzlichen Umgebung organisch eingebunden vorliegt. Dem Verfahren zu Grunde liegt ein Patent (EP20070450110) der Fa. vis vitalis GmbH. Die Vernetzung zwischen den Partnern führte zu einem Nahrungsergänzungsmittel auf Basis Quinoa mit biologisch aktiven natürlichen B-Vitaminen. Für die Herstellung des NEM-Produktes wurde die Keimung bei der Fa. Bio-Anlagen Keimkraft GmbH durchgeführt. Die Evaluierung des Verfahrens und des Produktes erfolgte bei der Fa. GPH Produktions GmbH.



Abbildung 4.3- 3 Unterschiedliche Keimlinge der Fa. Bio-Anlagen Keimkraft GmbH für die Herstellung von Backwaren, Teigwaren, Müsli und Nahrungsergänzungsmitteln: Rotklee, Weizen, Mais, Dinkel, Quinoa, Lupine, Linse, Erbse und Lein.

Das Quinoakorn wurde vorgewaschen und einem Keimungsprozess unterzogen. Während der Keimung wurde das Korn mit einer Vitamin-Nährstofflösung (Vitamin B1, B2, B6 oder B9) besprüht (Patent: EP20070450110). Die mit den Vitaminen angereicherten Pflanzenkeimlinge wurden für die Entfernung von freien, nicht gebundenen Vitaminen gewaschen und anschließend getrocknet. Der Pflanzenkeimling kann mit unterschiedlichen Verfahren wie Extraktion oder Chromatographie aufbereitet werden. Das Produkt der Fa. GPH Produktions GmbH wurde nach der Trocknung zerkleinert.

In Tabelle 4.3- 7 ist die chemische Zusammensetzung von dem Quinoa-Samen (Quinoa-Rohstoff), dem Keimling nach einem wässrigen Keimprozess (Variante I) und von dem Keimling nach einem Keimprozess mit der Nährstofflösung (Variante II) dargestellt.

Zusammensetzung		Quinoa Rohstoff	Variante I Keimling 1	Variante II Keimling 2	Nährlösung [mg/l]
Fett	[%]	6,10	6,55	-	-
Fettsäuren gesättigt	[%]	11,09	10,91	-	-
Fettsäuren ungesättigt	[%]	88,91	89,09	-	-
Rohproteine	[%]	12,42	12,53	-	-
Vitamin B1 (Thiamin)	[mg/100g]	0,417	0,356	83,4	1500
Vitamin B2 (Riboflavin)	[mg/100g]	< 0,01	0,07	134,0	10000
Vitamin B6 (Pyridoxin)	[mg/100g]	0,166	0,188	155,0	3300
Vitamin B9 (Folsäure)	[mg/100g]	0,134	0,098	12,4	1000
Zink	[mg/kg]	51,6	58,7	-	-
Eisen	[mg/kg]	93,2	103	-	-
Calcium	[mg/kg]	347	547	-	-

Tabelle 4.3- 7: Einfluss der Keimung auf den Nährwert der Quinoa: Untersuchungen zu Rohstoff und Keimling I nach wässrigem Keimprozess durchgeführt von der Fa. Analyticum, Graz; Untersuchungen zu Keimling II nach Keimprozess mit Nährlösung durchgeführt von Fa. vis vitalis GmbH

Nach dem wässrigen Keimprozess der Variante I wies der Keimling eine veränderte Zusammensetzung der Nährstoffe auf. Der Gehalt der Fette insbesondere der ungesättigten Fettsäuren nahm im Keimling 1 zu. Der Rohproteingehalt blieb annähernd unverändert. Es

wurde eine messbare Zunahme bei den Vitaminen B2 und B6 ermittelt. Das Wässern der Samen resultierte in einer Zunahme der Gehalte der Spurenelemente Zn, Fe und Ca. Durch die Veränderung der chemischen Zusammensetzung während der Keimung wurde das Nährwertprofil der Quinoa verbessert.

Bei dem Keimprozess der Variante II wurde anstelle des Weichwassers eine Nährlösung aus B-Vitaminen eingesetzt. Mit dem modifizierten Keimprozess der Fa. vis vitalis GmbH wurden höhere Vitamingehalte im Keimling 2 erhalten. Die B-Vitamine liegen im Keimling zu annähernd 90 % frei und zu 5 bis 10 % organisch gebunden vor.



Abbildung 4.3- 4: Quinoa GPH Pulver der Fa. GPH Produktions GmbH, Nahrungsergänzungsmittel mit natürlichen B-Vitaminen

Die Validierung des Verfahrens und des Endproduktes ergab ein Pflanzenpulver mit hoher Qualität. Das Nahrungsergänzungsmittel ist mit natürlichen, organisch gebundenen B-Vitaminen angereichert. Die Anreicherung der Vitamine im Pflanzenkeimling resultiert in einer hohen Bioverfügbarkeit der Nährstoffe und hohen Verträglichkeit für den Verbraucher. Der Keimling kann auch für die Herstellung von diätetischen Erzeugnissen verwertet werden.

4.3.4.4 Quinoadrink aus Quinoamalz

Im Rahmen des Projektes wurde der Keimling für die Herstellung eines weiteren innovativen Produkts im Lebensmittelbereich verwendet.

Den Vorgang der Keimung und der anschließenden Trocknung nennt man Mälzung. Grundsätzlich kann jede Art von gekeimtem und getrocknetem Getreide oder Pseudogetreide als Malz bezeichnet werden.

Der Mälzvorgang verläuft für alle Getreide- und Pseudogetreidearten gleich ab und setzt sich aus mehreren Verfahrensabläufen zusammen. Zu Beginn wird dem Korn durch Weichen das, für die Keimung notwendige Wasser zugeführt. Wenn das Korn den gewünschten Weichgrad erreicht hat, lässt man das Korn bei einer bestimmten, von der Kornart abhängigen Temperatur, keimen. Nach erfolgreicher Keimung wird der als Grünmalz bezeichnete Keimling getrocknet bzw. gedarrt und somit in ein lagerfähiges Darmmalz überführt. Für die Bierherstellung wird durch Einstellung unterschiedlicher Trocknungsparameter die Farbe des Malzes (hell, dunkel) gesteuert.

Während dem Keimvorgang finden Ab-, Um- und Aufbauvorgänge der Inhaltsstoffe statt, so dass der Nährwert der Keimlinge gegenüber den Samen beachtlich steigt. Polysaccharide

werden in Di- und Monosaccharide, Eiweiße werden in Aminosäuren zerlegt. Dabei verändern sich die Anteile der verschiedenen Aminosäuren. Der Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren steigt. Der Gehalt an Vitaminen und Ballaststoffen nimmt zu, und Wert mindernde Stoffe werden zum Teil abgebaut (z.B. Phytin) bzw. schon in der Weiche durch Extraktion entfernt (Saponine). Durch Spaltung werden Mineralstoffe frei und für die Ernährung zugänglich. Zudem sinkt die Energiedichte der Keimlinge infolge der Wasseraufnahme.

Das Quinoa Malz kann als Zutat z.B. für Backwaren oder für die Herstellung von alkoholfreien bzw. alkoholischen Getränken verwendet werden.

Rohstoffbeschaffenheit

Die Keimung des Quinoa Korns wurde bei der Fa. Bio-Anlagen-Keimkraft GmbH unter kontrollierten Bedingungen nach zwei unterschiedlichen Herstellprozeduren durchgeführt. Die Prozedur I wurde von der Fa. Bio-Anlagen entwickelt und die Prozedur II beschreibt ein Herstellverfahren (Zarnkow et al., 2007), dass im Speziellen für Quinoa-Samen ausgearbeitet wurde. Folgende Rohstoffe (Quinoa Malz) wurden zur Verfügung gestellt:

Herstellverfahren I	Prozedur: Fa. Keimkraft
25.06.08 und 09.12.08 Mengen: 25 und 20 kg	Weichen des Korns mit temperiertem (ca. 25°C) Wasser Keimtemperatur: 25 – 28° Keimungsdauer: 24 – 36h Trocknung bei 36 – 38°C
Herstellverfahren II	Prozedur: Zarnkow et al. (2007)
07.10.09 Mengen: 6 kg	Weichen des Korns mit temperiertem (ca. 25°C) Wasser Keimtemperatur: 10 – 15°C Keimungsdauer: 120h Trocknung bei 50 - 60 - 74°C

Tabelle 4.3- 8: Quinoa Malz der Fa. Keimkraft

Für alle Extraktionsversuche wurde das Quinoa Malz mit einer Getreidequetsche vorbehandelt.

Extraktionsversuche im Labormaßstab

Für erste Extraktionsversuche im Labormaßstab wurde Quinoa-Malz der Fa. Bio-Anlagen Keimkraft vom 26.06.08 und 09.12.09 als Rohstoff und Trinkwasser (Hartberger Leitungswasser) als Lösungsmittel verwendet. In Anlehnung an die Würzebereitung für die Bierherstellung wurden bei der Extraktion bestimmte Temperaturen jeweils für einen definierten Zeitraum (siehe Tabelle 4.3- 9) eingehalten. Dabei erfolgt ein Abbau der Stärke zu Mono- und Disacchariden durch bestimmte, im Malz vorhandene Enzyme (Amylasen, Glucoamylasen). Alpha-Amylase spaltet die 1,4-Glycosidbindungen der Amylose, einem Bestandteil der pflanzlichen Stärke. Dadurch entstehen Maltose, Glucose und Oligosaccharide. In weiterer Folge spaltet die Glucoamylase Glucose von Glucoseketten ab.

Zur Kontrolle des Stärkeabbaues wurde die Jodprobe (Jod-Stärke-Reaktion) angewandt.

	Temperatur [°C]	Zeitspanne [min]
Einmaischen	35-40	Start
Eiweißrast	50-55	ca. 30
Maltosebildungsrast	62-65	ca. 30
Verzuckerungsrast	72-75	ca. 30
Abmischtemperatur	78	ca. 15

Tabelle 4.3- 9: Ablauf des Extraktionsprozesses für die Würzebereitung beim Bierbrauen

Bei den Extraktionen konnte kein vollständiger Stärkeabbau erreicht werden. Es wird angenommen, dass die Enzyme, die für den Stärkeabbau verantwortlich sind, in unzureichender Menge im gekeimten Korn vorhanden sind. Ein weiterer Keimversuch wurde in Anlehnung an Vorgaben in der Literatur von der Fa. Keimkraft GmbH durchgeführt. Auch dieses Malz, verarbeitet mit der bereits ausgetesteten Extraktionsmethode, führte zu keinem, geschmacklich befriedigenden Ergebnis.

In der Literatur (Kreiz et. al., 10/2005) wird beschrieben, dass im Gegensatz zum Gerstenmalz, Malze von anderen Cerealien und Pseudocerealien über eine zum Teil sehr niedrige Enzymausstattung verfügen. Somit ist eine selbstständige und vor allem vollständige Verzuckerung nicht möglich. Daher ist es notwendig, die Verzuckerung durch Enzympräparate zu unterstützen.

Folgende handelsübliche Enzyme wurden für eine verbesserte Verzuckerung der Quinoa-Stärke verwendet:

- Schliessmann VF: Hitzebeständige α -Amylase
- Schliessmann VZ: Mischung aus α -Amylase und Glucoamylase für die restlose Verzuckerung

Alle weiteren Versuche zur Gewinnung eines süß schmeckenden Extraktes aus Quinoamalz wurden in Anlehnung an die Vorgaben des Enzymherstellers durchgeführt. Dabei erfolgte die Einmischung bei einer Temperatur von 85 – 90°C unter Zugabe der hitzebeständigen α -Amylase zur Verflüssigung der Stärke. Nach Einhalten der Verflüssigungsrast wurde auf ca. 58°C abgekühlt und die Mischung aus α -Amylase und Glucoamylase zur Verzuckerung der verflüssigten Stärke zugegeben. Nach erfolgter Verzuckerung (Kontrolle durch Jod Probe) wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

In einer Vielzahl an Versuchen wurden der Einsatz von verschiedenen Mengen Enzym sowie unterschiedlich lange Verflüssigungs- und Verzuckerungsrasten ausgetestet. Jedoch konnte in keinem Fall eine vollständige Verzuckerung erreicht werden. Im Gegensatz zu den ersten Versuchen ohne externe Enzymzugabe konnte jedoch ein süßer, leicht säuerlich schmeckender Extrakt gewonnen werden.

In weiteren Versuchen wurden andere, glutenfreie Malzarten – Mais und Hirse – dem Quinoa Malz in unterschiedlichen Mengen beigemischt, um eine geschmackliche Verbesserung des Extraktes erreichen zu können. Mais- und Hirsemalz wurde ebenso wie Quinoa-Malz von der Fa. Keimkraft bezogen.

Mais und Hirse sind, wie die Quinoa, glutenfrei und somit für die Herstellung glutenfreier Produkte geeignet.

In einigen Versuchen wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Quinoa-, Hirse- und Maismalz hinsichtlich des Geschmackes des gewonnenen Extraktes ausgetestet. Als geeignetste Zusammensetzung der drei unterschiedlichen Malzsorten in Bezug auf den Geschmack des Extraktes stellte sich die Mischung aus 40% Quinoa-Malz, 40% Hirse-Malz und 20% Mais-Malz heraus. Es konnte ein süßlich schmeckender Extrakt mit einem Brix von 12,3% gewonnen werden.

Fermentationsversuche

Der filtrierte und pasteurisierte Malzextrakt aus Quinoa-, Mais- und Hirse-Malz wurde zum einen ohne zusätzliche Bearbeitungsschritte für erste Produktformulierungsversuche verwendet. Ein zusätzlicher Veredelungsschritt zur Bearbeitung des Rohextraktes mit Hilfe von Mikroorganismen wurde ebenso in ersten Versuchen ausgetestet.

Für den Fermentationsversuch wurde der filtrierte und pasteurisierte Malzextrakt (pH 6) mit einer Mischung aus verschiedenen Milchsäurebakterien (*Streptococcus salivarius* subsp.thermophilus, *Lactobacillus acidophilus*, *Bifidobacterium* species, *Bifidobacterium longum* BB 536) bei 35 – 40°C für 21h fermentiert.

Das Ergebnis war ein spritzig, säuerlich schmeckendes Getränk mit einem pH-Wert von 3.

Für erste Produktformulierungen wurden der filtrierte und pasteurisierte Rohextrakt sowie der fermentierte Extrakt verwendet.

Folgende Formulierungen wurden hergestellt:

- Mischgetränk: Malzextrakt (roh und fermentiert) mit Pfirsichnektar
- Mischgetränk: Malzextrakt (roh und fermentiert) mit Holunderblütensirup
- Emulsion: Malzextrakt (roh) mit Marillenkernöl

Damit wurden im Rahmen des vorliegenden Projektes erste, vielversprechende Ergebnisse, für weiterführende Produktentwicklungen im Getränkebereich erhalten.

4.3.5. Zusammenfassung der Ergebnisse von Modul III

Quinoa hat einen hohen Nährwert und wird traditionell für die Herstellung von Mehl, Reis und Bier verwendet. In Peru und Bolivien werden aus dem Korn Cornflakes, Tortillas, Fladenbrot und gepopptes Korn kommerziell hergestellt. Das Quinoamehl wird auch mit anderen glutenhaltigen Mehlsorten vermischt und daraus Brot (10 % Quinoamehl), Nudeln (40 % Quinoamehl) und Biskuitwaren (60 % Quinoamehl) produziert. Darüber hinaus ist die Stärke des Quinoakorns durch ihre einheitlichen kleinen Granulate für viele Anwendungen geeignet, insbesondere für die Emulgierung von Nahrungsmitteln.

Die Quinoa wird von den NASA-Instituten auch als potentiell Korn für das kontrollierte, ökologische Lebenserhaltungssystem (CELSS) betrachtet. Quinoa gehört somit zu den Pflanzenarten, die geeignet wären, Astronauten in einem geschlossenen System sowohl mit Luft als auch mit Nahrung zu versorgen.

In dem vorliegenden Projekt wurde die Herstellung von Diät-Nahrungsmittel, Nahrungsergänzungsmittel und Drinks forciert. Unterschiedliche Quinoa-Rohstoffe wurden erprobt sowie zahlreiche Beispielsprodukte hergestellt und auf Eignung bzw. Marktakzeptanz getestet.

Das Hauptproblem, das sich bei der Herstellung von Diät-Nahrungsmittel gestellt hat, war der atypische Geschmack der Produkte. Vergleichbar mit allen glutenfreien Getreidesorten verursacht das fehlende Eiweiß eine sensorische Abweichung der hergestellten Backwaren. Demzufolge wurden Veredelungsverfahren angewendet. Mit einem Extrusionsverfahren und Mahlung konnte aus dem Keimling ein hochwertiges Quinoa-Pulver hergestellt werden. Es wurde erfolgreich ein Produkt mit hoher physikalischer und sensorischer Qualität entwickelt, das in einer glutenfreien Mehlmischung zu einem Diät-Nahrungsmittel weiterverarbeitet werden kann.

Im Bereich der Nahrungsergänzungsmittel wurden als Rohstoff das Quinoamehl aus der geschälten Frucht und der Keimling verwendet. Das Quinoamehl wurde erfolgreich als Ersatzstoff für den Füllstoff Mannitol in Nahrungsergänzungsmittel getestet. Als Vorteile wurden im Wesentlichen die guten Verarbeitungseigenschaften, das hohe Resorptionsvermögen und der neutrale Geschmack genannt. Ein Nahrungsergänzungsmittel auf Basis von B-Vitaminen der Quinoa wurde durch die Vernetzung der Partner entwickelt. Ein patentiertes Keimungsverfahren mit dem Ziel die Vitamine im Quinoa-Keimling anzureichern und organisch zu binden, wurde ausgewählt. Dieses an das Quinoa-Korn angepasste Verfahren erzielte eine Verbesserung der Bioverfügbarkeit und Verträglichkeit der Nährwerte.

Aus dem Quinoa-Keimling wurde ein weiteres innovatives Produkt gewonnen. In Anlehnung an die Bierwürzeherstellung wurde mit Hilfe von extern zugesetzten Enzymen, die der Verflüssigung und Verzuckerung von Stärke dienen, ein Getreideextrakt gewonnen. Die Weiterverarbeitung des Extraktes zu einem Quinoa-Drink erfolgte durch Zugabe von Fruchtsirup und Fermentation mit Milchsäurebakterien. Unterschiedliche Geschmacksprofile wurden erhalten und schwankten zwischen süß, leicht säuerlich, malzig, spritzig bis fruchtig. Es konnte im Labormaßstab gezeigt werden, dass die ersten Produktformulierungen mit dem Quinoa-Keimling zufrieden stellend waren. Diese Kenntnisse stellen die Grundlage für eine Produktentwicklung im Getränkebereich dar.

4.4. Modul IV: Vom pflanzlichen Reststoff bis zur Verwertung der Faser

4.4.1. Einleitung

Im Rahmen des vorliegenden Projektes war der Aufbau einer gesamten Verwertungskette für alle Pflanzenteile der Quinoa (Frucht, Schale und Stängel) vorgesehen. Dazu soll ein Konzept von der Isolierung bis zur Verwertung der Pflanzenfaser entwickelt werden. Das Vorhaben umfasste die Festlegung der Faserbehandlung und die Charakterisierung der Fasereigenschaften. Aufbauend auf diese Untersuchungen sollen mögliche Anwendungen für die Quinoafaser als natürlicher Werkstoff geprüft werden.

Die pflanzlichen Fasern der Quinoa gehören zu den Bastfasern, die aus Pflanzenstängeln gewonnen werden. Die Bastfasern dienen zur mechanischen Festigkeit der Pflanzen und besitzen dadurch eine hohe Festigkeit. Vergleichbar mit den anderen Naturfasern wie Flachs, Hanf und Jute besteht auch die Quinoafaser neben der Cellulose aus Polyosen, Pektinen, Ligninen, Fetten und Wachsen. Bei der Quinoa liegen die Fasern nicht als Elementarfasern, sondern in Form von Bündeln vor. Die Faserbündeln werden von Pektinen und Ligninen zusammengehalten, die für eine Isolierung der Fasern vollständig und schonend abtrennt werden müssen.

Die Ernte der Quinoa erfolgt im Allgemeinen annähernd zum Zeitpunkt der Totreife, bei der auch die Stängel vollständig ausgereift und trocken sind. Dieser Abreifezustand der Quinoa kann die Weiterverarbeitung der Stängel erschweren. Die Hanfpflanze wird beispielsweise nach der Ernte für Wochen gelagert um mikrobiologische Prozesse zu aktivieren. Durch den mikrobiellen Abbau von Begleitsubstanzen wird der Verbund zwischen den Fasern und den Stängeln gelöst und erleichtert bzw. ermöglicht erst den Weiterverarbeitungsprozess.

Es besteht eine zunehmende Nachfrage nach Naturfasern im textilen Bereich, insbesondere im Bekleidungssektor sowie im technischen Bereich. Für die Verwendung der Quinoafaser als Textil- oder technische Faser müssen geeignete Methoden für die Isolierung der Fasern evaluiert und die isolierten Fasern eine Mindestanforderung an physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise Feinheit, Bruchverhalten und Dehnung aufweisen.

Die Untersuchungen beinhalteten die Ermittlung der morphologischen und mechanischen Eigenschaften. Die Ergebnisse der Werkstoffprüfung wurden mit den textilen Eigenschaften von etablierten Naturfasern verglichen und ein Konzept für die Verwertungsmöglichkeiten der Quinoafaser als neuartiger Werkstoff erstellt.

4.4.2. Stand der Technik und Innovationsgehalt des Projektes

Die Naturfasern konnten durch die intensive Forschung und Weiterentwicklung von Technologien in kurzer Zeit ein hohes Verwertungspotential erzielen. Durch verbesserte Herstellverfahren wurden die teilweise unzureichenden Eigenschaften der Naturfasern kompensiert und zunehmend im textilen und technischen Bereich eingesetzt. Neu ist die Verarbeitung der Quinoa-Stängel zu Werkstoffen. Der Innovationsgehalt liegt einerseits in der Entwicklung einer Methode zur Isolierung der Quinoafaser und Untersuchung der

mechanischen Eigenschaften der technischen Faser. Andererseits werden die Materialkenndaten auf das Einsatzgebiet geprüft.

4.4.3. Faserbehandlung und Ermittlung der Fasereigenschaften

AUTHOREN: ASSIST.-PROF. DR. MAJDA SFILIGOJ-SMOLE; ASSOC.-PROF. DR. KARIN STANA-KLEINSCEK

University of Maribor, Textile Department,
Laboratory for Characterisation and Processing of Polymers,
Smetanova ulica 17, SI 2000 - Maribor, Slovenia

Einleitung

Das Ziel ist die Isolierung von Fasern aus der Quinoa-Pflanze. Für die Isolierung der Fasern wurde eine alkalische Behandlung eingesetzt. Die Untersuchung der morphologischen Eigenschaften der Fasern erfolgte mikroskopischen Methoden. Zusätzlich wurden die geometrischen und die mechanischen Eigenschaften der isolierten Fasern untersucht.

Präparation der Proben

Die Quinoa Stengel wurden einer chemischen Behandlung unterzogen. Es wurde ein Röstverfahren, das einen geeigneten Prozess zur Separation von nichtfasrigen Geweben in Pflanzen darstellt, in alkalischem Medium (1 %-ige NaOH-Lösung bei einer Temperatur von 100 °C und einer Behandlungsdauer von einer Stunde) durchgeführt. Dadurch wurden die Pektinstrukturen, die mit anderen Pflanzengewebe verbunden sind, aufgebrochen und eine mechanische Separation der elementaren Fasern oder Faserbündeln erhalten. Die Separation der Fasern wurde durch die äußerst geringe Biegefestigkeit der trockenen Quinoa Stengel unter nassen Bedingungen durchgeführt.

Analytische Methoden

Mikroskopische Untersuchungen

Der Stengel, die Einzelfasern und die Faserbündeln wurden mit dem Licht-Mikroskop untersucht. Der Quer- und Längsschnitt der Stengel ergaben unterschiedliche Strukturen. Die Querschnitte der Stengel wurden durch Schneiden mit einer Klinge und die der Fasern mittels Mikrotom nach Ausrichtung in einem Methacrylharz erhalten.

Ein Mikroskop Axiotech 25 HD (+pol), ausgestattet mit einer CCD SONY Video-Kamera Model DXC-151AP, wurde verwendet. Bei den Querschnittsproben der Stengel wurden die Sklerenchym-Zellen der Fasern untersucht. Für eine bessere Identifizierung der Zellen in den Stengeln wurde ein Zellulosefarbkomplex mit ClZnJ-Lösung herangezogen. Die Behandlung ergab stark gefärbte Zellulose-Proben.

Darüber hinaus wurde die Oberflächenmorphologie der isolierten Fasern mit einem Elektronenmikroskop ZEISS Gemini Supra 35 VP untersucht.

Bestimmung der Feinheit und der mechanischen Eigenschaften der Fasern

Die Reißfestigkeit der Fasern in axialer Richtung wurde in trockenem Zustand der Fasern untersucht. Zehn Parallelmessungen wurden durchgeführt. Voraussetzung für eine

aussagekräftige Bestimmung der Reißfestigkeit ist eine repräsentative Probe, da die meisten biologischen Materialien starken Schwankungen unterliegen und der Isolationsprozess mechanische Schäden verursacht.

Die Feinheit der isolierten Faserbündel wurde mittels Lenzing Vibroscop Gerät untersucht. Das Lenzing Vibrodyn Dynamometer wurde für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von technischen Fasern entwickelt. Die Deformation/Stress Bestimmung von textilen Fasern und Garnen wurde nach der Standardmethode gemäß ISO 5079 (1995) durchgeführt. Die mechanischen und geometrischen Eigenschaften sind stark von der Temperatur und der Feuchtigkeit abhängig. Die untersuchten Proben wurden somit in der ISO-Standard Atmosphäre für Textilien bei einer relativen Feuchtigkeit von $65\pm 2\%$ und einer Temperatur von $20 \pm 2^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Ergebnisse

Die mechanischen Eigenschaften und die Feinheit der Fasern sind in Tabelle 4.4-1 dargestellt.

Sample	Feinheit Titer (dtex)	Festigkeit (cN/tex)	Dehnung (%)	Reißfestigkeit (cN)
1	57,38	33,1	2,7	189,93
2	62,37	25,5	2,4	159,05
3	61,61	37,1	2,5	228,58
4	63,86	26,6	2,7	169,87
5	61,16	22,9	2,0	140,06
6	64,02	54,4	3,7	348,28
7	71,14	34,8	3,0	247,57
8	59,19	39,6	3,0	234,40
9	60,79	51,8	3,5	314,90
10	64,92	30,3	2,4	196,71
Mittelwert	62,64	35,6	2,8	222,94
Stan.Abw.	3,76	10,6	0,5	67,06
CV(%)	6	29,8	18,7	30,10

Tabelle 4.4- 1: Mechanische Eigenschaften der Fasern

Der Querschnitte der Quinoa Stengel sind in Abbildung 4.4.-1

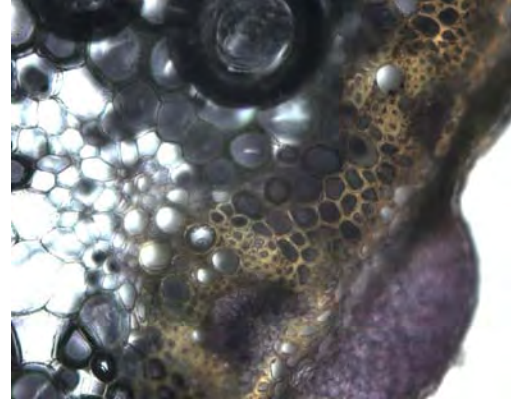
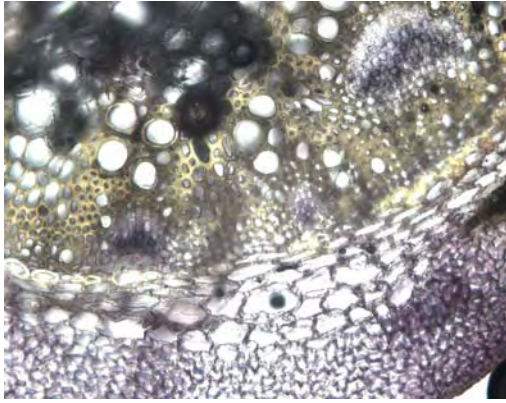


Abbildung 4.4- 1: Querschnitte der Quinoa Stengel

Die Längsschnitte der isolierten Fasern nach der alkalischen Behandlung sind in Abbildung 4.4.-2 und die Querschnitte in Abbildung 4.4.-3 dargestellt.

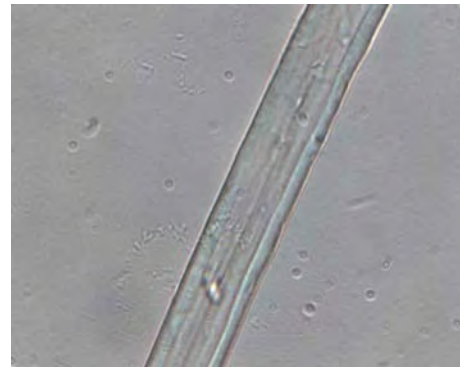


Abbildung 4.4- 2: Längsschnitte von den isolierten Quinoafasern



Abbildung 4.4- 3: Querschnitt der isolierten Quinoafaser

Die SEM-Aufnahmen der Quinoafasern sind in Abbildung 4.4- 4 and -5 dargestellt.

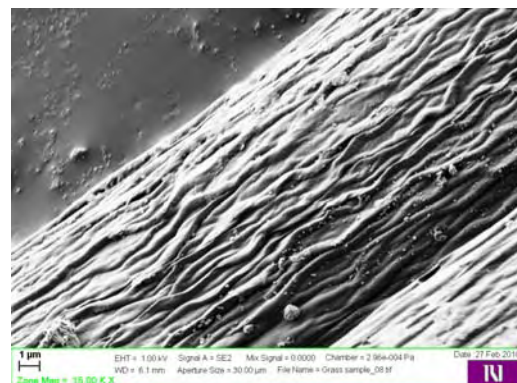
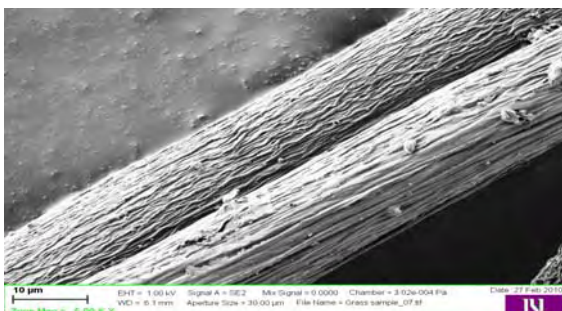


Abb. 4.4- 4: SEM Aufnahme der Quinoa

Abb. 4.4- 5: SEM Aufnahme der Oberflächenmorphologie von Quinoafasern

Zusammenfassung

Die chemische Behandlung der Quinoa Stengeln ermöglichte die Gewinnung einer technischen Quinoafaser in Form von Faserbündeln. Eine zusätzliche mechanische Separation der Faserbündel war jedoch erforderlich. Die Faserbündel waren sehr inhomogen und die Sklerenchym-Zellen häufig von trachealen Elementen begleitet. Durch die ungleichmäßige Struktur der technischen Fasern wiesen die Festigkeitseigenschaften starke Schwankungen auf. Die Ursachen dafür sind eine unterschiedliche Anzahl von Faserzellen in den Bündeln und das Vorhandensein von Fremdstrukturen, wie beispielsweise konduktive Zellen.

Das Deformation/Stress Verhalten der Pflanzenstruktur weist auf rigide Eigenschaften mit geringer Dehnung und hoher Reißfestigkeit hin. Die Bruchdehnung schwankte zwischen 2% und 3,5% und die Festigkeit zwischen 22,9 und 51,8cN/tex. Die erzielten Ergebnisse sind mit den mechanischen Eigenschaften von einigen textilen Bastfasern vergleichbar, wie beispielsweise Jute, Hanf und Kokosfaser. Die Länge der Einzelfaser von Hanf beträgt 13 bis 26 mm, der Durchmesser liegt zwischen 5 und 32 μm , die Festigkeit zwischen 29 und 47 cN/tex und die Dehnung bei 1,8%. Die Nutzung der Quinoa ist jedoch durch ihre hohe Sprödigkeit beschränkt.

4.4.4. Konzeptionierung „Verwertung der Quinoafaser“ und Zusammenfassung der Ergebnisse von Modul IV

Es wurde erfolgreich eine Methode zur Isolierung einer technischen Faser aus den Quinoa-Stängeln entwickelt. Ein Röstverfahren in alkalischem Medium bei einer Temperatur von 100 °C mit einer Röstdauer von einer Stunde und eine zusätzliche mechanische Separation erwiesen sich als bestmöglich geeignet.

Die Verarbeitung der Quinoastängel zu Fasermaterial zeigte sich durch die hohe Brüchigkeit der Stängel als schwierig. Es wird angenommen, dass ein nach erfolgter Ernte eingeleiteter mikrobiologischer Abbauprozess, der mit der Behandlung von Hanfstängeln übereinstimmt, die Weiterverarbeitung der Quinoastängeln erleichtert.

Die morphologische Untersuchungen von den präparierten Quinoafasern, die mit dem Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop durchgeführt wurden, zeigten eine Qualität vergleichbar mit der von den Bastfasern, zu denen die Pflanzen Flachs, Hanf und Jute zählen.

Ebenso entsprechen die mechanischen Eigenschaften der Faserbündel der Quinoa wie lineare Dichte (Feinheit), die Zugfestigkeit und Dehnung analog den textilen physikalischen Kenndaten von den genannten Bastfasern.

Der Herstellprozess für textile Langfaser aus nachwachsenden Rohstoffen ist äußerst komplex und teuer. Die Quinoafaser kann auch als Naturkurzfaser, die zur Verbesserung von rheologischen Eigenschaften von Anstichen und kurzfaserverstärkten Kunststoffen eingesetzt werden, Verwendung finden. Die Herstellung von Kurz- oder Gesamtfasern gewinnt auch für den textilen Anwendungsbereich zusehends an Bedeutung. Die Fasern

müssen hingegen an die Baumwolle angepasste mechanische Eigenschaften aufweisen, um eine wirtschaftliche Verarbeitung in Baumwollspinnereien zu gewährleisten. Dies trifft auf die Quinoafaser nur bedingt zu.

Durch die hohe Wasseraufnahmekapazität von Naturfasern ist auch die Quinoafasern für die Herstellung von Dämmplatten im Bau-Innenbereich weniger gut geeignet.

Da alle Bastfasern eine geringe Dichte und eine hohe mechanische Festigkeit aufweisen, kann die Quinoafaser auch als Füll- und Verstärkungsfasern in Verbundwerkstoffen eingesetzt werden. Die Vorteile der Faserverbundstoffe liegen in der Herstellung von Werkstoffe mit hoher Festigkeit bei gleichzeitig geringem Flächengewicht. Vor allem in der Automobil- und Bauindustrie werden diese leichten Konstruktionsmaterialien aus Naturfasern und dem Kunststoff Polypropylen zunehmend interessant. Voraussetzung für die Herstellung von qualitativ hochwertigen Naturfaser-Kunststoff-Compounds ist das Vorhanden sein von Fein- bzw. Feinstfasern mit einer geringen Anzahl von Defektstellen in den Faserzellen. Dies lässt sich nur mit speziellen neuartigen Aufbereitungsverfahren für Naturfasern erreichen. Durch den Einsatz dieser nasschemischen Verfahren (STEX-Dampfaufschlussverfahren) in Kombination mit mechanischen Verfahren können die Begleitsubstanzen der Quinoa reduziert und die Feinheit und Homogenität erhöht werden. Folglich können die gewonnenen Fibrillen auch als Vliesstoffe als Filtermaterialien Verwendung finden.

Die Qualität der Quinoafaser ist von dem Behandlungs- sowie dem Veredelungsverfahren abhängig. Neuartige und innovative Technologien ermöglichen die Schaffung eines höheren Verwertungspotentials für Naturfasern. Eine Nutzung der Quinoafaser als Biowerkstoff für textile und technische Anwendungen ist nur dann anzustreben, wenn eine reproduzierbare Qualität und eine gesicherte Verfügbarkeit der Pflanze vorliegen.

4.5. Ökologisches Gutachten – SPI – Sustainable Process Index

AUTOREN: MAG. KARL-HEINZ KETTL, AO.UNIV.-PROF. DI. DR. MICHAEL NARODOSLAWSKY

Institut für Prozess- und Partikeltechnik
Technische Universität Graz
Infeldgasse 25c, 8010 Graz

4.5.1. Einleitung

Grundlage einer ökologischen Bewertung stellt der Anbau der Feldfrucht Quinoa in Österreich dar. Dabei wurde die Produktion des geschälten Quinoas für den Lebensmittelmarkt und die Weiterverarbeitung der Quinoaschale zum Saponin bewertet.

Zu diesem Zweck wurde ein Prozessablauf erstellt.

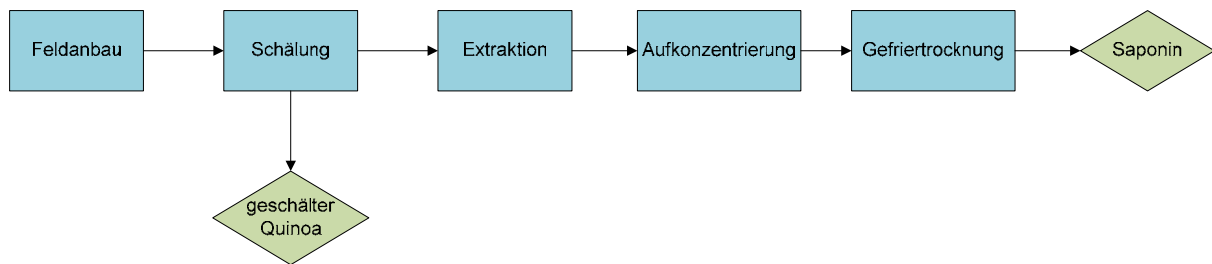


Abbildung 4.5 - 1: Prozessablauf

Die eingesetzten Werte beziehen sich auf den Anbau der Quinoa Sorten 103 (Brilliant Rainbow) und 106 (QAG 09-01). Für jeden Prozessschritt wurden ökologische Fußabdrücke berechnet und den zwei Produkten (siehe Abbildung 4.5-1) zugewiesen. Der Fußabdruck addiert sich entlang der Prozesskette, da das Produkt eines Vorschlittes gleichzeitig den Einsatz des Folgeschrittes darstellt. Folgend wird die Methodik erläutert und die einzelnen Berechnungsschritte dargestellt. Eine Gesamtübersicht der Prozessschritte findet sich am Ende des Dokuments.

SPI – Sustainable Process Index

Es gibt verschiedene Arten von ökologischen Fußabdrücken, die das menschliche Verhalten in unterschiedlichem Ausmaß berücksichtigen. Eine Berechnungsart stellt der so genannte Sustainable Process Index (SPI®) dar. Bei dieser Methode werden **alle Stoff- und Energieflüsse**, die für ein Produkt oder eine Dienstleistung notwendig sind, **in Flächen umgerechnet**. Das betrifft im Normalfall **sowohl die Herstellung als auch den Gebrauch eines Produktes** und beinhaltet auch die entstandenen Emissionen. Die Umrechnung dieser Stoff- und Energieflüsse geschieht nach zwei Prinzipien:

*1. Menschliche Materialflüsse dürfen **globale Stoffkreisläufe** nicht verändern.*





Dieses Prinzip bezieht sich in erster Linie auf den Kohlenstoffkreislauf und bedeutet, dass nicht mehr fossiler Kohlenstoff (aus Kohle, Erdöl, Erdgas, ...) in Umlauf gebracht werden darf, als die Meere wieder aufnehmen und sedimentieren können.

*2. Menschliche Materialflüsse dürfen die **Qualität der lokalen Umwelt** nicht verändern.*

Das bedeutet, dass Schadstoffeinträge in den Boden, in die Luft und ins Wasser die Aufnahmefähigkeit der lokalen Umwelt nicht überschreiten dürfen.

Die **Gesamtfläche des Fußabdrucks** setzt sich aus folgenden Teilflächen zusammen:

- direkter Flächenverbrauch für Infrastruktur
- Flächenverbrauch für nicht erneuerbare Ressourcen
- Flächenverbrauch für erneuerbare Ressourcen

-  Flächenverbrauch für die Aufnahme von fossilem Kohlenstoff (C)
-  Flächenverbrauch für die Aufnahme von Emissionen in Wasser
-  Flächenverbrauch für die Aufnahme von Emissionen in Boden
-  Flächenverbrauch für die Aufnahme von Emissionen in die Luft

Je größer der ökologische Fußabdruck, desto schlechter für die Umwelt!

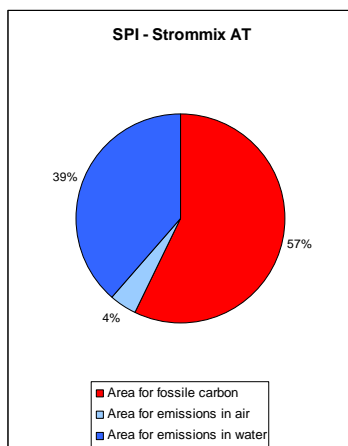
4.5.2. Durchführung SPI - Berechnungsvorgang

Die einzelnen Prozessschritte vom Anbau des Quinoa bis zur Veredelung der Schale zum Saponin werden einzeln dargestellt und mit jeweils einem Fußabdruck belegt. Dieser entspricht den Aufwendungen in dem jeweiligen Prozessschritt. Die einzelnen Fußabdrücke werden am Schluss aufsummiert und den Produkten zugewiesen.

Zusätzlich zum Gesamtfußabdruck kann aus der Teilfläche *Aufnahme von fossilem Kohlenstoff (C)* die Menge an CO₂-Emissionen errechnet werden, welche über die gesamte Prozesskette hinweg anfällt.

Energie stellt einen wichtigen Teil im ökologischen Fußabdruck dar und wird im Folgenden detailliert für Strom (Österreich-Mix) und Diesel (Maschineneinsatz) dargestellt.

Strom



Energieträger	Anteil [kWh]	Verteilung [%]
Steinkohle	0,06	6,0%
Braunkohle	0,02	1,7%
Öl	0,02	1,5%
Erdgas	0,12	12,1%
Erneuerbare	0,53	53,4%
UCTE	0,25	24,7%
Summe	1,00	100,0%

Tabelle 4.5 - 1: Strommix – Österreich (2004)

UCTE = Importstrom welcher dem EU25-Durchschnitt entspricht

Abbildung 4.5 - 2: SPI – Strommix Österreich

In Tabelle 4.5-1 und Abbildung 4.5-2 ist der durchschnittliche Fußabdruck des österreichischen Stromnetzes dargestellt (basierend auf EUROSTAT 2004). Dabei sind im Fußabdruck nur die größten Kategorien dargestellt. Eine Kilowattstunde hat einen SPI-Wert von **214,9 m²a/kWh**.

Diesel

Der Einsatz von Maschinen zur Feldbearbeitung verursacht einen Fußabdruck hauptsächlich durch den Einsatz von fossilem Diesel. Dieser Fußabdruck ist in Abbildung 4.5-3 dargestellt und beträgt **715,5 m²a/kg** bzw. **858,6 m²a/L**.

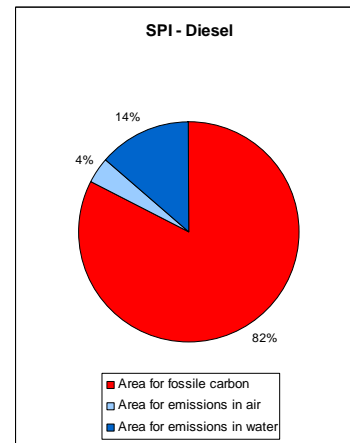


Abbildung 4.5 - 3: SPI - Diesel

Feldanbau

Der Anbau von Quinoa erfolgt kontrolliert biologisch, somit ist der Einsatz von Pflanzenschutzmittel und mineralischen Düngern untersagt. Die Düngung mit Gülle oder Mist wird über den Einsatz an Traktorstunden berücksichtigt. Die Gülle selbst hat keinen Fußabdruck, da es ein Abfallprodukt der Tierproduktion ist und somit der ökologische Fußabdruck bei den Tieren liegt. Einzig die ausgebrachte Menge an Stickstoff kann einen Fußabdruck verursachen indem das Feld überdüngt wird. Bei einem Hektar Fläche kann der Boden 60 kg Stickstoff aufnehmen ohne zu überdüngen. Die verwendete Menge von 50 kg liegt damit darunter und somit verursacht die Gülle selbst keinen Fußabdruck. Als Berechnungsgrundlage wurden folgende Maschinenstunden berücksichtigt:

Bearbeitungsschritt	<70 KW Traktor [h]	70-110 KW Traktor [h]
Ackern	3	2
Abschleppen	0,75	0,5
Eggen	2	1,5
Aussaat	2	1,5
Drusch	1	

Tabelle 4.5 - 2: Maschineneinsatz

Der Ertrag aus einem Hektar Anbaufläche beträgt theoretisch 800 kg Quinoa (Trockensubstanz). Für Trocknung und Reinigung wurden 0,25 l Heizöl und 0,19 kWh Strom pro kg Korn berücksichtigt. Der Einsatz von Saatgut (4 kg/ha) wurde berücksichtigt, indem der Fußabdruck des Quinoa nach einem ersten Berechnungsdurchlauf auch für das Saatgut verwendet wurde und sich dadurch das Ergebnis für Quinoa nach einem zweiten Berechnungsdurchlauf leicht erhöht. Daraus ergibt sich ein Fußabdruck von **349,9 m²a/kg** ungeschältes Korn (pro Anbaujahr). Das entspricht einer CO₂-Emission von **1,7 kg/kg** Quinoa. In Abbildung 4.5-4 und 4.5-5 sind die Ergebnisse für den Feldanbau grafisch detailliert dargestellt.

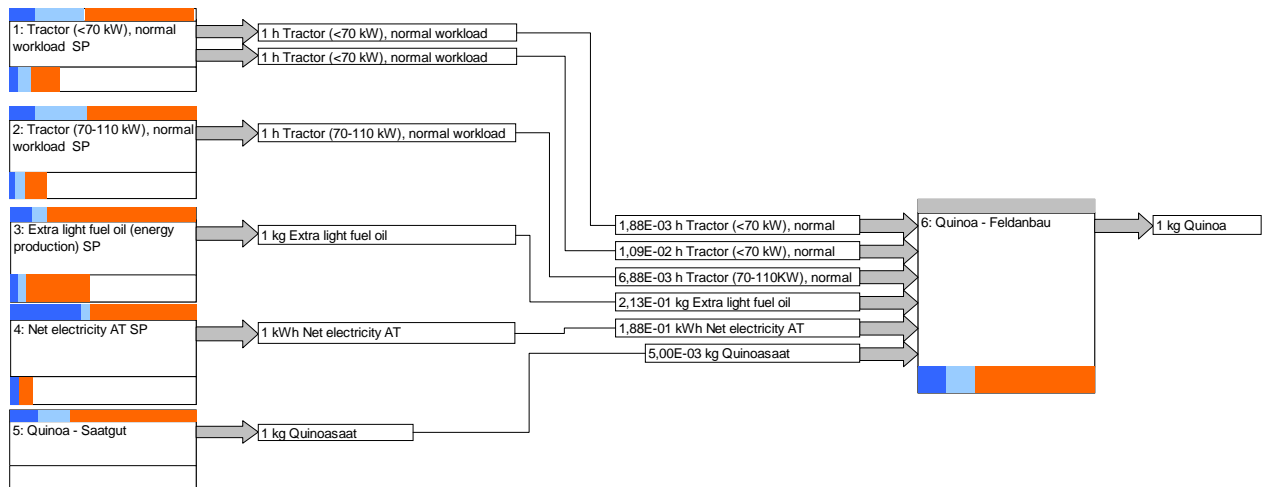


Abbildung 4.5 - 4: Prozessablauf – Feldanbau

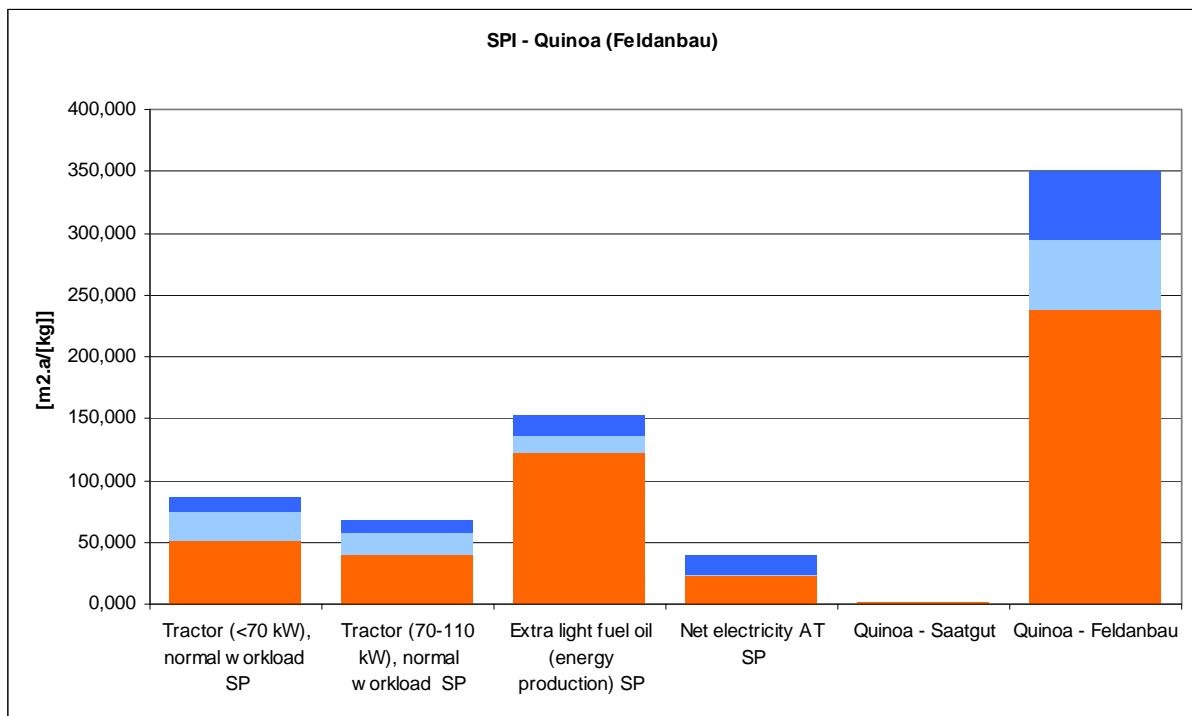


Abbildung 4.5 - 5: Fußabdrucksübersicht – Feldanbau

Schälung

Die Schälung trennt Quinoa vom Feld in das Korn für den Lebensmittelverkauf und die Schale. Somit erhält man das erste Produkt für den Markt. Die Schale wäre normalerweise ein Nebenprodukt ohne ökonomischen Wert. Durch die Weiterverarbeitung der Schale um Saponin zu erhalten, wird die Schale in einen Wirtschaftskreislauf eingebunden und erhält somit einen Fußabdruck. Die Schälung wird mit einer „Polishing Machine RPM 256“ durchgeführt mit einer Nennleistung von 75 KW. Das entspricht einem Stromverbrauch von 0,025 kWh/kg Korn. Der Fußabdruck wird in diesem Fall (2 Produkte) nach einer *Massenallokation* aufgeteilt. Aus 1000 g Quinoa vom Feld erhält man 955 g geschältes Korn

und 45 g Schale. Der gesamte Fußabdruck der Schälung wird nach diesem Massenverhältnis aufgeteilt und auf ein Kilogramm Produkt bezogen. Dementsprechend beträgt der Fußabdruck **355,1 m²a/kg** geschältes Korn oder Schale.

Extraktion

Um Saponin aus der Schale zu gewinnen, muss dieses mit Ethanol extrahiert werden. Die Ausbeute von Saponin beträgt dabei 160 g/kg Schale. Somit müssen 6,25 kg Schalen pro kg Saponin eingesetzt werden. Der Einsatz von Ethanol für die Extraktion beträgt 50 kg pro kg Saponin. Der spezifische Fußabdruck von Ethanol (fossil; hergestellt aus Ethen) beträgt 1.684,4 m²a/kg, wobei für die ökologische Bewertung nur die Menge an Ethanol berücksichtigt wird, welche als Verlust auftritt (20 %). Der Hauptanteil wird rezykliert und wiederverwendet. Daraus ergibt sich ein Einsatz von 10 kg Ethanol pro kg extrahiertem Saponin. Der Stromverbrauch der Extraktion wurde mit 152,1 kWh berücksichtigt. Der Fußabdruck für Saponin (extrahiert) beträgt 51.749,0 m²a/kg.

Aufkonzentrierung

Mittels Dünnschichtverdampfer wird das Rohextrakt von 2,5% Trockensubstanz auf 20% aufkonzentriert. Dieser Schritt erfordert einen Stromeinsatz von 129,1 kWh pro kg Saponin (extrahiert). Daraus ergibt sich ein Fußabdruck von 79.486,6 m²a/kg aufkonzentriertem Saponin.

Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung liefert das fertige Endprodukt Saponin (gefriergetrocknet), welches verkauft werden kann. Der Stromeinsatz dazu beträgt 216 kWh pro kg Saponin (aufkonzentriert). Somit beträgt der ökologische Fußabdruck **125.894,9 m²a/kg** und es fallen **502 kg** CO₂-Emissionen an.

4.5.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch den kontrolliert biologischen Anbau, womit keine mineralischen Düngemittel und Pflanzenschutzmittel zum Einsatz kommen, ist der Fußabdruck des Feldanbaus dementsprechend gering. Außerdem wurde kein Transport zwischen den Prozessschritten berücksichtigt, da die Bewertungsgrundlage nicht auf eine reale Anlage bezogen ist. Die Ergebnisse für die einzelnen Prozessschritte sind in Tabelle 4.5-3 und Abbildung 4.5-6 dargestellt:

	SPI [m ² a/kg]	CO ₂ [kg/kg]
Quinoa (vom Feld)	349,9	1,7
Quinoa (geschält)	355,1	1,8
Saponin (extrahiert)	51.749,0	190,3
Saponin (aufkonzentriert)	79.486,6	306,9
Saponin (gefriergetrocknet)	125.894,9	501,9

Tabelle 4.5 - 3: Übersicht - Ergebnisse

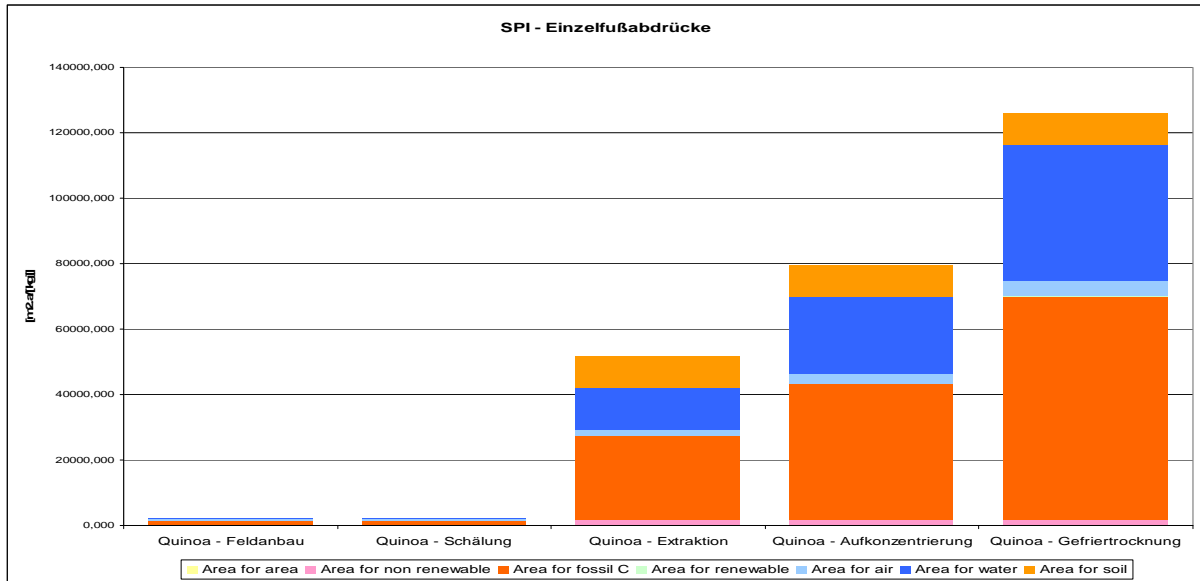


Abbildung 4.5 - 6: Fußabdrucksübersicht - Prozesseinzelschritte

Man erkennt deutlich, dass die energieintensive Gewinnung von Saponin den größten Einfluss hat. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 4.5-8 zu den Prozesseinzelschritten noch der gesamt Fußabdruck für Strom und Ethanol dazu dargestellt.

Mit einem SPI-Wert von **107.115,4 m²a** für den gesamten Einsatz von Strom stellt dieser mit 85 % des Fußabdrucks den größten Faktor dar. Die Verwendung von Ethanol schlägt mit 13 % bzw. **16.844,1 m²a** zu Buche. Das größte Potential zur Senkung des SPI kann durch den Einsatz von Strom aus erneuerbaren Energiequellen erzielt werden. Wobei die Art der Technologie ein wesentlicher Faktor ist, sodass man nicht sagen kann in welchem Ausmaß der SPI gesenkt werden kann. Durch den Einsatz von Bioethanol könnte der SPI weiter gesenkt werden. Der Fußabdruck von Bioethanol liegt bei ca. **200 - 400 m²a/kg**, abhängig von Ausgangsstoff, Reinheit und Technologie.

In Abbildung 4.5-7 ist der gesamt Prozessablauf dargestellt, wobei jede Box einen Sub-Prozess darstellt. Der färbige Balken auf der Oberseite gibt den Fußabdruck des Sub-Prozesses an und der untere färbige Balken den Beitrag zum Gesamtfußabdruck. Man erkennt dass der ökologische Fußabdruck hauptsächlich durch die Verwendung von Ethanol und Strom verursacht wird. Abbildung 4.5-8 verdeutlicht den Beitrag der Veredelungsschritte zum Gesamtfußabdruck.

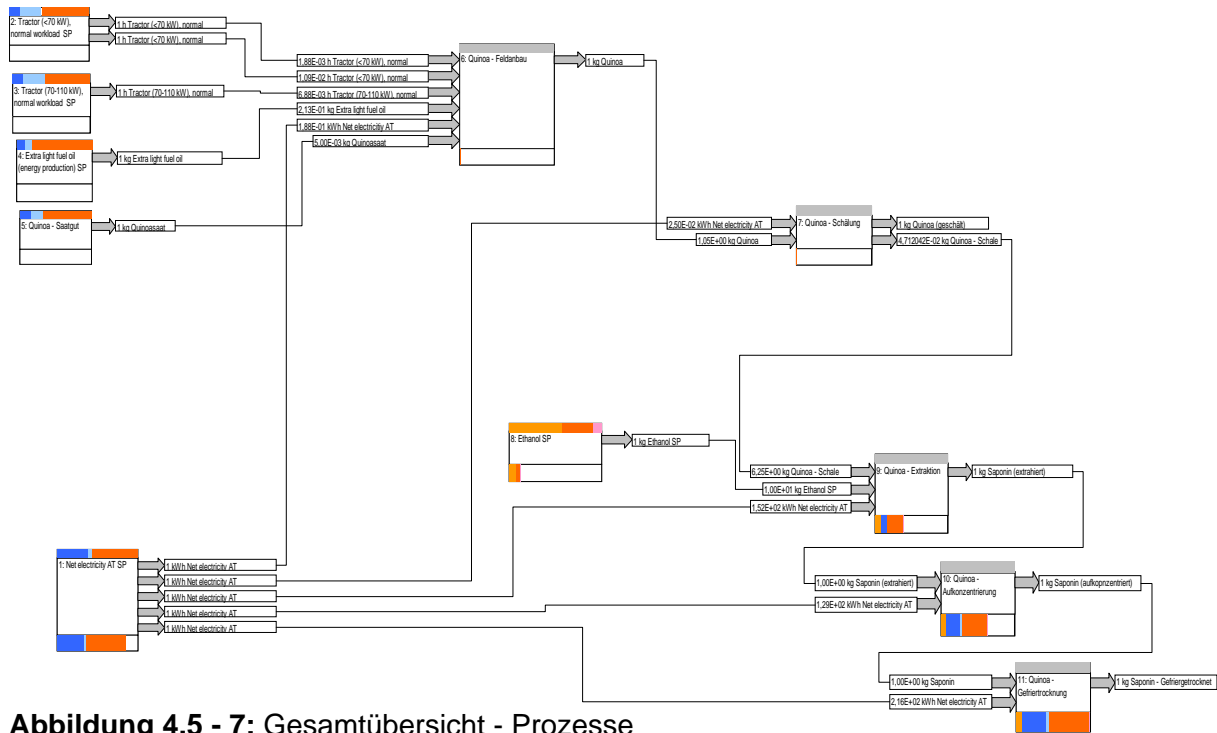


Abbildung 4.5 - 7: Gesamtübersicht - Prozesse

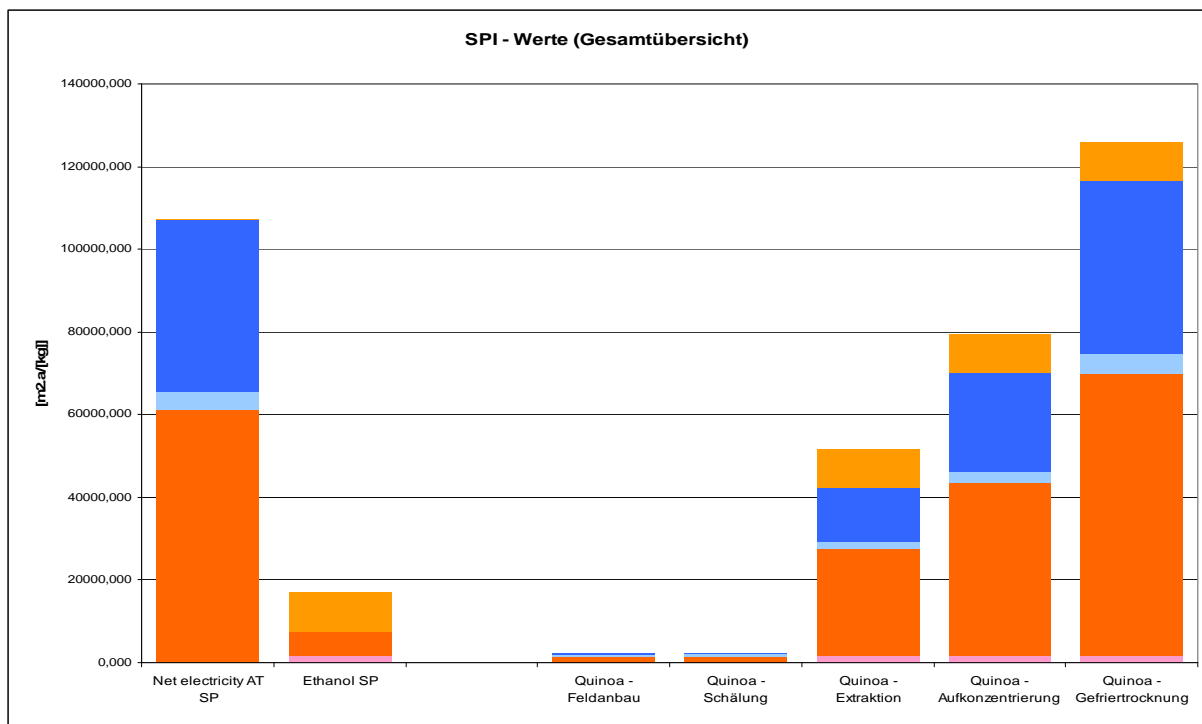


Abbildung 4.5 - 8: Fußabdrucksübersicht – Gesamt

5. Detailangaben in Bezug auf die Ziele der Programmlinie

5.1. Beitrag zum Gesamtziel der Programmlinie und den sieben Leitprinzipien nachhaltiger Technologieentwicklung

Das Projektvorhaben wurde im Bereich „Nutzung nachwachsender Rohstoffe und biogener Reststoffe aus Verarbeitungsprozessen“ zur Förderung eingereicht und entspricht dem Ziel der „Fabrik der Zukunft“ mit nachhaltigen Technologien innovative Produkte mit hohem Marktpotential zu entwickeln.

Die in unseren Regionen nicht etablierte Pseudocerealie – Quinoa – stellt bei einer konsequenten Ganzpflanzennutzung erhebliche Chancen für die Agrarproduktion und für die industrielle Wirtschaft dar. Die Nachfrage nach Ersatzprodukten für synthetische Emulgatoren und für Nahrungsmittel nimmt durch steigendes Umwelt- und Gesundheitsbewusstsein seit Jahren beständig zu. Ersatzprodukte müssen neben den Anforderungen an geringen Eingriffstiefen und umweltschonender Gewinnung den Prinzipien der Nutzenorientierung gehorchen. Ziel sind Erzeugnisse, die den Anforderungen der Körperpflege- und Lebensmittelhersteller im Sinne eines akzeptablen Preis-Leistungsverhältnisses gerecht werden.

Für die gesamtheitliche Nutzung des nachwachsenden Rohstoffes und effizienten Verwertung aller Pflanzenteile ist die Notwendigkeit der Entwicklung und Optimierung von Schlüsseltechnologien für die gesamte Verwertungskette gegeben:

Dies sind Extraktionsverfahren für die Isolierung, Membrantrennverfahren für die Gewinnung von hochpreisiger Feinchemikalien (der waschaktiven Substanzen) aus der Schale und umfassende Fest-Flüssig Trenntechnologien, Trocknung, sowie Aufbereitungs- und Rückgewinnungsprozesse für Lösungsmittel.

Als Gesamtergebnis liegen konkrete innovative Technologien zur nachhaltigen Nutzung einer alternativen Pflanze vor, wobei aus allen Pflanzenteilen, der Frucht, den Schalen und den Pflanzenstängeln wertvolle, vermarktbar Produkte gewonnen wurden. Aus der Frucht wurden neuartige Diätahrungs- und Nahrungsergänzungsmittel, aus den Schalen wurden hochpreisige Feinchemikalien für die Körperpflegeindustrie und aus dem biogenen Pflanzenreststoff wurde ein Verwertungskonzept für technische und textile Fasern entwickelt. Die praktische Umsetzung der vermarktbar Produkte erfolgte durch die an dem Projekt beteiligten KMUs und den Erzeuger nachwachsender Rohstoffe. Durch die Strategie der Schaffung von hochwertigen Bioprodukten für den Food- und Nonfood Sektor mit dem wirtschaftlichen Ziel eines gemeinsamen Gütesiegels und einer gemeinsamen Marke erhöht sich bei den Wirtschaftsunternehmen die Akzeptanz für biogene Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen.

Die in dem vorliegenden Projekt aufgebaute geschlossene Verwertungskette vom Bioanbauer, Biohändler, Mühle, Körperpflege- bis zu der Lebensmittelindustrie gewährleistet eine besonders hohe regionale Wertschöpfung, die durch die Produktvielfalt des nachwachsenden Rohstoffes zusätzlich erhöht wurde. Damit leistet das Projekt folgende Beiträge zu den sieben Leitprinzipien nachhaltiger Technologieentwicklung:

Prinzip der Nutzung erneuerbarer Ressourcen:

die Pflanze Quinoa ist eine erneuerbare Ressource

Effizienzprinzip:

durch Nutzung von Abfallstoffen zur Herstellung von innovativen Produkten (Schale, Weichwasser der Keimung und Pflanzenstängel)

Prinzip der Rezylierungsfähigkeit:

nicht verwertbare Reststoffe sind vollständig recycelbar

Prinzip der Einpassung, Flexibilität, Adaptionsfähigkeit und Lernfähigkeit:

das System einer regionalen Wertschöpfung, die Herstellung und Verwertung der Produkte sowie die Nutzung der Produkte sind flexibel und adaptionsfähig konzipiert

Prinzip der Fehlertoleranz und Risikovorsorge:

Gefährdung von Mensch und Tier sowie Umweltschäden können ausgeschlossen werden

Prinzip der Sicherung von Arbeit, Einkommen und Lebensqualität:

...lohnende Alternative für die heimische Agrarwirtschaft,
...durch innovative Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen

5.2. Einbeziehung der Zielgruppen

Die wichtigste Zielgruppe im Projekt stellte die Körperpflegeindustrie dar. Die Produktziele waren praxistaugliche Tenside und Emulgatoren mit akzeptablem Preis-Leistungsverhältnis. Durch konsequente Verbesserung der Isolierungs- und Aufbereitungsmethoden wurde die Qualität des Produktes an die geplante Verwertung angepasst und somit die Bedürfnisse des KMU-Produzenten zur Gänze berücksichtigt.

Die intensive Zusammenarbeit der Forschungsgruppen mit der Landwirtschaft, Biohändler, Mühle und Nahrungsmittelhersteller führte zu einem hohen Innovationsgehalt der Projektinhalte.

5.3. Beschreibung der Umsetzungspotentiale

Für die Landwirtschaft ergibt sich die Chance zum Anbau einer neuen Pflanzensorte, die auch auf kargen Böden gedeiht und bei der durch die Gesamtnutzung ein hohes Maß an Wertschöpfung erreicht werden kann. Die Verarbeitungsschritte sind mit den herkömmlichen Maschinen durchführbar.

Die Mühlen können sich durch die Herstellung der Schäl- und Mahlprodukte für den Food- und den Non-Food Sektor neu positionieren. Investitionskosten sind durch die Bearbeitung

der geringen Korngrößen der Quinoasamen im Vergleich zu den herkömmlichen Getreidesorten als wahrscheinlich anzusehen.

Eine neue Klasse von Produkten auf natürlicher Basis kann ein bedeutendes Umsatzplus für die pflanzenverarbeitende chemische Industrie eröffnen. Dies sind meist Klein- und Mittelbetriebe, welche dezentral die Gewinnung der Feinchemikalien übernehmen können.

Kosmetikhersteller und Körperpfleegerzeuger können durch eine erweiterte Produktpalette einem stark steigenden Markt im Verkaufssegment „Naturkosmetik“ bzw. „Körperpflege auf natürlicher Basis“ gerecht werden, und daraus höhere Gewinne erzielen.

Die Lebensmittelindustrie hat die Möglichkeit, hochwertige Nahrungsmittel sowie Nahrungsergänzungsmittel in vielfältiger Weise mit einer guten Marktakzeptanz auf den Markt zu bringen.

Die als Reststoffe anfallenden Fasern werden als technische Faser oder als qualitativ hochwertige Naturfaser-Kunststoff-Compounds zur Verfügung stehen.

5.4. Potential für Demonstrationsvorhaben

Mit dieser Forschungs- und Entwicklungsaktivität konnte die gesamtheitliche Nutzung einer Pflanze unter nachhaltigen Verfahrensbedingungen erreicht werden. Die Entwicklung einer hochwertigen Feinchemikalie aus nachwachsenden Rohstoffen sowie die Nutzung der Frucht als auch der Faseranteile waren das Ziel. In dem Projekt wurden einerseits die grundlegenden Untersuchungen zur Optimierung der Produktentwicklung erarbeitet und in den halbtechnischen Maßstab übertragen sowie die Grundlagen für die gesamtheitliche Nutzung der Pflanze einschließlich der Herstellung von Testprodukten im Labormaßstab entwickelt.

In einer weiteren Phase wird als Demoprojekt die Einbindung der Verwerter der angestrebten Produkte – natürliche Tenside/Emulgatoren auf Saponinbasis, der Frucht und des Faseranteils – das wesentliche Ziel sein.

Die Saponingewinnung beschränkt sich nicht auf die Pseudocerealie Quinoa, diese wurde aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften ausgewählt. Letztendlich sollten, beruhend auf den Erkenntnissen des Projektes weitere heimische Pflanzengattungen als Rohstoffquellen nutzbar gemacht werden können. Als Erfolg versprechend können auch Abfall- und Reststoffe aus der Lebensmittelproduktion (z.B. Tomatenpresskuchen aus der Ketchup-Produktion) zur weiteren Feinstoffextraktion herangezogen werden.

Die Hauptschwierigkeit liegt darin, eine genügend große Menge der Hauptprodukte (Tenside und Mehl) mit entsprechender Qualität, Qualitätssicherheit und Liefersicherheit anbieten zu können. Dies ist die Voraussetzung dafür, dass weiterverarbeitende Betriebe neue Produkte entwickeln, die auf diesen Ausgangsstoffen basieren.

6. Schlussfolgerungen zu den Projektergebnissen

Im Rahmen der Programmlinie „Fabrik der Zukunft“ wurde die ganzheitliche Wertschöpfungskette, basierend auf einem nachwachsenden Rohstoff aus biologischer Produktion aufgebaut, die zum Ziel hatte, eine alternative Pflanze nachhaltig zu nutzen und von der aus allen Pflanzenteilen wertvolle Rohstoffe und Produkte gewonnen werden sollen. Die Aktivitäten des vorliegenden Projektes waren auf die Entwicklung und Optimierung von unterschiedlichen Verfahren im Food und Non-Food Bereich, um hochwertige Produkte entwickeln zu können ausgerichtet.

Für die Zielerreichung wurde die einjährige Pflanze Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) herangezogen, die ganzheitlich genutzt werden kann. Die Fruchtschale liefert hochwertige natürliche Emulgatoren und Tenside für die natürliche Körperpflegeindustrie, aus der Frucht können Diätnahrungsmittel sowie Nahrungsergänzungstoffe gewonnen und aus den Pflanzenstängel Fasermaterialien hergestellt werden.

Eine Reihe von neuen Erkenntnissen wurde gewonnen, die in den einzelnen Modulen detailliert beschrieben sind. Besonders hervorzuheben sind nachfolgende Feststellungen:

Die aus Südamerika stammende Pflanze zeigte ein niedriges Ertragsniveau und unter europäischen Anbaubedingungen Probleme in einer gleichmäßigen Abreife. Für eine wirtschaftliche Nutzung des Kornes ist eine umfangreiche züchterische Bearbeitung der Pflanze erforderlich. Der Anbau der Quinoa in Österreich hängt im Wesentlichen davon ab, ob die Nachteile der Pflanze (Ertragsniveau, lange Vegetationsdauer) durch einen höheren Marktpreis ausgeglichen werden können. Durch den steigenden Bedarf nach glutenfreien Diätnahrungsmitteln und natürlichen waschaktiven Substanzen kann sich die Quinoa demnach zu einem begehrten Rohstoff entwickeln. Die steigende Nachfrage wurde bisher durch den Import gedeckt. In den Anbauversuchen des vorliegenden Projektes konnte gezeigt werden, dass eine Kultivierung in hiesiger Region mit geeigneten Sorten erfolgreich war. Quinoa-Saatgut vom Sealevel-Typ aus Chile wies die geringste Photosensibilität auf und konnte an unsere Klimlage adaptiert werden. Es sei festzuhalten, dass eine seriöse Angabe nur nach mehrjähriger und mehrortiger Leistungsprüfung möglich ist. Die Lagerhaltung, Trocknung und Reinigung der Quinoa kann mit gebräuchlichen Maschinen und Geräten durchgeführt werden. Für die Schälung des Kornes ist ein tangentiales Polierverfahren geeignet. Die Qualität der Frucht hängt hauptsächlich von der Entsaponierung ab, die durch eine ausreichende Entfernung der Schale erreicht wurde. Bei der Verarbeitung der Frucht zum Keimling ist Quinoa ein optimaler Rohstoff. Der Keimprozess setzt bei Quinoa im Vergleich zu den herkömmlichen Getreidesorten schneller ein.

Das vorrangige Ziel war die Gewinnung der Saponine aus der Schale. Da für den Nahrungsmittelbereich der Keimling als Rohstoff verwendet wurde, stellte das anfallende Weichwasser der Keimung (ein Abfallprodukt) eine weitere Rohstoffquelle für die Gewinnung der Saponine dar. Die Isolierungsverfahren im Labormaßstab wurden entwickelt, optimiert

und erfolgreich in den Technikumsmaßstab übergeführt. Die Methoden für die Bestimmung der Qualitätsmerkmale wurden ausgearbeitet und verifiziert. Eine wesentliche Erkenntnis war die Abhängigkeit der Wirkung der oberflächenaktiven Substanzen von der ambienten Matrix der Saponinextrakte. Die Anwendung der Membrantrennverfahren und die grundverschiedenen Rohstoffquellen (Schale und Weichwasser) resultierten in Saponinextrakten mit spezifischen waschaktiven Eigenschaften, abhängig von der Konzentration der Wirkstoffe, der Zusammensetzung der Begleitstoffe und Kontaminationen. Dies wirkte sich entscheidend auf die Verwertung des Saponinextraktes als Körperpflege-, Haarpflege- oder Haushaltsreinigerprodukt aus. Geeignete Methoden zur Aufreinigung des Saponinextraktes stellten die Entfettung der Schale und die industriell anwendbare Membrantrenntechnik dar. Die Abtrennung von Fetten, Ölen und Harzen erzielte ein Saponinextrakt mit einer höheren Reinigungsleistung und stark entfettenden Eigenschaften und ist für die Verwendung als Haushaltsreinigerprodukt bestens geeignet. Der Einsatz von Ultrafiltrationsverfahren erzielte durch die Entfernung von oberflächenaktiven Substanzen einen Extrakt mit mäßig reinigenden und entfettenden Eigenschaften und ist dadurch für die Herstellung von milden Körperpflege- und Haarpflegeprodukten prädestiniert. Aus dem Abfallprodukt der Keimung, dem Weichwasser, wurde ein Saponinextrakt mit milden Reinigungseigenschaften und sehr gutem Schäumverhalten gewonnen. Die Isolierung, Konzentrierung und Aufbereitung der Saponine erfolgten mit dem Membrantrennverfahren. Die hohe Qualität des Saponinextraktes wurde durch Abtrennung der Kontaminationen und Anreicherung, basierend auf den Keimprozess, von wasserlöslichen Stickstoffverbindungen, die vor allem für eine hohe Schaumaktivität verantwortlich sind, erzielt. Als Folge der durchgeführten Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab stehen Saponinextrakte zur Verfügung, die als Tenside oder Co-Tenside vor allem in Körperpflegeprodukten eingesetzt werden können. Der Extrakt erfüllt die strengen EU-Kosmetikrichtlinien und besitzt durch ein umwelt- und ressourcenschonendes Herstellungsverfahren auch eine gute ökologische Verträglichkeit.

Das Korn der Quinoa stellt einen noch nicht etablierten Rohstoff für glutenfreie Diätnahrungsmittel, hochwertige Nahrungsergänzungsmittel und nährstofffreie Getreidedrinks dar. Je nach Anforderungen an die Beispielsprodukte wurden die Rohstoffe geschälte Frucht, Mehl, Keimling und Malz verwertet.

Die Herstellung von innovativen Produkten mit guter Marktakzeptanz stellte für die Wirtschaftspartner durch die atypischen sensorischen Eigenschaften und das fehlende Gluten der Quinoa eine hohe Herausforderung dar. Um die Quinoa als Lebensmittel verwenden zu können, müssen die Schalen der Korn, in denen sich überwiegend die Bitterstoffe befinden, entfernt werden. Die sensorische Abweichung der hergestellten Produkte wird jedoch vergleichbar mit allen glutenfreien Pseudogetreidesorten durch die fehlenden Proteinfractionen Prolamine und Gluteline verursacht. Das Quinoamehl aus einer geschälten Frucht fand nur als Füllstoff in Nahrungsergänzungsmittel Anwendung. Für die Herstellung von Diätnahrungsmittel, Nahrungsergänzungsmittel und Getreideextrakt wurde auf den Keimling, der durch den Weichprozess eine bessere sensorische Qualität aufwies, zurückgegriffen. Durch das Einbinden von Veredelungsverfahren, Mischungen aus

glutenfreien Mehl- und Malzsorten, Fermentationen mit Milchsäurebakterien sowie modifizierte Keimungsverfahren konnten hochwertige Produkte mit hoher sensorischer Qualität gewonnen werden. Als Folge der durchgeführten Versuche stehen ein extrudiertes Quinoa-Pulver für die Herstellung von glutenfreien Backwaren, ein Nahrungsergänzungsmittel, angereichert mit B-Vitaminen, ein Getreideextrakt für die Herstellung von Quinoa-Drinks sowie ein Quinoamehl als Füllstoff für Nahrungsergänzungsmittel zur Verfügung.

Für das Ziel der gesamtheitlichen Nutzung der Quinoa wurden die Pflanzenstängel einer Faserbehandlung unterzogen, die isolierten Fasern auf ihre morphologischen und mechanischen Kenndaten untersucht und die Verwertungsmöglichkeiten der gewonnenen technischen Fasern dargestellt. Es wurde erfolgreich eine Methode zur Isolierung einer technischen Faser aus den Quinoa-Stängeln entwickelt. Die Eigenschaften der Quinoa-Fasern entsprechen denen von Bastfasern, zu denen die Pflanzen Flachs, Jute und Hanf gehören. Durch die intensive Forschung und Weiterentwicklung von Technologien können die teilweise unzureichenden Eigenschaften der Naturfaser kompensiert und zunehmend im textilen und technischen Bereich eingesetzt werden. Es wird somit angenommen, dass die Quinoafaser als textile Faser, Naturkurzfaser oder als Füll- und Verstärkungsfaser in Verbundwerkstoffen Verwendung finden wird.

7. Ausblick und Empfehlungen

Im Rahmen des Projektes TOTAL QUINOA wurden eine Reihe von Technologien und Herstellungsverfahren evaluiert und aus einem nachwachsenden Rohstoff grundverschiedene innovative Produkte entwickelt. Das primäre Ziel war die Gewinnung einer hochwertigen Feinchemikalie aus der Naturstoffklasse der Saponine, die aus der Schale der Quinoa gewonnen wurde.

Die Hauptschwierigkeit liegt darin, eine genügend große Menge des nachwachsenden Rohstoffes mit entsprechender Qualität anbieten zu können. Dies ist die Voraussetzung dafür, dass produzierende Betriebe neue Produkte entwickeln, die auf diesen Ausgangsstoffen basieren.

Wie bereits mehrfach beschrieben, beschränkt sich die Saponingewinnung nicht auf die Pseudocerealie Quinoa, diese wurde aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften ausgewählt. Letztendlich sollten, beruhend auf den Erkenntnissen des Projektes weitere heimische Pflanzengattungen als Rohstoffquellen nutzbar gemacht werden können. Als Erfolg versprechend können auch Abfall- und Reststoffe aus der Lebensmittelproduktion (z.B. Tomatenpresskuchen aus der Ketchup-Produktion) zur weiteren Feinstoffextraktion herangezogen werden.

Bei der Produktentwicklung liegt eine Schwierigkeit in der Gewinnungsprozedur. Die Verbindungen liegen in einer komplexen Matrix vor. Um Saponine rein zu isolieren sind Aufbereitungsverfahren erforderlich, die eine Änderung der chemischen Zusammensetzung und der Eigenschaften bewirken. Kenntnisse über die Wirkungsweise der molekularen Verbindungen und der synergetischen Wechselwirkungen zwischen dem zu isolierenden Wertstoff und den Begleitstoffen bedingen einen gut entwickelten Gewinnungsprozess.

Die Gewinnung der Wirkstoffe aus den Schalen wurde im Labormaßstab erprobt und in den technischen Maßstab übergeführt. Eine erfolgreiche Übertragung der technologischen Kenntnisse in ein Demonstrationsprojekt hängt im Wesentlichen von der Erhaltung der Qualität ab. Gerade die kosmetische Industrie stellt hohe Ansprüche an ihre Rohstoffe. Durch rigorose Qualitätskontrollen und eine intensive Zusammenarbeit mit den in das Projekt eingebundenen Spezialisten müssen konstante, für eine erfolgreiche Marktpositionierung notwendige Qualitäten gewährleistet werden.

8. Literatur-, Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

8.1. Literaturverzeichnis

Alt B.: Herstellung eines Milchalternativ-Getränks aus Quinoa. Diplomarbeit 2004, Abteilung für Lebensmitteltechnologie, Universität für Bodenkultur Wien.

Aluko, R.E., Monu, E. (2003): Functional and Bioactive Properties of Quinoa Seed Protein Hydrolysates. *Journal of Food Science*—Vol. 68, Nr. 4.

Ando, H., Chen, Y., Tang, H. (2002): Food Components in Fractions of Quinoa Seed. *Food Sci. Technol. Res.* 8(1): 80-84

Aufhammer Walter: Pseudogetreidearten-, Buchweizen, Reismelde und Amarant, Herkunft Nutzung und Anbau. Ulmer-Verlag, ISBN 3-8001-3189-7, Stuttgart 2000.

Aufhammer, W., Kübler, E., Lee, J.H. (1999): Grain quality of the pseudocereals buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench), quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) and amaranth (*Amaranthus hypochondriacus* L. x *A. hybridus* L.) in relation to growing conditions. *Die Bodenkultur* 50 (1)

Aufhammer, W., Lee, J.H., Kübler, E., Kuhn, M., Wagner, S.: Anbau und Nutzung der Pseudocerealien Buchweizen (*Fagopyrum esculentum* Moench), Reismelde (*Chenopodium quinoa* Willd.) und Amarant (*Amaranthus* ssp. L.) als Körnerfruchtarten. Aus dem Institut für Pflanzenbau und Grünland und dem Institut für Lebensmitteltechnologie der Universität Hohenheim

Bagnall, H.D., King, R.W. (1991): Response of peanut (*Arachis hypogea*) to temperature, photoperiod and irradiance. 2. Effect on peg and pod development. *Field Crops Res.* 26, 279±293

Becker, R., Hanners, G. D. (1990): Compositional and nutritional evaluation of quinoa whole grain flour and mill fractions. *Lebensm. Wiss. Technol.* 23: 441-444

Berlitz, Grosch, Schieberle: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag; 5. vollständig überarbeitete Auflage. 2001

Bertero H.D., King, R.W., Hall, A.J. (1999): Modelling photoperiod and temperature responses of flowering in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Field Crops Res.* 63, 19±34

Bertero, D., Ruiz, R.A. (2008): Determination of seed number in sea level quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) cultivars. *Europ. J. Agronomy* 28, 186–194

Bertero, H.D., King, R.W., Hall, A.J. (1998): Photoperiod-sensitive development phases in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Field Crops Res.* 60: 231±243

Bertero, H.D., Vega J., Correa, G., Jacobsen, S.E., Mujica, A. (2004): Genotype and genotype-by-environment interaction effects for grain yield and grain size of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) as revealed by pattern analysis of international multi-

environment trials. *Field Crops Res.* 89, 299–318

Bhargava, A., Shukla, S., Ohri, D. (2007): Genetic variability and interrelationship among various morphological and quality traits in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Field Crops Res.* 101, 104–116

Bois, J.F., Winkel, T., Lhomme, J.P., Raffailac, J.P., Rocheteau, A. (2006): Response of some Andean cultivars of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) to temperature: Effects on germination, phenology, growth and freezing. *Europ. J. Agronomy* 25, 299–308

Chan, R., Chen, V. (2001): The effects of electrolyte concentration and pH on protein aggregation and deposition: critical flux and constant flux membrane filtration. *Journal of Membrane Science* 185: 177–192

Che, L., Li, D., Wang, L., Özkan, N. (2008): Rheological properties of dilute aqueous solutions of cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 74: 385–389

Dini et al. (2008): Saponins in Ipomoea batatas tubers: Isolation, characterization and quantification and antioxidant properties. *Food Chemistry*

Frost Ebersolda, M., Zydneyb, A.L. (2004): The effect of membrane properties on the separation of protein charge variants using ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 243: 379–388

Fuchs Norbert: Process for the preparation of a plant enriched with B vitamins. Patent EP20070450110.

Galwey, N.W. (1993): The potential of quinoa as a multi-purpose crop for agricultural diversification: a review. *Indust Crop Prod* 1: 101–106

Hiesmayr Rosemaria: Physikalisch- chemische Untersuchung von Emulgatoren und Tensiden aus nachwachsenden Rohstoffen. Dissertation 2002

Hostettmann K., Marston A.: Saponins. Cambridge University Press, 1995

Isa, M.H.M., Coraglia, D.E., Frazier, R.A., Jauregi, P. (2007): Recovery and purification of surfactin from fermentation broth by a two-step ultrafiltration process. *Journal of Membrane Science* 296: 51–57

Jacobsen S.-E. (1998): Developmental stability of quinoa under European conditions. *Industrial Crops and Products* 7, 169–174

Jacobsen, S.-E. & O. Stølen. (1993): Quinoa – Morphology, phenology and prospects for its production as a new crop in Europe. *Eur J Agron* 2(1): 19–29

Jacobsen, S.-E. (1997): Adaptation of quinoa (*Chenopodium quinoa*) to Northern European agriculture: studies on developmental pattern. *Euphytica* 96: 41–48, 41

Jacobsen, S.-E. (2003): The worldwide potential of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Food Rev. Int.* 19, 167–177

Jacobsen, S.-E., I. Jørgensen & O. Stølen. (1994): Cultivation of quinoa (*Chenopodium quinoa*) under temperate climatic conditions in Denmark. *J Agric Sci Cambridge* 122: 47–52

- Johnson, R.A., Nagarajan, R. (2000): Modeling self-assembly of surfactants at solid–liquid interfaces. II. hydrophilic surfaces. *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects* 167: 21–30*
- Kayaa, Y., Aydiner, C., Barlas, H., Keskinler, B. (2006): Nanofiltration of single and mixture solutions containing anionics and nonionic surfactants below their critical micelle concentrations (CMCs). *Journal of Membrane Science* 282: 401–412
- Koziol, M. J. (1992): Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *J. Food Compos. Anal.* 5: 35-68
- Koziol, M. J. (1993): Quinoa: a potential new oil crop. In: *New Crops*. J. Janick and J. E. Simon (Eds.), Wiley, New York: 328-336
- Kreiz S., Zarnkow M., Kurz T.: Der etwas andere Drink – Alkoholfreie Getränke auf Basis vermälzter Zerealien und Pseudozerealien. *Getränkeindustrie* 10/2005
- Kübler, E., Kaul, H.P., Aufhammer, W. (2002): Comparative study of crop stand establishment and dry matter production of the pseudocereals buckwheat (*Fagopyrum esculentum*), quinoa (*Chenopodium quinoa*), amaranth (*Amaranthus sp.*) and the cereals millet (*Panicum miliaceum*) and tef (*Eragrostis tef*) in a marginal environment. *Die Bodenkultur* 53 (1)
- Kuljanabhadgavad Tittwatt et. Al. (2008): Triterpene saponins from *Chenopodium quinoa* Willd.. *Phytochemistry* 69: 1919 – 1926
- Lawton, J.W., Faubion, J.M. (1989): Measuring Kernel Hardness Using the Tangential Abrasive Dehulling Device. *Cereal Chemistry* 66(6): 519-524
- Lindeboom, N.: Studies on the Characterization, Biosynthesis and Isolation of Starch and Protein from Quinoa (*Chenopodium Quinoa* Willd.). Saskatoon, University of Saskatchewan, Department of Applied Microbiology and Food Science, Dissertation 2005
- Madl et al. (2006): Tandem Mass Spectrometric Analysis of a Complex Triterpene Saponin Mixture of *Chenopodium quinoa*. *J.Am.Soc.Mass. Spectrom.*: 795-806
- Mastebroek, H.D. Limburg, H. (1997): Breeding for harvest security in *Chenopodium quinoa*. In: O. Stølen, K. Bruhn, K. Pithan & J. Hill (Eds.), *Small Grain Cereals and Pseudo-Cereals*. Proc COST 814 workshop. 22–24 February 1996, Copenhagen, Denmark, pp. 79–86
- Mastebroek, H.D., Loo van, N., Dolstra, O. (2002): Combining ability for seed yield traits of *Chenopodium quinoa* breeding lines. *Euphytica* 125: 427–432
- Millesime, L., Dulieu, J., Chaufer, B. (1995): Protein retention with modified and unmodified inorganic ultrafiltration membranes: model of ionic strength controlled retention. *Journal of Membrane Science* 108: 143-159
- Mitra, S., Dungan, S.R. (2000): Micellar properties of quillaja saponin. 2. Effect of solubilized cholesterol on solution properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 17: 117–133
- Muir A., Paton D.: Process of recovery and purification of saponins and sapogenins of

Quinoa (*Chenopodium quinoa*). Patent US2001056181.

Mwasaru, M.A., Reichert, R.D., Mukuru, S.Z. (1988): Factors Affecting the Abrasive Dehulling Efficiency of High-Tannin Sorghum. *Cereal Chemistry* 65(3): 171-174

Oleszek W., Bialy Z. (2006): Chromatographic determination of plant saponins – An update (2002 – 2005). *Journal of Chromatography A*, 1112: 78-91

Paria, S., Khilar, K.C. (2004): A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. *Advances in Colloid and Interface Science* 110: 75– 95*

Prego, I., Maldonado, S., and Otegui, M. (1998): Seed structure and localization of reserves in *Chenopodium quinoa*. *Ann. Bot.* 82: 481-488

Reichert, R., D., Tatarynovich, J., T., Tyler, R., T. (1994): Abrasive Dehulling of Quinoa (*Cenopodium Quinoa*): Effect on Saponin Content as determined by an Adapted Hemolytic Assay. Saskatoon, National Research Council of Canada, Plant Biotechnology Institute, Cereal Chem Report

Ruales, J., Nair, B.M. (1993): Content of Fat, vitamins and minerals in Quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) seeds. *Food Chemistry* 48: 131-136

Saxena, A., Tripathi, B.P., Kumar, M., Shahi, V.K. (2009): Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science* 145: 1–22

Souci, S., Fachmann, W., Kraut, H. (1994): Food composition and nutrition tables. Verl., Wiss. Verlag-Ges., Stuttgart

Taylor, J. R. N., and Parker, M. I. (2002): Quinoa. In: *Pseudocereals and Less Common Cereals: Grain Properties and Utilization Potential*. P. S. Belton and J. R.N. Taylor (Eds.) Springer Verlag, Berlin, DE: 38

Toufeili, I., Dagher, S., Shadarevian, S. (1994): Formulation of gluten-free pocket-type flat breads: Optimization of methyl-cellulose, gum arabic, and egg albumen levels by response surface methodology. *Cereal. Chem.* 71: 594-601

Ulbrich Jasmin: Technische Gewinnung von Saponinen aus *Chenopodium quinoa* Willd. – Flüssig-Extraktion und prozessbegleitende Analytik. Diplomarbeit 2006

Üstündag, Ö.,G., Balsevich, J., Mazza, G. (2006): Pressurized low polarity water extraction of saponins from cow cockle seed. *Journal of Food Engineering*, 80, 619–630

Ward, S., Johnson, D. (1993): Cytoplasmic male sterility in quinoa. *Euphytica* 66, 217±223

Watzel Bernhard: Saponine – Charakteristik, Vorkommen, Aufnahme, Stoffwechsel, Wirkungen. *Ernährungs-Umschau* 48 Heft 6, Karlsruhe 2001.

Wright, K.H., Pike, O.A., Fairbanks, D.J., Huber, C.S. (2002): Composition of *Atriplex hortensis*, sweet and bitter *Chenopodium Quinoa* seeds. *Journal of food science* 67: 1383-1385

Zarnkow M. et al.: The use of response surface methodology to optimise malting conditions

of quinoa (*Chenopodium quinoa* L.) as a raw material for gluten-free foods and beverages. *Brewing Science*, September/Oktober 2007

8.2. Tabellenverzeichnis

- Tabelle 4.1- 1: Anbauversuche 2008, Saatgut Quinoa Herkunftsbezeichnung: Hochland Bolivien, Saatgutdichte von Feld I, II und III; Aussaat am 25.04.2008; Nachsaat am 16.05.2008
- Tabelle 4.1- 2: Anbau 2008, Klimadaten von April bis Oktober 2008, Wetterstation Eisenstadt
- Tabelle 4.1- 3: Anbau 2008, Vegetationsverlauf der *Chenopodium quinoa* Willd.,
- Tabelle 4.1- 4: Quinoa-Saatgut für die Kleinparzellenversuche, Anbau Frühjahr 2009
- Tabelle 4.1- 5: Aussaatplan von den Exaktversuchen, Frühjahr 2009; Anbau Nr. 101 bis 111 mit Parzellendrillsämaschine (drei Wiederholungen a` 6g) ; Anbau Nr. 201 bis 212 Handsaat (je 2 Reihen a` 2 m; a` 0,4 g)
- Tabelle 4.1- 6: Ergebnisse der Kultivierungsversuche 2009: physiologische Reife der Quinoa-Samen (Ausreifegrad) und Zuordnung der Samen zu früh- und spätreifen Sorten nach einer Vegetationsdauer von 130 d
- Tabelle 4.1- 7: Zusammenfassung der Ergebnisse der Kultivierungsversuche 2009: Ernteertrag, Kornqualität, Korngröße, Saponingehalt und Ausreife von den Quinoa-Genotypen nach einer Vegetationsdauer von 130 d
- Tabelle 4.1- 8: Physikalische Untersuchungsparameter der Quinoa für die Schälversuche mit einer konischen Laborschälmaschine
- Tabelle 4.1- 9: Probenbezeichnung, Korngröße (mikroskopische Untersuchung) und Ausbeute der Muster von den Schälversuchen (SV 1: 25 min Schälzeit und SV 2: 35 min Schälzeit) mit dem konischen Laborschleifgang und Handsieb 710 µm der Fa. Schule Mühlenbau
- Tabelle 4.1- 10: Physikalisch-chemische Untersuchungsergebnisse des geschälten Korns, des Schälmehl und der Schale von den Schälversuchen SV1 (Schäldauer von 25 min) und SV2 (Schäldauer von 35 min) mit der konischen Laborschleifmaschine
- Tabelle 4.1- 11: Siebanalysen der Schalen und der Schälmehle
- Tabelle 4.2- 1: Spezifikationen der Ultrafiltrationsmembranen der Fa. Nadir (PESH: permanent hydrophiles Polyethersulfon, RC: regenerierte Cellulose, PES: Polyethersulfon)
- Tabelle 4.2- 2: Prozentuelle Zusammensetzung der Quinoaschalen
- Tabelle 4.2- 3: Einteilung nach dem HLB-Wert bezüglich der Anwendung Griffin
- Tabelle 4.2- 4: Exemplarische Trockensubstanzmessungen
- Tabelle 4.2- 5: Saponingehalte der lyophilisierten Extraktproben
- Tabelle 4.2- 6: Probenbezeichnung des untersuchten Quinoasaponins und der Vergleichstenside
- Tabelle 4.2- 7: Oberflächenladungsmenge (Q) von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden in Abhängigkeit des pH-Wertes

- Tabelle 4.2- 8: Zetapotential (ζ) von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden in Abhängigkeit des pH-Wertes
- Tabelle 4.2- 9: HLB-Werte und Dichten der eingesetzten Substanzen und des Sonnenblumenöls
- Tabelle 4.2- 10: Emulgatoreinwaagen zur Bestimmung des HLB-Wertes
- Tabelle 4.2- 11: HLB-Werte von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden
- Tabelle 4.2- 12: Emulgierkapazität (EC) von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden
- Tabelle 4.2- 13: Schäumverhalten von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden in 0,5 %-igen Lösungen; Schaumbildungsvermögen (SBV); Schaumhöhe nach 300 s; Schaumhöhe nach 1200 s; Reduktion Schaumhöhe $S_{\text{Reduktion}}[\%]$
- Tabelle 4.2- 14: Oberflächenspannung (σ) und Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) von dem Quinoasaponin und den Vergleichstensiden
- Tabelle 4.2- 15: Charakterisierung der hergestellten O/W Emulsionen: pH-Wert, Zetapotential (ζ), mittlere Partikelgröße (D_{mean}), Stabilitätstest (Anstieg %/1000s) bei einer Drehzahl von 1000 min^{-1} und 2000 min^{-1} .
- Tabelle 4.2- 16: Chemische Zusammensetzung der Saponinextrakte, Untersuchungsergebnisse der Fa. b.i.s. analytics
- Tabelle 4.2- 17: Untersuchung der Qualität der Saponinextrakte: Extrakte ohne und nach Aufreinigung mittels Ausfällung der Proteine am IEP sowie nach Entfettung der Schale
- Tabelle 4.2- 18: Parameter für Membranscreening (kleiner MWCO-Bereich)
- Tabelle 4.2- 19: Membranscreening; Membranen UP 005, UP 010, UP 020 und UC 010
- Tabelle 4.2- 20: Zetapotential (ζ) und Partikelgröße des Saponinextraktes in 50 v/v %-iger Ethanollösung bei einem pH-Wert von 6,7
- Tabelle 4.2- 21: Parameter des Saponinextraktes für die Reinigung und Aufkonzentrierung
- Tabelle 4.2- 22: Parameter der Ultrafiltrationsversuche für Reinigung und Aufkonzentrierung
- Tabelle 4.2- 23: Ultrafiltration: Reinigung durch Aufkonzentrierung von Saponinextrakt mit Membran UP 010 bei einer Temperatur von 25°C , (Extrakt mit Schalenentfettung)
- Tabelle 4.2- 24: Referenzmuster (Saponinextrakte) für die Beurteilung der Tensideigenschaften
- Tabelle 4.2- 25: Charakterisierung von Saponinextrakt ohne Schalenentfettung (Extrakt-No.: 2008), Saponinextrakt mit Schalenentfettung (Extrakt-No.: 18) und Saponinextrakt mit Schalenentfettung und UF-Aufkonzentrierung (Extrakt-No.: 19)
- Tabelle 4.2- 26: Parameter für Reinigung des Saponinextraktes mittels Diafiltration
- Tabelle 4.2- 27: Reinigung des Saponinextraktes mittels Diafiltration mit PES-Membran UP 010; (Saponinextrakt mit Schalenentfettung); Diafiltrationslösung (1): 50 v/v %-ige Ethanollösung mit einer Leitfähigkeit von $10 \mu\text{S/cm}$; Diafiltrationszyklus: 0,8

- Tabelle 4.2- 28: Probenbezeichnung des Referenzproduktes und der mittels Diafiltration gereinigten Saponinextrakte
- Tabelle 4.2- 29: Charakterisierung der Saponinextrakte mit Schalenentfettung (Extrakt-No.: 13) und mit Schalenentfettung sowie Diafiltration I (Extrakt-No.: 15)
- Tabelle 4.2- 30: Klärung und Stabilisierung des Weichwassers (Variante 2)
- Tabelle 4.2- 31: Parameter des Ultrafiltrationsversuches für das ethanolische Weichwasser
- Tabelle 4.2- 32: Aufkonzentrierung des ethanolischen Weichwassers mittels CF-Ultrafiltration mit PES-Membran UP 004 bei einer Temperatur von 25°C, (Feedlösung nach Abtrennung der Stärke, Pektine und Feinstoffe)
- Tabelle 4.2- 33: Charakterisierung der gefriergetrockneten Saponinextrakte: Referenzextrakt No.: 22 und Weichwasserextrakt nach einer Aufkonzentrierung auf ein Volumen-Konzentrationsverhältnis (VCR) von 10,3
- Tabelle 4.2- 34: APG-/Saponin-System: Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}), Schaumbildungsvermögen (SBV), Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc), Zetapotential (ZP) bei einem pH-Wert von 5,8 und pH-Wert der Tensid/Cotensid-Lösungen in Abhängigkeit der APG/Saponin Zusammensetzung
- Tabelle 4.2- 35: APG/Cotensid-Systeme: Cotensid 1: Acylglutamat und Cotensid 2: Saponin-extrakt; Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}) und Viskosität (η_{dyn}) der Tensid/Cotensid-(1,2)-Lösungen in Abhängigkeit der Tensid/Cotensid-(1,2)-Zusammensetzung bei einem pH-Wert von 4,5: APG/Acylglutamat-System bei einer Viskosität η_{dyn} von im Mittel 0,8 mPas und APG/Saponin-System bei einer Viskosität η_{dyn} von im Mittel 1,1 mPas.
- Tabelle 4.2- 36: APG/Saponin-System: Schaumzerfallszeit (SSZ_{30mm}) der APG/Saponin-Lösungen (75/25 %) in Abhängigkeit der Viskosität (η -Einstellung mit einer 0,25%-igen Carboxymethylcellulose-Lösung; CMC) bei einem pH-Wert von 4,5
- Tabelle 4.3- 1: Chemische Zusammensetzung und Mineralstoffe von Quinoa und Weizen, Quinoa-Nährwerte: Untersuchungsergebnisse der Fa. Analyticum, Graz; Weizen-Nährwerte: Quelle: Souci et al.: 1994
- Tabelle 4.3- 2: Vitamine und Aminosäuren von Quinoa und Weizen, Quinoa-Nährwerte: Untersuchungsergebnisse Fa. Analyticum, Graz; Weizen-Nährwerte: Quelle: Souci et al.: 1994
- Tabelle 4.3- 3: Fettsäurespektrum von Quinoa, Quinoa-Nährwerte: Untersuchungsergebnisse Fa. Analyticum, Graz;
- Tabelle 4.3- 4: Herstellung, Untersuchung und Bewertung der Quinoa-Weckerln und -Kekse mit unterschiedlichen Quinoa-Rohstoffen
- Tabelle 4.3- 5: Herstellung, Untersuchung und Bewertung von Quinoa-Buskuit nach Waschprozess der Quinoafrucht
- Tabelle 4.3- 6: Parameter für Mannitol und Quinoamehl als Füllstoffe in Nahrungsergänzungsmitteln

- Tabelle 4.3- 7: Einfluss der Keimung auf den Nährwert der Quinoa: Untersuchungen zu Rohstoff und Keimling I nach wässrigem Keimprozess durchgeführt von der Fa. Analyticum, Graz; Untersuchungen zu Keimling II nach Keimprozess mit Nährlösung durchgeführt von Fa. vis vitalis GmbH
- Tabelle 4.3- 8: Quinoa Malz der Fa. Keimkraft
- Tabelle 4.3- 9: Ablauf des Extraktionsprozesses für die Würzebereitung beim Bierbrauen
- Tabelle 4.4- 1: Mechanische Eigenschaften der Fasern
- Tabelle 4.5- 1: Strommix – Österreich (2004)
- Tabelle 4.5- 2: Maschineneinsatz
- Tabelle 4.5- 3: Übersicht - Ergebnisse

8.3. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.3- 1: Wertschöpfungskette für die Quinoa
- Abbildung 4.1- 1: Anbau 2008; zeitlicher Vegetationsverlauf: Aussaat, Aufgang, Rispen-schieben, Knospenentwicklung, Blühbeginn und Ernte der Quinoa
- Abbildung 4.1- 2: Anbau 2008; Quinoa-Rispen ohne Frucht, Feld II, Bildaufnahme 24.09.2008 (Vegetationsdauer von 152 d)
- Abbildung 4.1- 3: Anbau 2009; Varietät Wies, spätreife Sorte (Ausreifegrad 25 %), Vegetationsdauer von 130 d
- Abbildung 4.1- 4: Anbau 2009; Varietät Brilliant Rainbow, frühreife Sorte (Ausreifegrad 100 %) Vegetationsdauer von 130 d
- Abbildung 4.1- 5: Entsaponierung der Frucht: Einfluss der Korn-Schälgrade von verschiedenen Quinoa-Sorten auf die hämolytische Aktivität des Frucht (Reichert, 1994)
- Abbildung 4.1- 6: Ablaufschema des Schälversuches mit Labor-schleifgang und Handsieb 710 µm; Schälprodukte: geschälte Kornfraktion, Schälmehlfraktion und Schalenfraktion
- Abbildung 4.1- 7: Reis-schleifmaschine
- Abbildung 4.1- 8: Schälversuch SV 1.0: Schale SV 1.2 mit geringem Bruchkornanteil
- Abbildung 4.1- 9: Schälversuch SV 2.0: Schale SV 2.2 mit erhöhten Bruch-kornanteilen
- Abbildung 4.1- 10: Hämolytischer Index der Schälfraktionen (geschältes Korn, Schälmehl und Schalen) von dem Schälversuch SV 1 mit einer Schäldauer von 25 Minuten
- Abbildung 4.1- 11: Hämolytischer Index der Schälfraktionen (geschältes Korn, Schälmehl und Schalen) von dem Schälversuch SV 2 mit einer Schäldauer von 35 Minuten
- Abbildung 4.1- 12: Siebanalysen der Schalen der Fa. Posch
- Abbildung 4.1- 13: Siebanalysen der Schäl-fraktionen der Schälversuche mit konischer Laborschälmaschine
- Abbildung 4.2- 1: Aglycon der Saponine der Quinoa (β-Amyrin-Typ)
- Abbildung 4.2- 2: Funktionsprinzip ASE
- Abbildung 4.2- 3: ASE

- Abbildung 4.2- 4: Extraktionsanlage inkl. Dünnschichtverdampfer (JR)
- Abbildung 4.2- 5: Funktionsschema DIG-MAZ
- Abbildung 4.2- 6: Crossflow-Ultrafiltrationsanlage der Fa. JOANNEUM RESEARCH
- Abbildung 4.2- 7: Chemische Struktur von Hederacosid C
- Abbildung 4.2- 8: Schematische Darstellung der Plattenmethode
- Abbildung 4.2- 9: Bestimmung der Kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc)
- Abbildung 4.2- 10: Messanordnung der LUMiFuge
- Abbildung 4.2- 11: Transmissionsprofile
- Abbildung 4.2- 12: AMV-Mess-System
- Abbildung 4.2- 13: Quinoa Schalen der Fa. Life-Power
- Abbildung 4.2- 14: Siebturmbestimmung der Quinoa Schalen der Fa. Life-Power
- Abbildung 4.2- 15: Quellung der Quinoa Schalen (JR)
- Abbildung 4.2- 16: starke Schaumbildung (JR)
- Abbildung 4.2- 17: DC11 mit LM 4
- Abbildung 4.2- 18: DC14 mit LM 2
- Abbildung 4.2- 19: DC28 mit LM 7
- Abbildung 4.2- 20: DC29 mit LM 6
- Abbildung 4.2- 21: DC61 mit LM 9
- Abbildung 4.2- 22: HPLC/UV-DAD-Chromatogramm des lyophilisierten Extraktes 14
(Ausschnitt)
- Abbildung 4.2- 23: Saponingehalt der lyophilisierten Extraktproben (% TS)
- Abbildung 4.2- 24: HPLC-ELSD -Chromatogramm des lyophilisierten Extraktes 14
- Abbildung 4.2- 25: Triterpensaponin bestehend aus hydrophilem Zuckermolekül und hydrophobem Triterpengrundgerüst
- Abbildung 4.2- 26: Quantitative Oberflächenladung (Q) von Acyl-Glutamat; Quinoa-saponin und Zuckertensid in Abhängigkeit des pH-Wertes
- Abbildung 4.2- 27: Zetapotential (ζ) von Acyl-Glutamat, Quillajasaponin, Quinoa-saponin und Natrium-Dodecylsulfat (SDS) in Abhängigkeit des pH-Wertes
- Abbildung 4.2- 28: Emulgierkapazität (EC) von Acyl-Glutamat EC = 82 ml Öl/50g 0,5 %-iger Emulgatorlösung
- Abbildung 4.2- 29: Emulgierkapazität (EC) von Quinoa-Saponin EC = 84 ml Öl/50g 0,5 %-iger Emulgatorlösung
- Abbildung 4.2- 30: Schäumverhalten von Acyl-Glutamat, SBV = 2,61
- Abbildung 4.2- 31: Schäumverhalten von Quinoasaponin, SBV = 2,20
- Abbildung 4.2- 32: cmc von Acyl-Glutamat; cmc = 215 mg/l
- Abbildung 4.2- 33: cmc von Quinoasaponin; cmc = 253 mg/l
- Abbildung 4.2- 34: Auswertung des Transmissionsprofils: Integration der Flächen des Wasserpeaks in Abhängigkeit der Zeit
- Abbildung 4.2- 35: Entmischung der O/W Emulsionen, Integration des Wasserpeaks (Drehzahl von 1000 min⁻¹)
- Abbildung 4.2- 36: Entmischung der O/W Emulsionen, Integration des Wasserpeaks (Drehzahl von 2000 min⁻¹)

- Abbildung 4.2- 37: Qualitätsmerkmale von Quinoa-Saponin und Acyl-Glutamat, Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc), hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht (HLB-Wert), Emulgierkapazität (EC), Zetapotential (ZP), Schaumbildungsvermögen (SBV) und Stabilität von O/W Emulsionen
- Abbildung 4.2- 38: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes von PES- und RC Membran (MWCO 10 kDA), Elektrolyt: 10^{-3} M KCl-Lösung
- Abbildung 4.2- 39: Glucosidgehalt von Permeat und Retentat, Diafiltration
- Abbildung 4.2- 40: Leitfähigkeit von Permeat und Retentat, Diafiltration
- Abbildung 4.2- 41: APG/Saponin-System: Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) und Zetapotential (ZP) in Abhängigkeit der APG/Saponin-Anteile
- Abbildung 4.2- 42: APG/Saponin-System: Schaumzerfallszeit (SZZ_{30mm}) und Schaumbildungsvermögen (SBV) in Abhängigkeit der APG/Saponin-Anteile
- Abbildung 4.2- 43: APG/Cotensid-Systeme: (Cotensid 1: Acylglutamat; Cotensid 2: Quinoa-Saponin); Schaumzerfallszeit (SZZ_{30mm}) der APG/Cotensid-Lösungen in Abhängigkeit der Tensid/Cotensid Zusammensetzung (APG/Acylglutamat: $\eta_{dyn} = 0,8$ mPas, APG/Saponin: $\eta_{dyn} = 1,1$ mPas)
- Abbildung 4.2- 44: APG/Saponin-System: Schaumzerfallszeit (SZZ_{30mm}) der APG/Saponin Lösung (75/25 %) in Abhängigkeit der Viskosität (η_{dyn})
- Abbildung 4.3- 1: Aufbau des Quinoasamens: Perisperm (P), Keimblätter (C), Wurzelkeim (R), Keimachse (H), Sprossspitze (SA), Endosperm (EN), Pericarp (PE) und Samenschale (SC) (Prego et al., 1998)
- Abbildung 4.3- 2: Hämolytische Aktivität der Waschextrakte von Quinoafrucht
- Abbildung 4.3- 3: Unterschiedliche Keimlinge der Fa. Keimkraft für die Herstellung von Backwaren, Teigwaren, Müsli und Nahrungsergänzungsmitteln: Rotklee, Weizen, Mais, Dinkel, Quinoa, Lupine, Linse, Erbse und Lein.
- Abbildung 4.3- 4: Quinoa GPH Pulver der Fa. Gall Pharma GmbH, Nahrungsergänzungsmittel mit natürlichen B-Vitaminen
- Abbildung 4.4- 1: Querschnitt von Quinoa Stengel
- Abbildung 4.4- 2: Längsschnitt von isolierten Quinoa Fasern
- Abbildung 4.4- 3: Querschnitt von isolierten Quinoa Fasern
- Abbildung 4.4- 4: SEM Aufnahme von Quinoa Stengel
- Abbildung 4.4- 5: SEM Aufnahme von Oberflächenmorphologie von Quinoa Fasern
- Abbildung 4.5 - 1: Prozessablauf
- Abbildung 4.5 - 2: SPI – Strommix Österreich
- Abbildung 4.5 - 3: SPI - Diesel
- Abbildung 4.5 - 4: Prozessablauf – Feldanbau
- Abbildung 4.5 - 5: Fußabdrucksübersicht – Feldanbau
- Abbildung 4.5 - 6: Fußabdrucksübersicht - Prozesseinzelschritte
- Abbildung 4.5 - 7: Gesamtübersicht - Prozesse
- Abbildung 4.5 - 8: Fußabdrucksübersicht – Gesamt