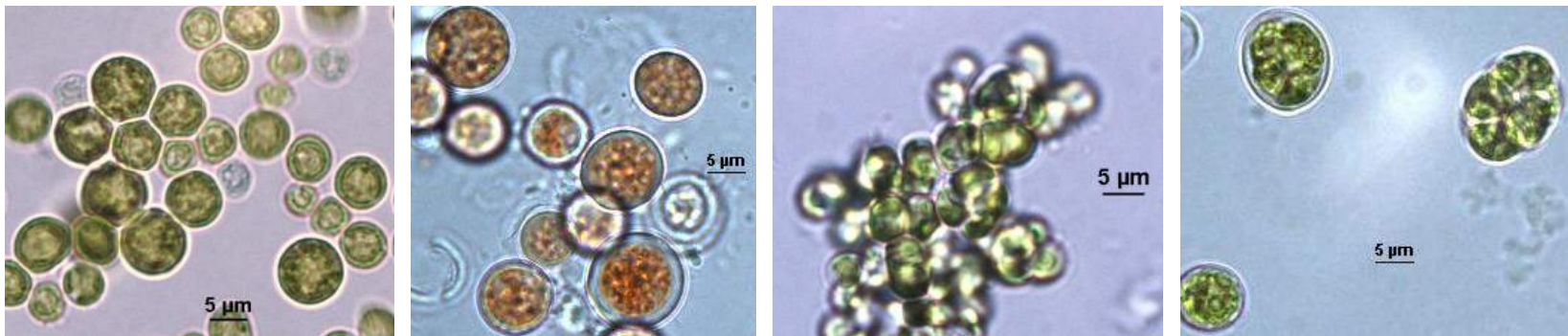


Vergleich von Extraktionsmethoden zur Wertstoffgewinnung aus Mikroalgen



Heidrun Füssl-Le, BSc MSc

Netzwerk Algen – Downstreaming und internationale Aktivitäten, 31.05.2016, FHOÖ

Die Unternehmerische Hochschule®

wir begleiten
motiviertere menschen.

2.939

Studierende

(inkl. Executive Master & Zertifikatslehrgänge;
exkl. Corporate Trainings, Seminare, Tagungen)

7.076
Absolventen/-innen inkl. Zertifikats-Lehrgänge

Technologie &
Life Sciences

Wirtschaft &
Gesellschaft

35%

65%

Team & Faculty

Vollzeitäquivalente

165

Lehre & Forschung

36

Verwaltung & Administration

6

Executive Education

17

Nationen

Studienangebot

wir begleiten
motivierete menschen.

BACHELOR 6 Semester		
	Sprache	Zeitmodell
Betriebswirtschaft NEU	D&E E	ONLINE
Biotechnologie	D&E	VZ
Business & Management	E	VZ
Lebensmittel- & Rohstofftechnologie	D&E	VZ BB
Management, Communication & IT Management Media	D&E	VZ
Management & Recht	D&E	VZ
Mechatronik Elektrotechnik Maschinenbau	D&E	VZ BB
Nonprofit-, Sozial- & Gesundheitsmanagement	D&E	VZ
Soziale Arbeit	D&E	VZ
Tourismus- & Freizeitwirtschaft	D&E	VZ
Umwelt-, Verfahrens- & Energietechnik	D&E	VZ BB
Wirtschaft & Management	D&E	BB
Wirtschaftsingenieurwesen	D&E	VZ BB

MASTER 4 Semester		
	Sprache	Zeitmodell
Biotechnologie	D&E	VZ
Entrepreneurship & Tourismus Marketing Management Strategisches Management	D&E E	VZ
International Business & Management NEU	E	VZ BB
International Health & Social Management	E	VZ
Lebensmittel- & Rohstoffwirtschaft NEU	D&E E	VZ BB
Management, Communication & IT	E	VZ
Mechatronik & Smart Technologies NEU Elektrotechnik Maschinenbau	D&E E	VZ BB
Soziale Arbeit, Sozialpolitik & -management	D&E	VZ
Strategic Management & Law NEU	E	VZ
Umwelt-, Verfahrens- & Energietechnik Energietechnik Umwelttechnik	D&E	VZ BB
Wirtschaftsingenieurwesen	D&E	BB

E = in englischer Sprache, D&E = in deutscher & englischer Sprache;

VZ = Vollzeit, BB = berufsbegleitend, ONLINE = Blended Learning (Online- & Präsenzmodule);

E = in englischer Sprache in Vorbereitung; VZ = Vollzeit in Vorbereitung, BB = berufsbegleitend (Start 2016)

Impressionen

wir begleiten
motivierte menschen.

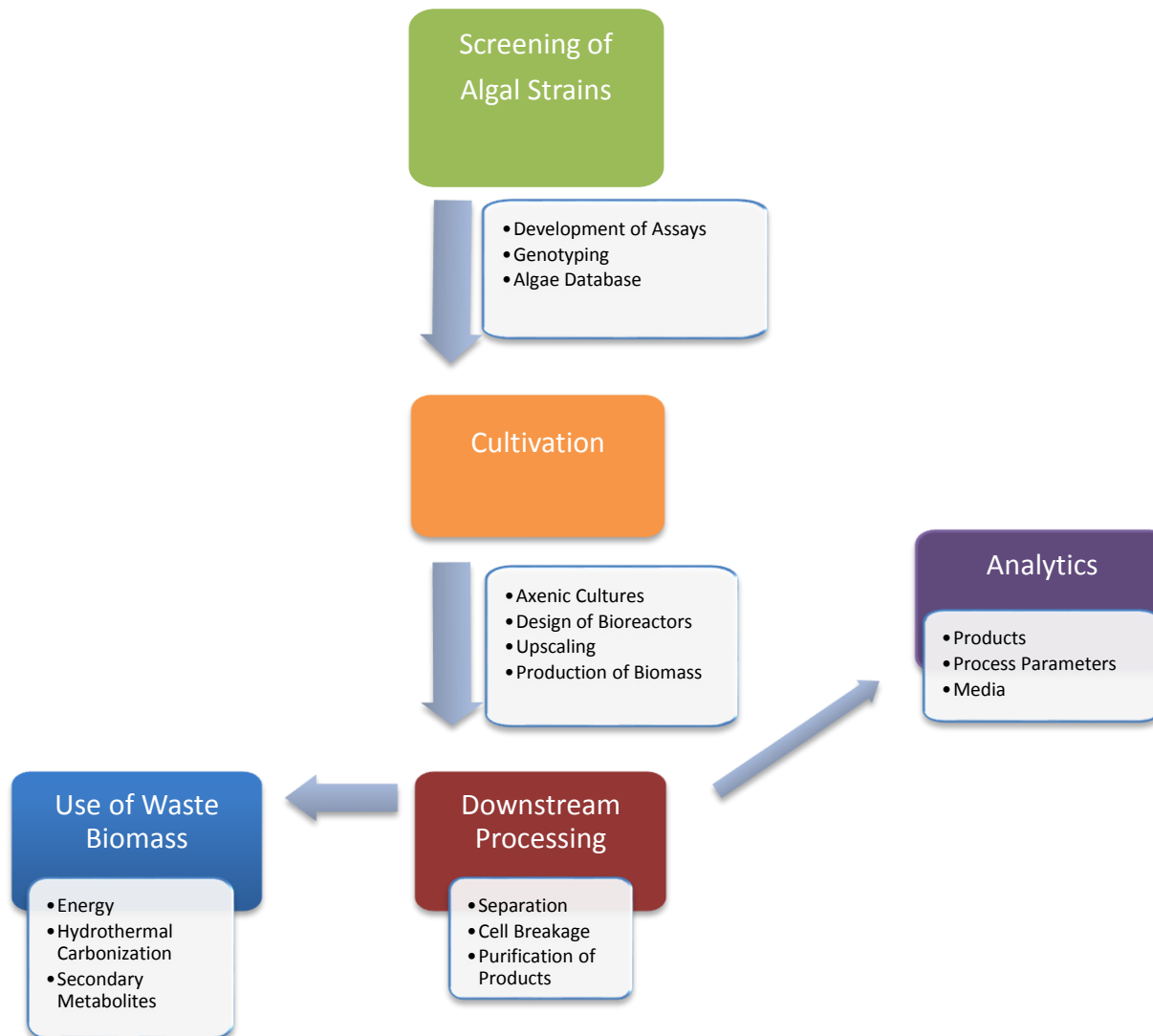


Impressionen

wir begleiten
motivierte menschen.



Projekt: (Co-)Operation SKD



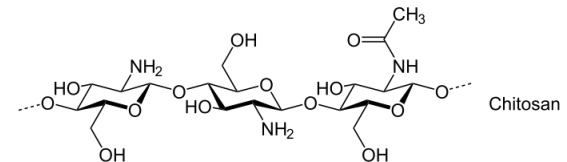
Aufkonzentrieren: Flockung

Flockung vereinfacht die Abtrennung des Nährmediums.
Überstand kann problemlos weiter kultiviert werden.

- Kationische Stärke
 - Flockungsmittelanteil in geernteten Algen wäre ca. 1 % (m/m)
 - Verhalten bei Extraktion?
 - „Greenfloc 120“ ist geeignet für Lebens-/Futtermittel

Vergleich: Flockung von Abwasseralgen (B. Hupfauf):

- Chitosan ca. 0,04 % (m/m)
- Kalkmilch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ca. 0,3 % (m/m) (pH-Wert!)

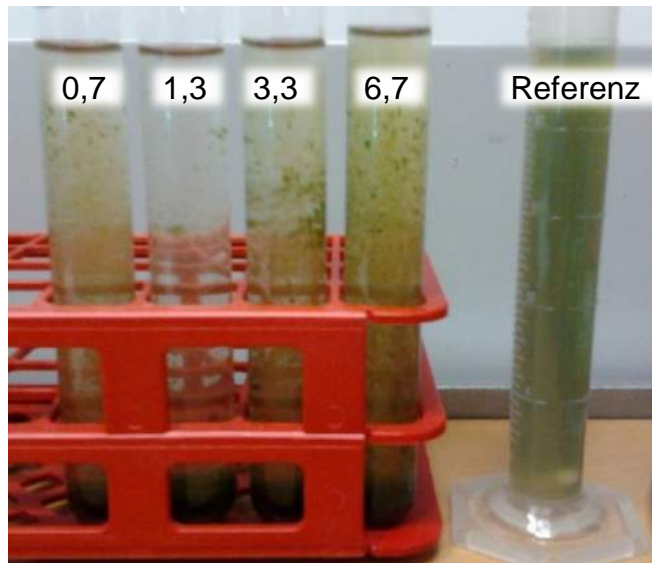


https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chitosan_Synthese.svg

Aufkonzentrieren: Flockung

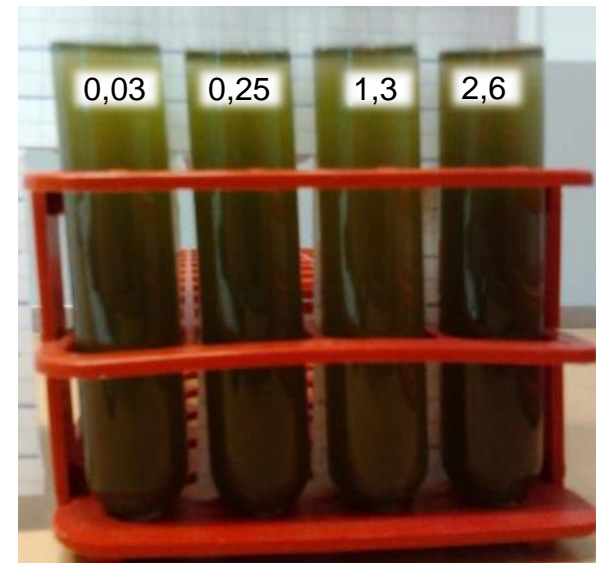
Bracteacoccus polaris, frisch

nach 1 Minute:



Chlorella vulgaris, aufgetaut

nach 2 Stunden:



(jeweils % TS Greenfloc/TS Alge)

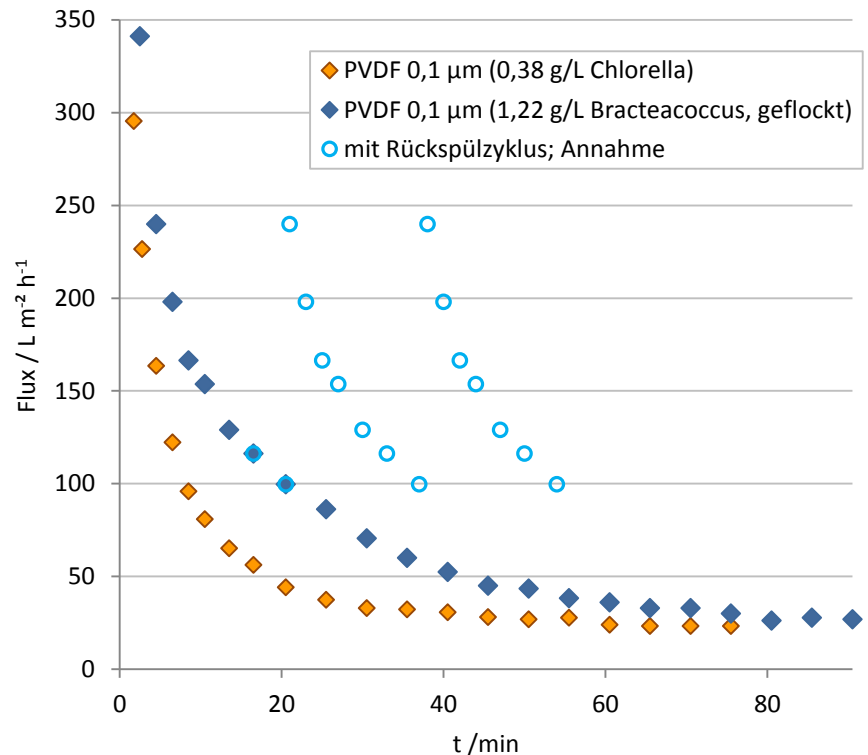
Aufkonzentrieren: Filtration

Membranscreening

PVDF- und PES-Membranen

MWCO/Porengröße: 100 kDa bis 0,2 μm

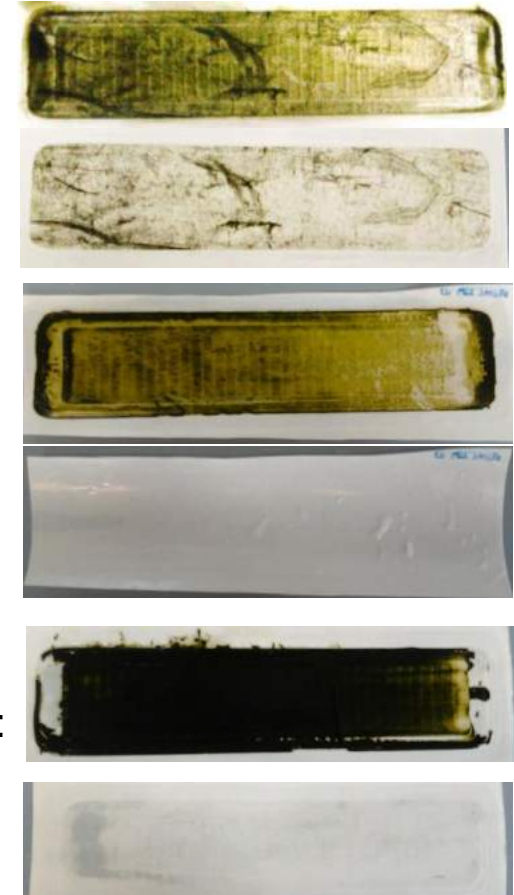
- Flux ist mit 15 - 35 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ relativ gering
- PES-Membranen mit tendenziell höherem Flux als PVDF-Membranen
- Bildung eines Filterkuchens, der von PVDF-Membranen schwer und von PES-Membranen leicht ablösbar ist
- Membranen mit Porengröße nahe der Algengröße neigen zu starkem irreversiblen Fouling



Aufkonzentrieren: Filtration

Fouling

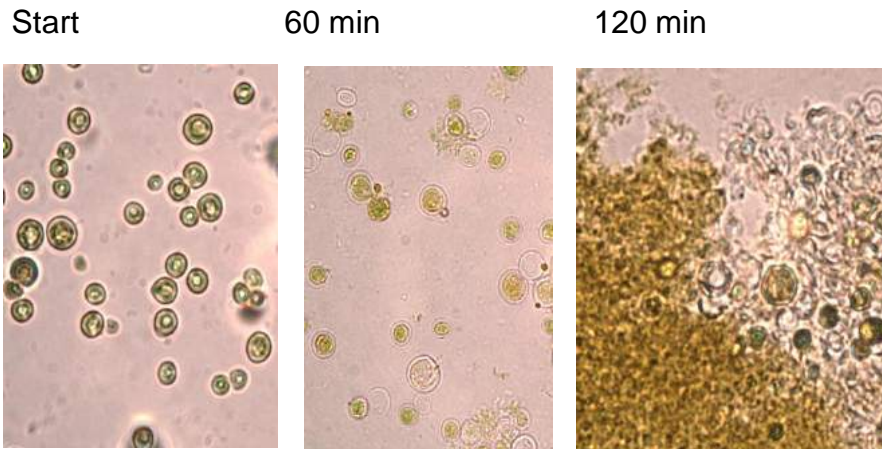
- PVDF 0,1 μm Filterkuchen, *Chlorella vulgaris*:
nach manueller Reinigung:
- PES 300 kDa Filterkuchen, *Bracteacoccus p.*:
nach manueller Reinigung:
- PVDF 0,1 μm Filterkuchen, *Bracteacoccus p.*, geflockt:
nach manueller Reinigung:



Zellaufschluss mittels Ultraschall in wässriger Lösung

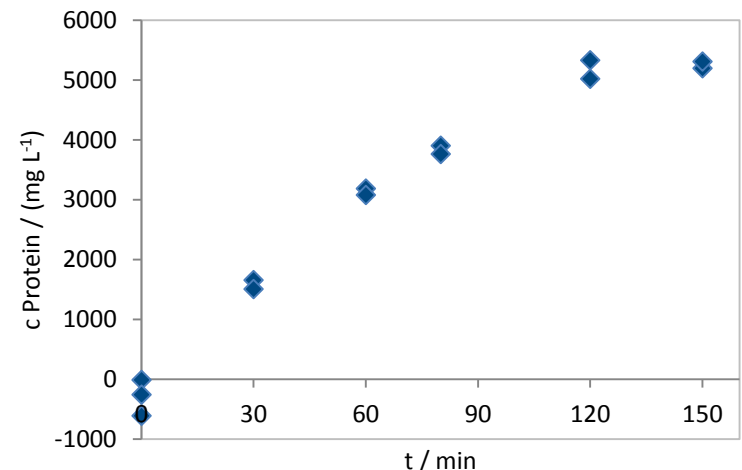
Bracteacoccus polaris

- 17 g TS/L in 0,15 M NaCl, V = 55 ml, Ultraschallsonde mit 8 mm Horn, A = 60 %, 30/30 s Pulse, gekühlt auf Eiswasser
- Bewertung des Zellaufschlusses über das ausgetretene Protein (Biorad DC Assay, photometrisch bei 750 nm)



kritische Größen:

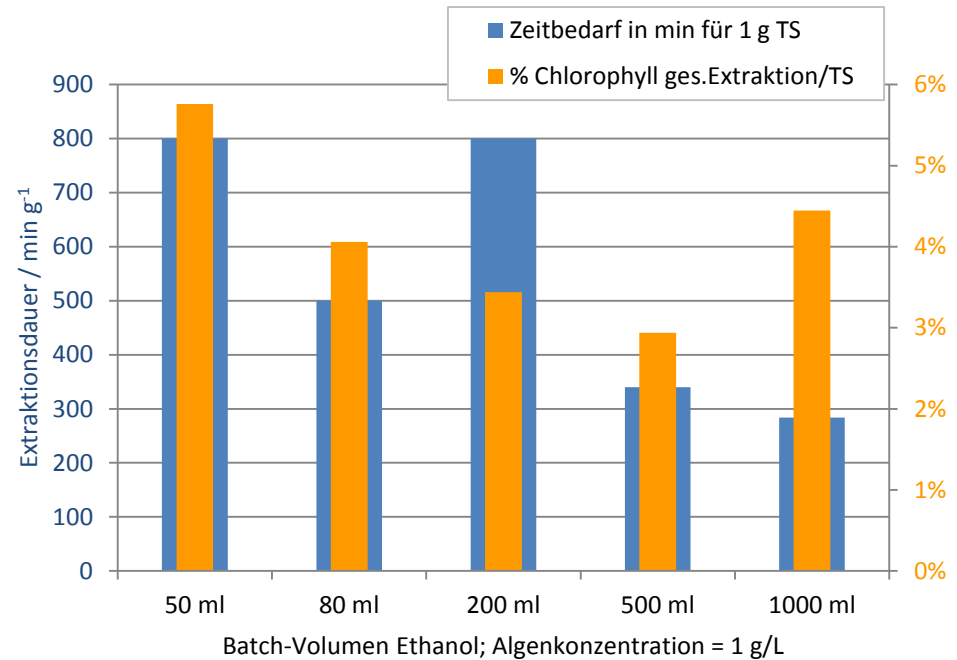
- Temperatur
- Zeitbedarf



Ultraschall-Extraktion mit Ethanol: Upscale

Chlorella vulgaris, aufgetaut

- Optimierung mit Horn 8 mm ohne Spitze bei A = 50 %; gekühlt mit Eiswasser, sodass $T < 30\text{ °C}$
- Volumen 50 ml bis 1 L
- Bewertung: extrahiertes Chlorophyll* (maximal ca. 6 % der TS)



Chlorella vulgaris, aufgetaut, 10 min Ultraschall 1g TS/L Ethanol

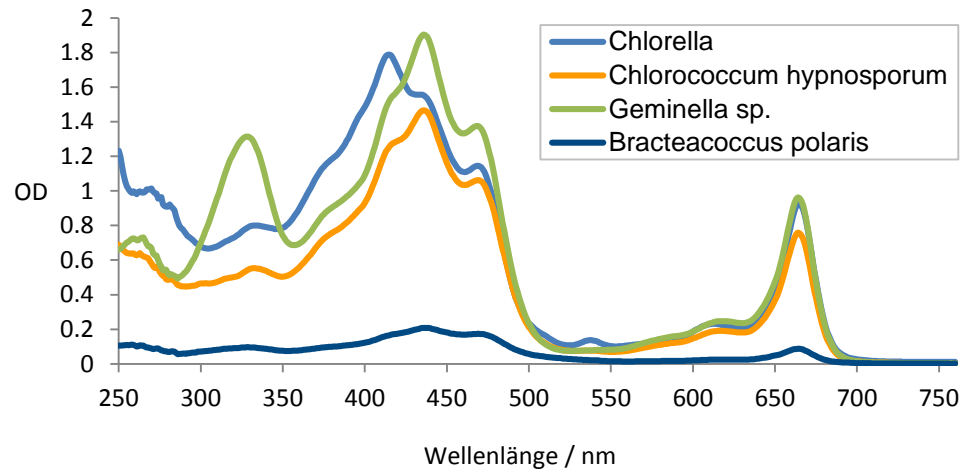
Batch-Volumen	% Chlorophyll/TS*	Energiebedarf in kJ/g TS	Energiebedarf in kJ/mg Chlorophyll
50 ml	3,03	394	13,0
80 ml	2,19	222	10,1
200 ml	1,25	102	8,2
500 ml	1,31	64	4,9
1000 ml	1,24	27	2,2

Wichtig: Algenkonzentration hat keinen Einfluss auf Effizienz der Extraktion (bis zur Sättigung des Extraktionsmittels; bestenfalls Einfluss des steigenden Wasseranteils zu erwarten)

Mikrowellen-Extraktion

Mikrowellenextraktion von Grünalgen

jeweils 5 ml Ethanol mit 1 g TS/L, 10 min; CEM Discover, luftgekühlt



Algenart	Zustand	T in °C	Chlorophyll/TS *	Energiebedarf in kJ/g TS	Energiebedarf in kJ/mg Chlorophyll
Chlorella vulgaris	aufgetaut	40	1,25 %	739	59
Chlorococcum hypnosporum	frisch, grün	40	1,08 %	618	57
Bracteacoccus polaris	frisch, grün	40	0,15 %	709	480
Geminella sp.	frisch, grün	30	1,31 %	256	20

Mikrowelle vs. Ultraschall

Pflanzenpigmente aus *Chlorella vulgaris*

Extraktion von *Chlorella vulgaris* (1 g TS/L) in Ethanol (jeweils 10 min)

		Mikrowellen	Mikrowellen	Ultraschall	Referenz
Volumen	ml	5	5	50	5
Temperatur	°C	30	40	25	30
Chlorophyll A *	g/g TS	1,29 %	1,74 %	2,26 %	0,76 %
Chlorophyll B *	g/g TS	0,46 %	0,63 %	1,00 %	0,28 %
Xanthophylle + Carotinoide *	g/g TS	0,43 %	0,56 %	0,49 %	0,27 %
Energieeintrag	kJ/g TS	333	720	400	-

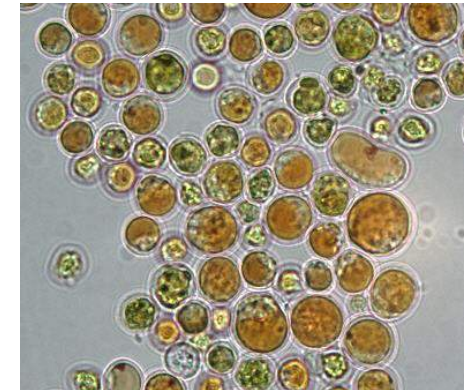
Mikrowelle vs. Ultraschall

Canthaxanthin aus Bracteacoccus

- Bracteacoccus polaris produziert unter Lichtstress Canthaxanthin
- Anteil von Carotinoiden und Xanthophyllen an Trockensubstanz: ca. 0,2 % *
- Methode zur Quantifizierung von Canthaxanthin noch nicht etabliert
- Canthaxanthin wird auch in gefriergetrockneten Algen rasch abgebaut
→ Adsorption an Cyclodextrin noch in Testphase



Foto: Julia Rainer



3-fach Extraktion in Ethanol bei 50 °C, 2g/L, jeweils 10 min:

Extraktion	% (Xanthophyll+Carotenoids)/TS *		Energiebedarf in kJ/g TS		Energiebedarf in kJ/mg	
	Mikrowelle	Ultraschall	Mikrowelle	Ultraschall	Mikrowelle	Ultraschall
1.	0,013 %	0,043 %	826	112	6287	259
1. + 2.	0,021 %	0,071 %	1884	224	28764	316
1. + 2. + 3.	0,024 %	0,099 %	3998	336	73717	341

Zusammenfassung

Ziel: **Algen makroskopisch zerstören**

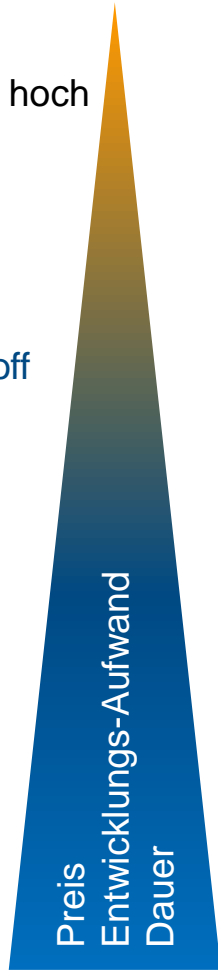
- Vorgehensweise: Suspension flocken, Sediment waschen, in wässriger Lösung möglichst hoch konzentriert und bestmöglich gekühlt mit Ultraschall behandeln
- Bedingung: Wasser stört nicht im Downstream; Wertstoff wenig temperaturempfindlich
→ **Zellbrei mit unbekanntem Inhaltsstoffen** → **muss weiter aufbereitet werden**

Ziel: **Gesamtextrakt nicht definierter Zusammensetzung, aber mit bekanntem Anteil an Wertstoff**

- Vorgehensweise: Fest-Flüssig Extraktion mit Mikrowelle oder Ultraschall
- Bedingung: keine Reinheitsanforderung
→ **Gesamtextrakt**

Ziel: **Extrakt bestehend aus nur einer Wertstoffgruppe** (z.B. polare Xanthophylle)

- Mögliche Vorgehensweisen:
 - Flüssig-Flüssig Extraktion eines Gesamtextraktes
 - Fest-Flüssig-Flüssig Extraktion mit Ultraschall (wg. Durchmischung)
 - Adsorption des Wertstoffes an Hilfsmittel (z.B. Canthaxanthin an Cyclodextrin)
- Bedingung: Rückstände von Extraktionsmittel stören nicht im Produkt
→ **Extrakt mit spezifizierten Inhaltsstoffen**



Dank an:

- Martin Spruck
- Marco Rupprich
- Julia Rainer
- Emina Coralic
- Christina Krapf
- Benjamin Hupfaut
- Barbara Matuszczak (Universität Innsbruck, Institut für Pharmazie)

* berechnet nach: Hartmut K. Lichtenthaler, Claus Buschmann: **Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy**. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* (2001) F4.3.1-F4.3.8