

Charakterisierung von Xylanen und xylanhaltigen Stärkeformulierungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.) im
Department Biologie der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften an der Universität Hamburg

Institut für Holzwissenschaften

Stephanie Schwarz

Hamburg, 2019

Erstgutachter:

Prof. Dr. Bodo Saake

Universität Hamburg/ Department Biologie

Institut für Holzwissenschaften

Abteilung chemische Holztechnologie

Haidkrugsweg 1

22885 Barsbüttel

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Carsten Mai

Georg-August-Universität Göttingen

Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie

Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte

Büsgenweg 4

37077 Göttingen

Tag der Disputation:

05.12.2019

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Mai 2015 bis Juli 2019 am Institut für Holzwissenschaften der Universität Hamburg. Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen des IGF-Forschungsvorhabens „Xylanhaltige Stärkeformulierungen für die Oberflächenleimung von Papieren“ (IGF 18714 BG/2). Wissenschaftliche Projektpartner waren das Thüringische Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung und die Papiertechnische Stiftung.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Bodo Saake für seine fachliche Expertise, Anleitung und Unterstützung.

Für die angeregten Diskussionen und konstruktiven Projekttreffen geht ein großes Dankeschön an Dr. Birgit Kießler, Dr. Katrin Römhild und Dr. Michael Schöbitz.

Bei allen Mitarbeitern der Holzchemie der Universität und des Thünen-Instituts bedanke ich mich für die herzliche Zusammenarbeit, die netten Stammtisch-Abende, die sportlichen Ausflüge, die interessanten Gespräche und die schöne Zeit. Danke an Dr. Friedrich Steffen, Dr. Dominic Lorenz, Dr. Laura Dehne, Isabell Kühnel, Malte Jörn Krafft, Sebastian Hagel, Marie und Torben Bandler, Joana Sommer, Nick Bornhold, Dr. Jan-Ole Strüven, Dr. Jörn Appelt, Ramona Bahmann, Jens Berger, Birte Buske, Patrick Eidam, Nicole Erasmy, Taiwo Fagbemigun, Max Lauritz Flaig, Christina Ganser, Martina Heitmann, Dr. Ron Janzon, Maria-Anna Knöpfle, Dr. Othar Kordsachia, Sascha Lebioda, Dr. Ralph Lehnen, Markus Lucht, Manuela Mauerhöfer, Dr. Julien Navarro, Dr. Jürgen Odermatt, Silke Radtke, Christiane Riegert, Andreas Schreiber, Dr. Katrin Schwarz, Inge Stichweh, Astrid Stilke und Bernhard Ziegler.

Abschließend möchte ich meinen Eltern und Freunden für ihren unerschütterlichen Glauben an mich danken. Eure Unterstützung bedeutet mir sehr viel.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-------------|
| Abkürzungsverzeichnis | VII |
| Probenbezeichnungen | VIII |
| Kurzfassung | X |
| Abstract | XI |
| | |
| 1 Allgemeiner Teil | 1 |
| 1.1 Einleitung..... | 1 |
| 1.2 Stärke..... | 2 |
| 1.2.1 Struktur..... | 2 |
| 1.2.1.1 Amylose..... | 2 |
| 1.2.1.2 Amylopektin..... | 4 |
| 1.2.1.3 Begleitsubstanzen..... | 5 |
| 1.2.1.4 Stärkekörner..... | 5 |
| 1.2.1.5 Weizenkorn..... | 8 |
| 1.2.2 Isolierung von Stärke..... | 8 |
| 1.2.3 Eigenschaften von Stärke..... | 10 |
| 1.2.3.1 Modifizierte Stärke..... | 11 |
| 1.3 Papier..... | 15 |
| 1.3.1 Primärfasern..... | 16 |
| 1.3.2 Altpapier..... | 18 |
| 1.3.3 Bleiche..... | 18 |
| 1.3.4 Wellpappe..... | 19 |
| 1.3.5 Einsatz von Stärke in Papier..... | 20 |
| 1.3.5.1 Einsatz in der Masse..... | 20 |
| 1.3.5.2 Einsatz in der Oberflächenleimung..... | 22 |
| 1.3.5.3 Einsatz im Strich..... | 23 |
| 1.4 Xylan..... | 25 |
| 1.4.1 Arabinoxylan..... | 26 |
| 1.4.1.1 Arabinoxylan aus Haferspelzen..... | 28 |
| 1.4.1.2 Arabinoxylan aus Weizen..... | 30 |
| 1.4.2 Eigenschaften von Xylan..... | 34 |
| 1.4.2.1 Modifizierte Xylane..... | 35 |
| 1.4.3 Verwendung von Xylan..... | 37 |
| 1.4.3.1 Xylan-Stärke-Interaktionen..... | 38 |
| 1.4.3.2 Einsatz von Xylan in der Papierherstellung..... | 39 |
| 1.4.3.3 Einsatz in der Oberflächenbeschichtung..... | 42 |
| 1.4.3.4 Xylan als Grundlage für Folien..... | 43 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2 | Experimenteller Teil – Material und Methoden | 44 |
| 2.1 | Material | 44 |
| 2.1.1 | Stärke | 44 |
| 2.1.2 | Xylan | 45 |
| 2.1.3 | Xylan-Derivate | 45 |
| 2.1.4 | Enzymatische Abbauprodukte - Arabinogalactan | 46 |
| 2.1.4.1 | Isolierung von Arabinogalactan | 47 |
| 2.1.5 | Xylanhaltige Stärkeformulierungen | 48 |
| 2.1.5.1 | Herstellung von Formulierungen im Wasserbad | 48 |
| 2.1.5.2 | Thermo-oxidative Kochung von Formulierungen | 48 |
| 2.1.5.3 | Enzymatische Kochung von Formulierungen | 49 |
| 2.1.6 | Wellpappenrohpapier | 49 |
| 2.1.6.1 | Leimpresenauftrag | 49 |
| 2.1.6.2 | Recycling | 50 |
| 2.2 | Charakterisierungsmethoden | 51 |
| 2.2.1 | Kohlenhydratbestimmung | 51 |
| 2.2.1.1 | Saure Hydrolyse | 51 |
| 2.2.1.2 | Enzymatische Bestimmung des Stärkegehaltes | 52 |
| 2.2.1.3 | Bestimmung des Gehaltes an freier Glucose | 53 |
| 2.2.1.4 | Chromatografische Trennung | 53 |
| 2.2.2 | Elementaranalyse | 53 |
| 2.2.3 | Aschegehalt | 54 |
| 2.2.4 | Bestimmung der spezifischen Ladungsdichte | 54 |
| 2.2.4.1 | Bestimmung der pH-abhängigen Ladungsdichte | 55 |
| 2.2.5 | Ferulasäure-Bestimmung | 55 |
| 2.2.6 | SEC-Analysen | 56 |
| 2.2.6.1 | SEC-Analyse von Xylanen und enzymatischen Abbauprodukten | 56 |
| 2.2.6.2 | SEC-Analyse von Stärke und xylanhaltigen Stärkeformulierungen | 57 |
| 2.2.6.3 | SEC-Analyse von CMC | 58 |
| 2.2.7 | Untersuchung der Protein-Verunreinigungen der Weizenxylane | 59 |
| 2.2.8 | Berechnungen | 61 |
| 2.2.8.1 | Arabinogalactan-Gehalt | 61 |
| 2.2.8.2 | Arabinose/Xylose-Verhältnis | 61 |
| 2.2.8.3 | Kohlenhydrat-Gehalt bezogen auf die Flächenmasse von Papier | 61 |
| 2.2.8.4 | Protein-Gehalt | 62 |
| 2.2.8.5 | DS-Berechnung über den Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalt | 62 |
| 2.2.8.6 | DS-Berechnung über die spezifische Ladungsdichte | 62 |
| 2.2.9 | Rheologie | 64 |
| 2.2.9.1 | Rotationsviskosität | 64 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.2.9.2 | Brookfield-Viskosität..... | 64 |
| 2.2.10 | Papierprüfung..... | 64 |
| 2.2.11 | Einfluss von Weizenxylan auf die thermische Stabilität von Enzymen | 64 |
| 2.2.11.1 | Thermische Stabilität von Amylase | 64 |
| 2.2.11.2 | Thermische Stabilität von Cellulase | 65 |
| 2.2.12 | Protease-Versuche..... | 66 |
| 3 | Spezieller Teil – Ergebnisse und Diskussion | 68 |
| 3.1 | Charakteristika verwendeter Materialien | 68 |
| 3.1.1 | Eigenschaften der Arabinoxylane | 68 |
| 3.1.1.1 | Kohlenhydrat-Zusammensetzung von Arabinoxylan | 68 |
| 3.1.1.2 | Anorganische Bestandteile und Proteingehalt von Arabinoxylan | 70 |
| 3.1.1.3 | Molmasse von Arabinoxylan | 71 |
| 3.1.1.4 | Spezifische Ladungsdichte von Arabinoxylan..... | 73 |
| 3.1.1.5 | Ferulasäure-Gehalt von Arabinoxylan..... | 74 |
| 3.1.1.6 | Enthaltene Stärke und frei vorliegende Glucose..... | 75 |
| 3.1.1.7 | Rheologische Untersuchungen von xylanhaltigen Stärkeformulierungen | 77 |
| 3.1.2 | Eigenschaften von isoliertem Arabinogalactan | 80 |
| 3.1.2.1 | Molare Masse von Arabinogalactan..... | 84 |
| 3.1.2.2 | Kohlenhydrat-Zusammensetzung der Arabinogalactane..... | 85 |
| 3.1.2.3 | Anorganische Bestandteile und Proteingehalt von Arabinogalactan | 87 |
| 3.1.2.4 | Spezifische Ladungsdichte von Arabinogalactan | 88 |
| 3.1.2.5 | Ferulasäure-Gehalt der isolierten Produkte | 88 |
| 3.1.2.6 | Rheologische Untersuchungen von Arabinogalactan | 89 |
| 3.1.3 | Eigenschaften der Xylan-Derivate..... | 92 |
| 3.1.3.1 | Charakterisierung ausgewählter Xylan-Derivate..... | 98 |
| 3.2 | Charakteristika von Stärkeformulierungen | 105 |
| 3.2.1 | Untersuchung xylanhaltiger Formulierungen im Labormaßstab | 105 |
| 3.2.2 | Ursachen der enzymatischen Verunreinigung | 116 |
| 3.2.2.1 | Thermische Stabilität von Amylase in Gegenwart von WX..... | 118 |
| 3.2.3 | Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse in den Technikumsmaßstab | 120 |
| 3.2.3.1 | Jet-Koch-Vorversuche..... | 120 |
| 3.2.3.2 | Jet-Kochung für die Leimpresse | 124 |
| 3.3 | Charakterisierung beleimter Wellpappenrohpa-piere | 129 |
| 3.3.1 | Festigkeiten beleimter Wellpappenrohpa-piere..... | 133 |
| 3.3.2 | Recyclingverhalten der Papiere | 135 |
| 3.3.2.1 | Einfluss des Recyclings auf die Papierfestigkeiten..... | 139 |
| 3.4 | Weiterführende Untersuchungen an Xylan | 142 |
| 3.4.1 | Protease-Behandlung von Weizenxylan | 142 |
| 3.4.2 | Thermische Stabilität von Cellulase in Gegenwart von Weizenxylan | 146 |

| | |
|--|------------|
| 4 Zusammenfassung und Ausblick..... | 152 |
| Literaturverzeichnis..... | 155 |
| Tabellenverzeichnis..... | 171 |
| Abbildungsverzeichnis..... | 173 |
| Anhang | 176 |
| Erläuterung eigener Beiträge..... | 180 |
| Eidesstattliche Versicherung..... | 182 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------------|---|
| AEC | Anionenaustauschchromatographie (anion exchange chromatography) |
| AG | Arabinogalactan |
| Ara | Arabinose |
| AX | Arabinoxylan |
| A/X | Arabinose/Xylose-Verhältnis |
| AXE | Anhydroxylose-Einheit |
| CSB | Chemischer Sauerstoffbedarf |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DP | Polymerisationsgrad (degree of polymerization) |
| DP _n | Zahlenmittel des Polymerisationsgrades |
| DS | Substitutionsgrad (degree of substitution) |
| EPTA | 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid |
| Gal | Galactose |
| Glc | Glucose |
| HPLC | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography) |
| HPMA | 2-Hydroxypropyltrimethylammonium |
| HPMAX | 2-Hydroxypropyltrimethylammonium-Xylan |
| HX | Haferspelzenxylan |
| IGF | Industrielle Gemeinschaftsforschung |
| kHX | kationisiertes Haferspelzenxylan |
| kWX | kationisiertes Weizenxylan |
| M _w | Gewichtsmittel der Molmasse |
| NMR | Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopie) |
| otro | ofentrocken |
| PTS | Papiertechnische Stiftung |
| RP/HPLC | Umkehrphasenflüssigchromatographie |
| TITK | Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung |
| VE | Vorversuche enzymatischer Jet-Kochung |
| VT | Vorversuche thermo-oxidativer Jet-Kochung |
| WS | Weizenstärke |
| WX | Weizenxylan |
| WX-IG | Weizenxylan SEC-Integrationsgrenze |
| Xyl | Xylose |

Probenbezeichnungen

| | |
|---------|--|
| WS1 | Weizenstärke, Crespel & Deiters GmbH & Co. KG |
| WS2 | Weizenstärke, Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH |
| WSE | enzymatisch behandelte Weizenstärke, Papierfabrik Adolf Jass GmbH |
| WX1 | Weizenxylan, Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH |
| WX2 | Weizenxylan, Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH |
| WX3 | Weizenxylan, Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH |
| WX4 | Weizenxylan, Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH |
| WX5 | Weizenxylan, Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH |
| WX6 | Weizenxylan, Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH |
| a | Material wurde autokalviert |
| HX | Haferspelzenxylan |
| AG1 | Arabinogalactan aus WX1 isoliert |
| AG2 | Arabinogalactan aus WX2 isoliert |
| AG3 | Arabinogalactan aus WX3 isoliert |
| AG4 | Arabinogalactan aus WX4 isoliert |
| AG5 | Arabinogalactan aus WX5 isoliert |
| AG6 | Arabinogalactan aus WX6 isoliert |
| AGH | Arabinogalactan aus HX isoliert |
| kWX3-a | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:1, 2% NaOH, aufgeköcht |
| kWX3-b | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:1, 4% NaOH, aufgeköcht |
| kWX3-c | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:1, 4% NaOH, nicht aufgeköcht |
| kWX3-d | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:1, 6% NaOH, aufgeköcht |
| kWX3-e | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:0,05, 6% NaOH, nicht aufgeköcht |
| kWX3-f | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:0,1, 6% NaOH, nicht aufgeköcht |
| kWX3-g | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:0,15, 6% NaOH, nicht aufgeköcht |
| kWX3-h | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:0,2, 6% NaOH, nicht aufgeköcht |
| kAX1 | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:0,05, 4% NaOH, aufgeköcht |
| kAX2 | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:0,1, 4% NaOH, aufgeköcht |
| kAX3 | WX3-Derivat, AXE:EPTA 1:0,15, 4% NaOH, aufgeköcht |
| VT-1/0 | Formulierung, WS1/WX3-Verhältnis 1/0, thermo-oxidative Jet-Kochung 135°C |
| VT-10/1 | Formulierung, WS1/WX3-Verhältnis 10/1, thermo-oxidative Jet-Kochung 135°C |
| VT-6/1 | Formulierung, WS1/WX3-Verhältnis 6/1, thermo-oxidative Jet-Kochung 135°C |

| | |
|---------|--|
| VT-3/1 | Formulierung, WS1/WX3-Verhältnis 3/1, thermo-oxidative Jet-Kochung 135°C |
| VE-1/0 | Formulierung, WS1/WX3-Verhältnis 3/1, enzymatische Jet-Kochung, 3 min 80°C, 12 min 135°C |
| VE-10/1 | Formulierung, WS1/WX3-Verhältnis 10/1, enzymatische Jet-Kochung, 3 min 80°C, 12 min 135°C |
| VE-6/1 | Formulierung, WS1/WX3-Verhältnis 6/1, enzymatische Jet-Kochung, 3 min 80°C, 12 min 135°C |
| VE-3/1 | Formulierung, WS1/WX3-Verhältnis 3/1, enzymatische Jet-Kochung, 3 min 80°C, 12 min 135°C |
| J10/1 | Formulierung, WS2/WX3-Verhältnis 10/1 |
| J6/1 | Formulierung, WS1/WX3-Verhältnis 6/1 |
| J3/1 | Formulierung, WS2/WX3-Verhältnis 3/1 |
| J0/1 | Formulierung, WS/WX3-Verhältnis 0/1 |
| JE-1 | Formulierung, WS2 1/0 + 0,007% Enzym |
| JE-2 | Formulierung, WS2 1/0 + 0,015% Enzym |
| JE-3 | Formulierung, WS2 1/0 + 0,022% Enzym |
| JkAX1 | Formulierung, WS1/kAX1-Verhältnis 6/1 + 0,009% Enzym |
| JkAX2 | Formulierung, WS1/kAX2-Verhältnis 6/1 + 0,007% Enzym |
| JkAX3 | Formulierung, WS1/kAX3-Verhältnis 6/1 + 0,004% Enzym |
| P0 | Wellpappenrohpapier |
| P10/1 | Papier P0 beleimt mit Formulierung J10/1 |
| P6/1 | Papier P0 beleimt mit Formulierung J6/1 |
| P3/1 | Papier P0 beleimt mit Formulierung J3/1 |
| P0/1 | Papier P0 beleimt mit Formulierung J0/1 |
| PE-1 | Papier P0 beleimt mit Formulierung JE-1 |
| PE-2 | Papier P0 beleimt mit Formulierung JE-2 |
| PE-3 | Papier P0 beleimt mit Formulierung JE-3 |
| PkAX1 | Papier P0 beleimt mit Formulierung JkAX1 |
| PkAX2 | Papier P0 beleimt mit Formulierung JkAX2 |
| PkAX3 | Papier P0 beleimt mit Formulierung JkAX3 |
| R-P0 | recyceltes P0 |
| R-P6/1 | recyceltes P6/1 |
| R-P0/1 | recyceltes P0/1 |
| R-PE-3 | recyceltes PE-1 |
| R-PkAX1 | recyceltes PkAX1 |
| R-PkAX3 | recyceltes PkAX3 |

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte Arabinoxylane, Xylan-Derivate und xylanhaltige Stärkeformulierungen bezüglich ihrer Eignung für den Oberflächenauftrag auf Wellpappenrohapiere untersucht. Der Fokus lag dabei unter anderem in der Aufklärung einer viskositätssenkenden Wirkung von Arabinoxylanen auf Stärkeformulierung, durch die ein Einsatz der Formulierung ohne enzymatische oder oxidative und thermische Behandlung möglich wäre. Diese Wirkung war auf bestimmte industriell erzeugte Weizenxylan-Präparate beschränkt und auch innerhalb dieser Präparate unterschiedlich stark ausgeprägt.

Intensive Betrachtungen von Wechselwirkungen zwischen Xylan und Stärke in Formulierungen zeigten, dass der Rückgang der Viskosität bei bestimmten xylanhaltigen Stärkeformulierungen durch in den Präparaten vorliegende enzymatische Verunreinigungen hervorgerufen wurde und nicht wie angenommen durch das Xylan selbst oder das enthaltene Arabinogalactan. Die Kontamination der Arabinoxylane mit den Enzymen erfolgte während des Herstellungsprozesses und hatte die Hydrolyse der Stärke in den Formulierungen zur Folge. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Kontamination der Xylane anhand der Art der stärkeabbauenden Enzyme und deren Stabilität gegenüber thermischer Behandlung unterschieden. Weiterführende Untersuchungen zeigten zudem, dass die stärkeabbauenden Enzyme durch die Weizenxylane gegenüber einer thermischen Denaturierung bei Temperaturen von bis zu 120°C stabilisiert werden können.

Die Derivatisierung der Arabinoxylane führte zu einem Verlust der viskositätssenkenden Eigenschaft. Der durch die enzymatischen Verunreinigungen hervorgerufene hohe Stickstoff-Gehalt der Arabinoxylane erwies sich zudem bei der Berechnung des DS der Xylan-Derivate über den Stickstoff-Anteil der kationischen Substituenten als problematisch. Daher wurde eine neue Methode zur Berechnung des DS ohne Berücksichtigung des Stickstoff-Anteils entwickelt. Untersuchungen von xylanhaltigen Stärkeformulierungen für Oberflächenleimung von Wellpappenrohapiere zeigten, dass es weder durch den Einsatz von Stärkeformulierungen mit Xylanen noch deren Derivaten zu einer Verbesserung der Festigkeitseigenschaften oder des Recycling-Verhaltens der beleimten Papiere im Vergleich zu Produkten mit reiner Stärkeformulierung kommt. Nach der Optimierung des Herstellungsverfahrens scheint die temperaturstabilisierende Wirkung gegenüber stärkeabbauenden Enzymen jedoch eine vielversprechende Eigenschaft der Xylane zu sein.

Abstract

The paper industries developments constantly require new concepts, within the use of new starch formulations to improve the paper strength properties. In this thesis, arabinoxylans, xylan derivatives and xylan-containing starch formulations were investigated due to their surface application on corrugated raw paper. A part of this thesis investigated the viscosity-reducing effect of the addition of arabinoxylans to a starch formulation. This method induced a reduction of the starch viscosity without considering the traditional pre-treatment processes (enzymatic or oxidative-thermal). This viscosity-reducing effect was experimentally explored with several industrial produced wheat xylans, and surprisingly exhibit differently viscosity results according to the used arabinoxylans. A further investigation of the xylan-starch formulations showed a decrease of the viscosity, mainly due to the presence of enzymatic impurities in the xylans.

The enzymatic contaminations occurred during the xylan manufacturing process and lead to an intense hydrolysis of the starch. Those enzymatic impurities differed from one to another xylan product, and can be correlated to the types of enzymes used in the xylan production process and their thermal resistance. Further Investigations showed that the starch-degrading enzymes can be stabilized by the wheat xylans, and therefore kept their hydrolysis activity intact even at high temperatures (>120°C).

It was demonstrated that the derivatization of the arabinoxylans resulted in a loss of the viscosity-reducing property. The high nitrogen content of the arabinoxylans, caused by the enzymatic impurities, unabled an accurate calculation of the substitution degree (DS) for the xylan derivatives based on the nitrogen content of the cationic substituents. Therefore, a new method for calculating the DS, without considering the nitrogen content, has been introduced.

The investigations of xylan-starch formulations for surface sizing of corrugated board raw paper showed that the use of those formulations did not improve the strength properties, and the recycling behaviour, of the coated papers if compared to the coating with pure starch formulations. However, after optimization of the production process, the temperature-stabilizing effect of xylans against starch-degrading enzymes appears to be a promising property.

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Stärke wird bei der Papierproduktion in der Masse, in der Oberflächenleimung und im Strich von Papieren zur Verbesserung der Festigkeits- und Oberflächeneigenschaften eingesetzt (Holik 2006, Ek et al. 2009c). So konnte zum Beispiel Julius Wiesner (1887) durch Untersuchungen an orientalischen und europäischen Papieren nachweisen, dass schon im achten und neunten Jahrhundert n. Chr. bei der Herstellung von Papieren Stärke verwendet wurde. Für den Einsatz in der Papierherstellung wird die Stärke enzymatisch oder oxidativ und thermisch aufgeschlossen (Holik 2006, Ek et al. 2009c). Leistungsfähigere Papiermaschinen mit höheren Geschwindigkeiten und die Notwendigkeit zu einer kontinuierlichen Steigerung der Energieeffizienz führen dazu, dass Stärkeformulierungen mit immer höheren Feststoffkonzentrationen eingesetzt werden (Wolf 2001, Holik 2006).

Die Erhöhung der Feststoffkonzentration führt zu einem Anstieg der Viskosität der Formulierung, was eine geringere Penetration der Stärke in das Papier mit sich bringt. Durch die geringere Penetration kann es bei der Herstellung von Papierprodukten zu einem Rückgang von Festigkeitseigenschaften kommen. Es ist daher notwendig, die Viskosität der Stärkeformulierung zu senken, was durch die Verringerung der molaren Masse der Stärke erreicht wird. Diese Reduzierung geht jedoch ihrerseits mit einem Bindekraftverlust der Stärke und negativen Auswirkungen auf die Festigkeitseigenschaften der Papiere einher (Radosta und Kießler 2008).

Um diesen „Circulus vitiosus“ zu durchbrechen, greift diese Arbeit Ergebnisse des AiF-Forschungsvorhabens 16520BG „Isolierung, chemische Modifizierung und Nutzung von Arabinoxylan“ (Schwikal et al. 2013) auf. Untersuchungen zeigten hier, dass die Zugabe von xylanhaltigen Produkten die Viskosität von Stärkeformulierungen senken konnte, ohne dass enzymatische oder oxidative und thermische Prozesse notwendig waren. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, ausgewählte Arabinoxylane zu charakterisieren und hinsichtlich ihrer anwendungsorientierten Eigenschaften zu optimieren. Im Blickfeld stehen dabei die Aufklärung struktureller Merkmale und Verunreinigungen, sowie die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Xylan und Stärke in Formulierungen für den Oberflächenauftrag auf Wellpappenrohpaper. Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit wurde im Rahmen des IGF-Forschungsvorhabens „Xylanhaltige Stärkeformulierungen für die Oberflächenleimung von Papieren“ (IGF 18714 BG/2) bearbeitet.

1.2 Stärke

Stärke ist wie Cellulose und Hemicellulose der Stoffgruppe der Polysaccharide zuzuordnen. Entsprechend ihrer Funktion und ihres Vorkommens in Speicherorganen von Pflanzen wie Samenkörnern, Knollen, Wurzeln und Früchten wird Stärke zu den Reservekohlenhydraten gezählt. Neben ihrer ernährungsphysiologischen Bedeutung für Menschen und Tiere spielt Stärke seit Jahrhunderten in der Industrie eine wichtige Rolle (Tegge 2004).

Bis zum Erscheinen der Kartoffel in Europa wurde vor allem Weizen für die Herstellung von Stärke verwendet. Heutzutage kommen neben Weizen und Kartoffeln weitere Rohstoffe wie Mais, Reis, Hirse, Tapiokawurzeln, Süßkartoffeln oder Pfeilwurz für die Isolierung von Stärke in Frage (Tegge 2004). Im Jahr 2016 wurden von den 28 Ländern der Europäischen Union 10,7 Millionen Tonnen Stärke erzeugt, welche sich aus ca. 13% Kartoffel-, 40% Weizen- und 47% Maisstärke zusammensetzten. Für die Herstellung von Papiererzeugnissen wurden 29% der produzierten Stärke verwendet (Starch-Europe 2017).

1.2.1 Struktur

Bei Stärke handelt es sich um aus α -D-Glucopyranose-Einheiten aufgebaute Makromoleküle, welche in den Speicherorganen der Pflanzen als Stärkekörner zusammengefasst vorliegen (Badenhuizen 1938, Tegge 2004). Die einzelnen Glucose-Moleküle sind über glycosidische Bindungen zu unverzweigten oder verzweigten Ketten verknüpft und werden in Amylose und Amylopektin unterschieden (Meyer 1886, Tegge 2004, Pérez und Bertoft 2010). Der Gehalt von Amylose und Amylopektin in Stärken variiert je nach Rohstoffquelle und deren Wachstumsbedingungen. Konventionelle Stärken beinhalten meist etwa 25% Amylose und 75% Amylopektin (Tegge 2004). Für Weizenstärken werden in der Literatur zwischen 20% bis 30% Amylose angegeben (Medcalf und Gilles 1965, Soulaka und Morrison 1985, Singh et al. 2003).

1.2.1.1 Amylose

Amylose wird in der Regel als Molekül mit einem linearen Kettenaufbau beschrieben, in dem die Glucose-Monomere überwiegend per α -(1 \rightarrow 4)-Bindungen (Abb. 1) verbunden sind. Durch die α -(1 \rightarrow 4)-Bindungen der Glucose-Monomere besitzt jede Amylose-Kette ein reduzierendes und ein nicht reduzierendes Ende. Zusätzlich wurde in Amylose ein geringer Prozentsatz ($\leq 0,5\%$) an α -(1 \rightarrow 6)-Bindungen nachgewiesen, wie sie bei verzweigten Molekülen zu finden sind (Banks und Greenwood 1966, Buléon et al. 1998, Copeland et al. 2009). Darüber hinaus wird angenommen, dass Amylose-Moleküle

größtenteils als parallel ausgerichtete linksdrehende Doppelhelices vorliegen (Wu und Sarko 1978a, b, Imberty et al. 1987, Pérez und Bertoft 2010).

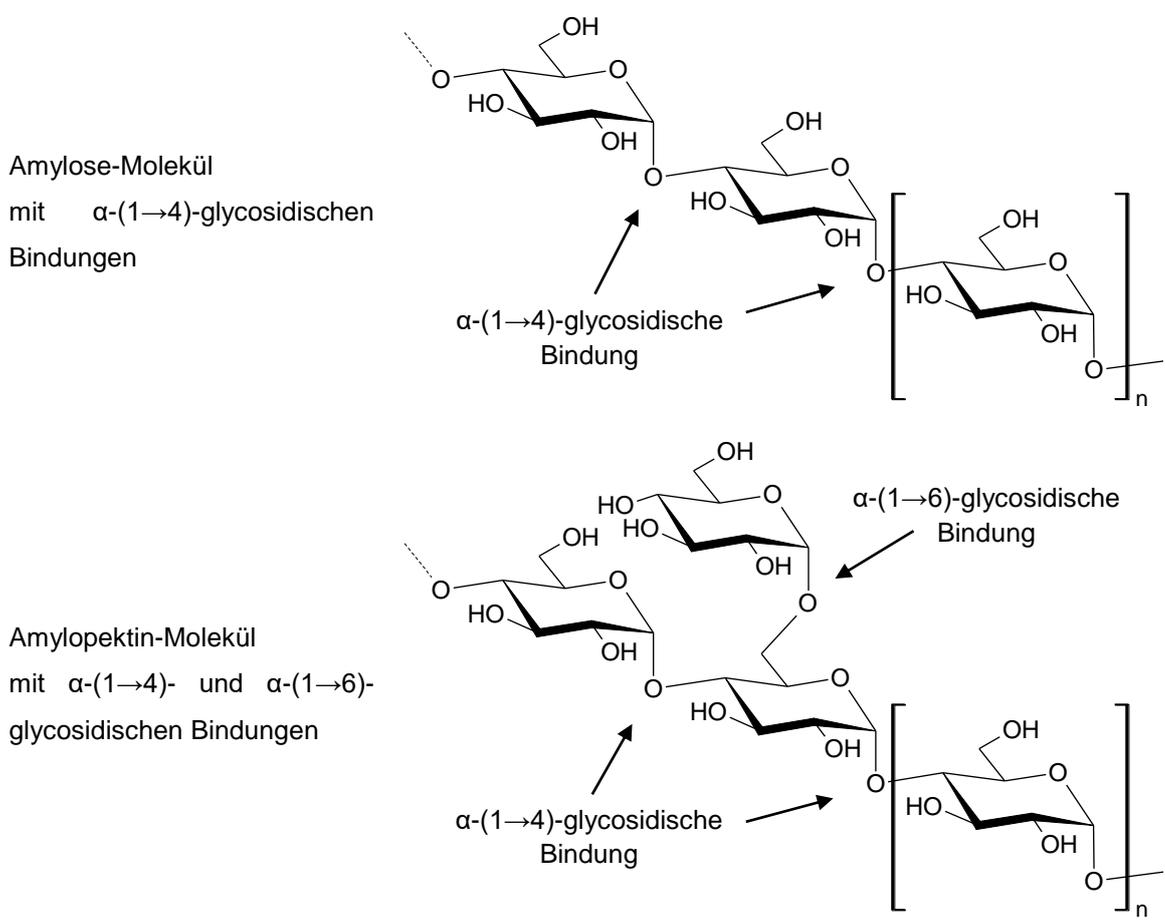


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Grundgerüste von Amylose und Amylopektin

Größe und Struktur des Moleküls variieren je nach Rohstoff; so liegt das Molekulargewicht der Amylose in einem Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol (Buléon et al. 1998, Tegge 2004, Tester et al. 2004). Der Polymerisationsgrad (DP) nach Anzahl der Monomer-Einheiten (DP_n) kann für die Hauptkette der Amylose je nach Ausgangsmaterial Werte zwischen 324 und 4.920 erreichen und beinhaltet durchschnittlich 3 bis 11 über α -(1→6)-Bindungen verknüpfte Seitenketten, welche aus 200 bis 700 Glucose-Monomere bestehen können (Takeda et al. 1987, Morrison und Karkalas 1990, Tester et al. 2004, Copeland et al. 2009). Untersuchungen an verschiedenen Weizensorten mit Ergebnissen von 830 bis 1.570 DP_n zeigten, dass es selbst in einer Art zu unterschiedlichen Ausbildungen der Amylose-Ketten kommen kann (Shibanuma et al. 1994).

1.2.1.2 Amylopektin

Amylopektin besteht wie Amylose aus Glucose-Monomeren, die über α -(1→4)- und α -(1→6)-Bindungen miteinander verknüpft sind (Abb. 1). Der Anteil an α -(1→6)-Bindungen im Amylopektin ist mit ca. 4% höher als bei der Amylose (Shibanuma et al. 1994, Tegge 2004, Pérez und Bertoft 2010).

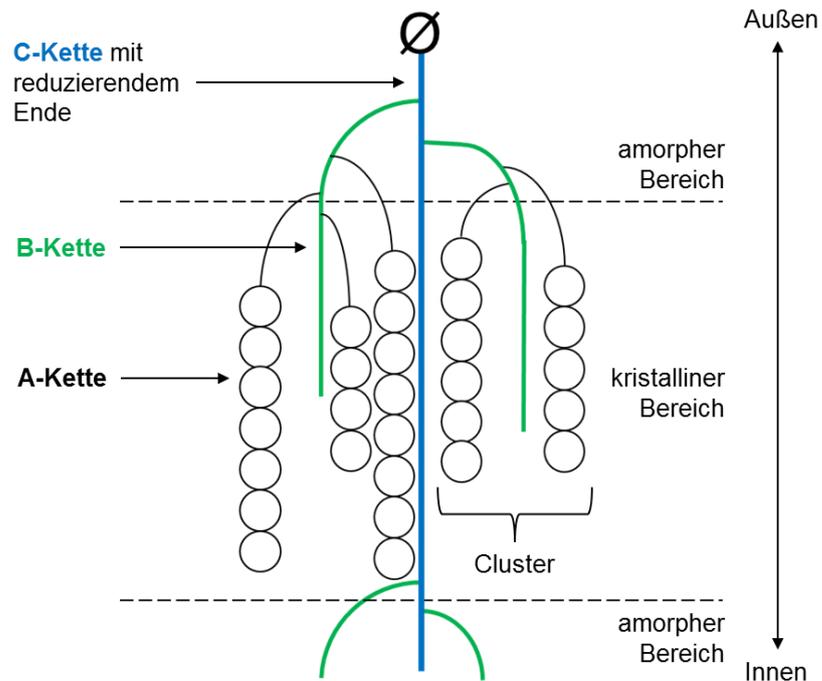


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Cluster-Modells nach French (1972) und Robin et al. (1974)

Das Amylopektin weist eine verzweigte Kettenstruktur auf, deren Aufbau mit dem Cluster-Modell beschrieben wird (French 1972, Robin et al. 1974). Nach diesem Modell (Abb. 2) setzt sich ein Amylopektin-Molekül aus drei verschiedenen Glucose-Ketten zusammen: A, B und C¹. A-Ketten sind mit B-Ketten verbunden, welche entweder an eine weitere B-Kette oder an eine C-Kette gebunden sind. Als Cluster werden Bündel aus A- und B-Ketten bezeichnet. Jedes Amylopektin-Molekül enthält nur eine C-Kette, welche die einzige frei vorliegende, reduzierende Endgruppe (Ø) des Moleküls aufweist. Die Verbindung der einzelnen Glucose-Ketten erfolgt bei B-Ketten über α -(1→6)-Bindungen oder die reduzierende Endgruppe (Robin et al. 1974, Manners 1989, Tegge 2004). A-Ketten werden über die reduzierende Endgruppe des Glucose-Stranges verknüpft und können ähnlich wie Amylose als Doppelhelix vorliegen (French 1972, Imberly et al. 1987, Bogracheva et al. 2001, Tester et al. 2004).

¹ In der Stärkereforschung werden viele verschiedene Aspekte mit den Buchstaben A, B und C bezeichnet; zur jeweiligen Abgrenzung wurden im Folgenden Fußnoten eingefügt, um dem Leser die Orientierung zu erleichtern.

Wie bei Amylose variieren Größe und Struktur je nach Herkunft des Amylopektin. Das Molekulargewicht bewegt sich daher in einem Bereich von 10.000.000 bis 1.000.000.000 g/mol. Damit ist Amylopektin ein wesentlich größeres Molekül als Amylose (Morrison und Karkalas 1990, Buléon et al. 1998, Tester et al. 2004). Der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) nach Anzahl der Monomer-Einheiten (DP_n) kann hier zwischen 9.600 und 15.900 liegen (Takeda et al. 2003). Niedrigere DP_n -Werte konnten bei Untersuchungen verschiedener Weizensorten ermittelt werden; hier liegen die Ergebnisse zwischen 5.000 und 9.400 DP_n (Shibanuma et al. 1994). Zusätzlich ist es möglich, die DP_n -Werte innerhalb einer Stärke in kurze (700 bis 2.100 DP_n), mittlere (4.400. bis 8.400 DP_n) und lange (13.400 bis 26.500 DP_n) Segmente zu unterteilen (Takeda et al. 2003). Durchschnittlich setzt sich eine Seitenkette des Amylopektins aus 20 bis 25 Einheiten zusammen, eine weitere Einteilung in lange Ketten (B-Ketten) mit 20 bis 75 und kurze Ketten (A-Ketten) mit 12 bis 16 Monomer-Einheiten ist möglich (Hizukuri 1986, Manners 1989).

1.2.1.3 Begleitsubstanzen

Neben Amylose und Amylopektin gibt es in Stärke Begleitsubstanzen wie Lipide, Proteine, mineralische Bestandteile und Wasser. Dabei kann der Lipid-Anteil eines Stärkekorns aus Weizen bis zu 1% ausmachen, und ca. 90% der Lipide liegen als Amylose-Lipid-Komplex vor (Eliasson et al. 1981, Morrison 1988, Singh et al. 2003, Tegge 2004). Der Protein-Gehalt eines Stärkekorns kann in Abhängigkeit der Herkunft der Stärke in einem Bereich zwischen 0,06% und 0,4% liegen (Vasanthan und Hoover 1992, Cornell et al. 1994, Morrison 1995, Svihus et al. 2005, Debet und Gidley 2006, Ai und Jane 2018).

1.2.1.4 Stärkekörner

Amylose und Amylopektin kommen in Pflanzen als Verbundmaterial in Form von Stärkekörnern vor. Die meisten Stärkekörner setzen sich aus kristallinen und amorphen Bereichen zusammen, die sich ähnlich wie „Jahresringe“ um ein Bildungszentrum (Hilum) anordnen und werden daher als semikristallin beschrieben (Tegge 2004, Belitz et al. 2008, Matignon und Tecante 2017). Die Amylopektin-Moleküle sind senkrecht zu diesen Schichten bzw. der Kornoberfläche und vom Hilum radiär ausgehend orientiert (French 1984, Ai und Jane 2018), wobei die amorphen Regionen (Abb. 2 und 3) der Stärkekörner die verzweigten Bereiche des Amylopektins, wie sie im Cluster-Modell vorgestellt wurden (Robin et al. 1974), widerspiegeln.

Amylose-Moleküle scheinen ebenfalls mehr oder weniger radiär ausgerichtet und unregelmäßig in den Clustern des Amylopektin eingestreut zu sein (Abb. 3). Ihre Ausrich-

tung und mögliche physikalische Wechselwirkungen mit den verzweigten Bereichen des Amylopektin stören die Ausrichtungen des Moleküls, wodurch es zu einer Verstärkung des amorphen Charakters an diesen Stellen kommt (Jane et al. 1992, Kasemsuwan und Jane 1994, Jenkins und Donald 1995). In den kristallinen Regionen befinden sich die als Doppelhelix vorliegenden A-Stränge des Amylopektin-Moleküls (Robin et al. 1974, Pérez et al. 2009).

Betrachtet man Stärkekörner mit dem Polarisationsmikroskop, zeigt sich bei den meisten Stärken ein Polarisationskreuz (Malteserkreuz). Dieser Effekt basiert auf richtungsabhängigen optischen Eigenschaften und steht im Kontext mit der Kristallinität und der molekularen Ordnung der Stärkekörner (Tegge 2004, Vallons et al. 2014). Chen et al. (2011) stellten bei Aufnahmen von Maisstärke mit verschiedenen Amylosekonzentrationen fest, dass das Polarisationskreuz bei Stärken mit einem hohen Anteil an Amylose undeutlicher zutage tritt, und gehen davon aus, dass die Amylose-Moleküle durch ihre amorphe Verteilung die Lichtbrechung beeinflussen.

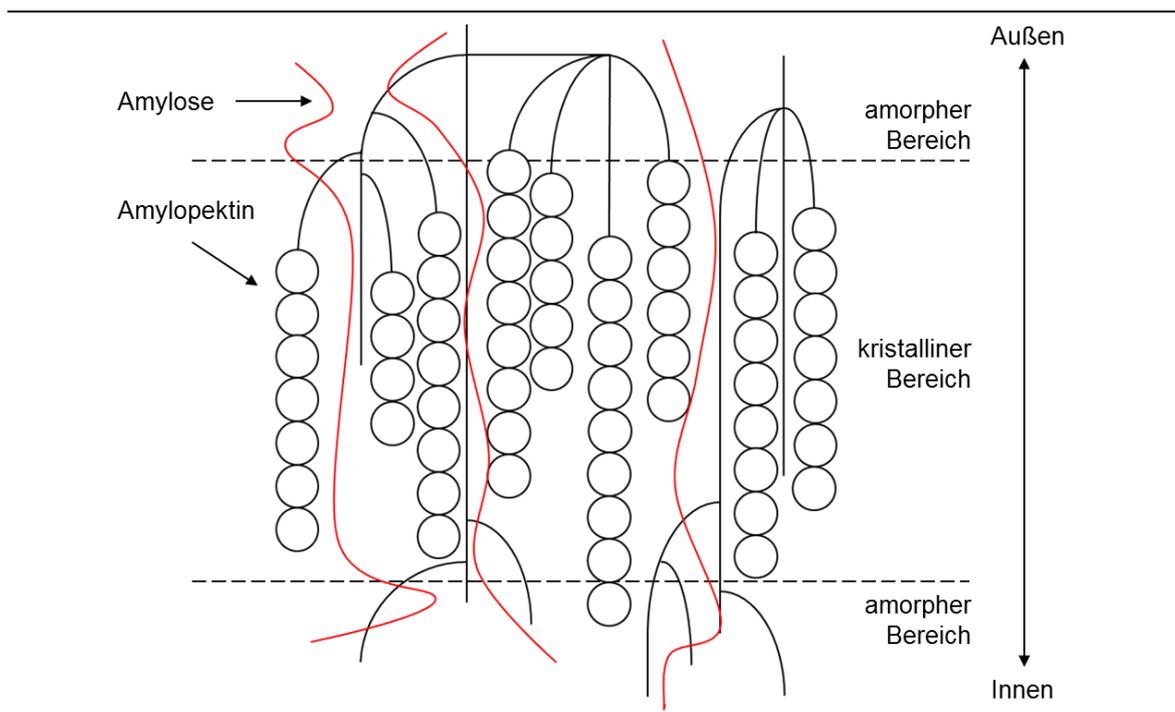


Abbildung 3: Schematische Darstellung amorpher und kristalliner Bereiche innerhalb eines Stärkekorns nach Jenkins und Donald (1995)

Auf der Grundlage der Untersuchungen von Wu und Sarko (1978a, b) kann das kristalline Muster von Stärke, basierend auf ihrem Polymorphismus in A- und B-Form² (Abb. 4), weiter differenziert werden. Bei der A-Form liegen sechs Amylose-Doppelhelices kreisförmig um eine weitere Amylose-Doppelhelix angeordnet vor. Die

² Stärke lässt sich auf Grund ihres Polymorphismus in A- und B-Form unterscheiden. Diese Bezeichnung hängt nicht mit den im Cluster-Modell verwendeten Bezeichnungen zusammen.

B-Form zeichnet sich durch eine offenere Packung aus, bei der anstelle der inneren Doppelhelix Wassermoleküle vorliegen (Wu und Sarko 1978a, b, Ratnayake und Jackson 2008, Vallons et al. 2014).

Die kristalline Anordnung der Amylose-Moleküle in A- und B-Formen führt dazu, dass sich native Stärken anhand ihrer Röntgenbeugungsspektren unterscheiden lassen. A-Spektren zeigen sich vorwiegend bei Getreidestärken (A-Typ). Der B-Typ³ ist charakteristisch für Stärken aus Kartoffeln. Des Weiteren liegt zum Beispiel bei Tapioka- und Bohnenstärken ein C-Typ vor, bei der es sich um eine Mischung der kristallinen A- und B-Formen handelt. Ein vom A-, B- und C-Typ abweichendes Spektrum (V-Typ) wurde bei Quellung oder Verkleisterung von Stärken festgestellt (Tegge 2004, Belitz et al. 2008, Ratnayake und Jackson 2008, Vallons et al. 2014).

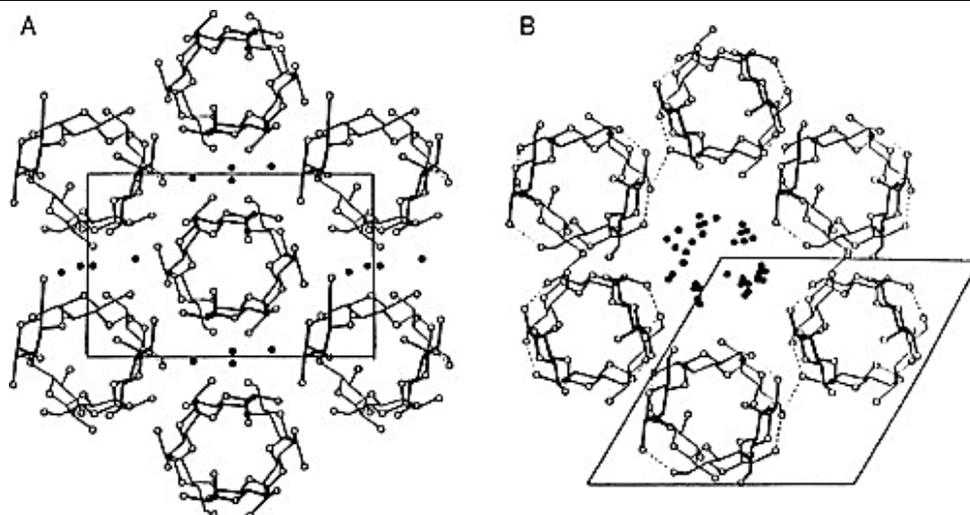


Abbildung 4: Darstellung der Helixanordnung in A- und B- Formen der kristallinen Fraktionen von Stärke (Wu und Sarko 1978a, b)

Größe und Gestalt der Stärkekörner variieren je nach Rohstoff und eignen sich zur übermolekularen Unterscheidung von Stärken. Stärkekörner können Durchmesser von 1 bis 100 μm erreichen. In manchen Stärken (z.B. Hafer, Weizen und Gerste) lassen sich Stärkekörner zusätzlich in große und kleine Körner differenzieren. Große Stärkekörner aus Weizen werden in der Literatur als diskus- bzw. linsenförmig mit einem Durchmesser von ca. 30 μm beschrieben, kleine Körner hingegen als perfekte Kugeln mit einem Durchmesser von 2 bis 3 μm (Buléon et al. 1998, Tegge 2004, Pérez und Bertoft 2010).

³ Die Typen-Bezeichnung der Stärke beruht auf ihren Röntgenbeugungsspektren und damit auf der Helixanordnung (A- und B-Form).

1.2.1.5 Weizenkorn

Bei Weizen (*Triticum aestivum*) handelt es sich um eine einjährige krautige Pflanze. Stärke als Hauptkohlenhydrat des Weizens ist nur im Endosperm (Mehlkörper) des Weizenkorns (Abb. 5) zu finden (Belitz et al. 2008). Die Stärkekörner liegen hier in Zellen eingebettet in einer Matrix aus Proteinen (Gluten) vor (Alexandrov und Alexandrova 1935, Posner 2000).

Das Endosperm kann ca. 83% der Trockensubstanz (TS) eines Weizenkorns ausmachen und beinhaltet in Abhängigkeit der untersuchten Weizensorte bis zu 78 mg Glucose, 1 mg Xylose und 0,8 mg Arabinose je 100 mg Gewebe (Barron et al. 2007).

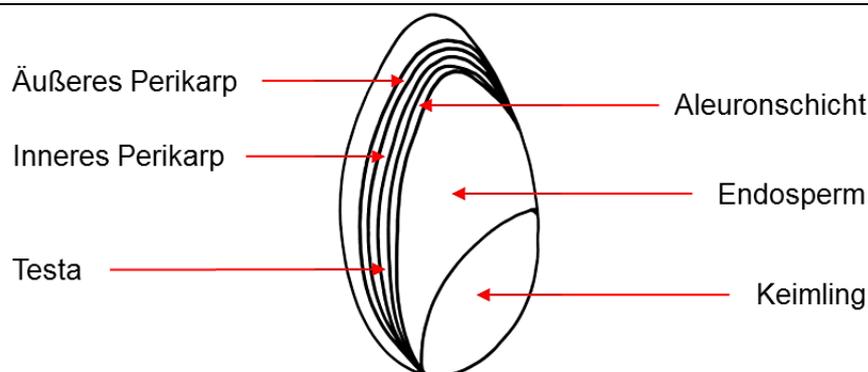


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Weizenkorns

Ein Weizenkorn setzt sich, neben dem Endosperm (Mehlkörper) aus einem Keimling (ca. 3% TS) und verschiedenen, alles umschließenden Schalen zusammen. Diese Schalen können 14% der Trockensubstanz eines Korns ausmachen und werden in Aleuronschicht, hyaline Schicht, Testa (Samenschale) und dem inneren und äußeren Perikarp unterschieden (Fincher und Stone 1986, Pomeranz 1988, Posner 2000, Barron et al. 2007).

1.2.2 Isolierung von Stärke

Als Grundlage für die Stärkeherstellung aus Weizen wird das Korn in der Regel trocken zu Mehl vermahlen und von Bestandteilen des Keimlings und der Schale (Kleie) befreit. In der Regel besteht Weizenmehl nicht nur aus Stärke, da sich zum Beispiel Teile der Aleuronschicht, die sich direkt an den Mehlkörper anschließt, nur schwer abtrennen lassen (Tegge 2004). Nachfolgend wird als konkretes Beispiel zur Weizenstärkeherstellung der Prozess der am Forschungsvorhaben beteiligten Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) aufgezeigt.

Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH

Die Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) verwenden als Rohstoff eine Mischung aus 40% Mehl, das in einer klassischen Walzenmühle hergestellt wird, und 60% Mehl, bei dessen Herstellung eine Prallmühle (Ultra-Rotor, Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH, Hamm/ Deutschland) zum Einsatz kommt (Roick 2009). In der Prallmühle hergestelltes Weizenmehl hat eine sehr homogene Partikelgrößenverteilung, was eine Trennung der verschiedenen Kornbestandteile erschwert. Verglichen mit dem Mehl aus einer Walzenmühle enthält es daher einen größeren Anteil an Schalen- und Keimlings-Bestandteilen (Roick 2009).

Nach dem Stand der Technik wird Weizenmehl heute vor allem durch zentrifugale Trennung in Stärke, Protein (Gluten) und eine dritte Phase getrennt. Bei der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH wird zunächst aus Weizenmehl (Stärkemehl) und Wasser (Kreislaufwasser, 2 – 4% TS) im Verhältnis 1:1 ein Teig erzeugt. Für die Trennung von Gluten und Stärke reift dieser Teig für ca. 10 bis 15 min bei 40 bis 45°C und durchläuft im Anschluss daran als verdünnte Dispersion (ca. 28 – 30% TS) das Auswasch- und Trennsystem (Abb. 6) (Roick 2009).

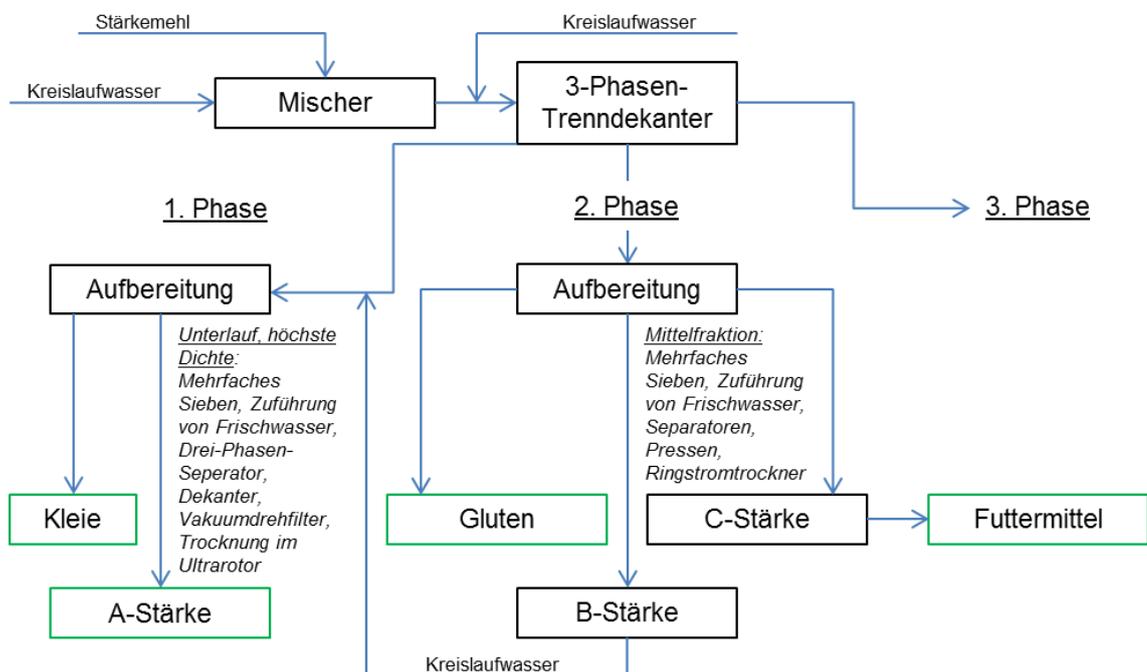


Abbildung 6: Vereinfachtes Schema der Stärkeherstellung der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) (nach Roick (2009))

Mit einem Drei-Phasen-Dekanter wird hierbei die Teigdispersion in verschiedene Fraktionen getrennt, welche anhand ihrer Inhaltsstoffe unterschieden werden können. Die

erste Phase beinhaltet vor allem A-Stärke⁴ und Kleie. Bei der A-Stärke handelt es sich um das in den Verkauf gehende Stärke-Produkt; die Kleie wird als Futtermittel verkauft. Die zweite Phase kann in Gluten, B-Stärke und C-Stärke getrennt werden. Das Gluten wird getrocknet, und die C-Stärke, die hauptsächlich unlösliche Hemicellulosen, Lipide und Proteine enthält, kommt als flüssiges oder getrocknetes Futtermittel in den Verkauf. Der separierte Prozessstrom der B-Stärke wird dem der A-Stärke zugeführt (Roick 2009). Die dritte Phase des Trenndekanters (Oberlauf) dient als Ausgangsstoff für die in dieser Arbeit untersuchten Arabinoxylane und wird in Kapitel 1.4.1.2 detailliert beschrieben.

1.2.3 Eigenschaften von Stärke

Native Stärke hat ein hohes Wasserbindungsvermögen und eine gute Quellbarkeit, die in kaltem Wasser jedoch nur bis zu einem sehr geringen Grad eintritt. Werden Stärkesuspensionen über ihre Verkleisterungstemperatur erhitzt, quellen die Stärkekörner, was mit irreversiblen Veränderungen der Kornstruktur einhergeht (Tegge 2004, Belitz et al. 2008, Ratnayake und Jackson 2008, Fink et al. 2009).

Da die Verkleisterung von Stärke seit Jahren ein Untersuchungsschwerpunkt ist gibt es verschiedene Theorien über diesen Vorgang. Dazu gehören unter anderem die halbkooperative Betrachtungsweise von Marchant und Blanshard (1978) und die Wasser-
verfügbarkeitstheorie von Donovan (1979). Bislang konnte noch keine Theorie eindeutig bewiesen werden (Ratnayake und Jackson 2008). Es wird aber allgemein davon ausgegangen, dass beim Erhitzen von Stärkesuspensionen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stärkemolekülen in den amorphen Bereichen ihre Stabilität verlieren und Wasser leichter in das Stärkekorn diffundieren kann (Marchant und Blanshard 1978, Tegge 2004). Dadurch lösen sich die dort vorliegenden Amylose-Moleküle aus dem Korn (Hermansson und Svegmärk 1996, Vallons et al. 2014). Zusätzlich kommt es zum Verlust des Polarisationskreuzes, was dafür spricht, dass die kristalline Ordnung der Stärkekörner verloren geht (Marchant und Blanshard 1978, Svensson und Eliasson 1995, Chen et al. 2011). Waigh et al. (2000) nehmen an, dass es bei der A-Typ-Stärke⁵ zu einem partiellen Abstreifen der Doppelhelices von den Amylopektinclustern und bei der B-Typ-Stärke zu einem smektisch-nematischen Übergang der kristallinen Amylopektinstruktur kommt. Gleichzeitig wickeln sich die Doppelhelices bei beiden Stärke-Typen ab und liegen anschließend nebeneinander (Waigh et

⁴ Die hier verwendeten Bezeichnungen A-, B- und C-Stärken stehen in keinem Zusammenhang mit den vorangegangenen; hier handelt es sich vielmehr um eine prozessbezogene Qualitäts-Bezeichnung.

⁵ Die Typen-Bezeichnung der Stärke beruht auf ihren Röntgenbeugungsspektren und damit auf der Helixanordnung (A- und B-Form).

al. 2000). Die entstandenen amorphen Strukturen des Amylopektins liegen gequollen in der Lösung vor (Chen et al. 2011, Vallons et al. 2014).

Die Verkleisterung von Stärke führt zu einem Viskositätsanstieg der Suspension, der mit dem Freiwerden von Amylose beginnt (French 1973, Hermansson und Svegmärk 1996, Vallons et al. 2014). Die Viskosität ist eine wichtige anwendungstechnische Eigenschaft von Stärke, welche die Prozesstechnik aber auch vor Herausforderungen stellen kann. Die verkleisterte Stärke verhält sich nicht wie eine Newtonsche Flüssigkeit, sondern strukturviskos. Dabei zeigt die Viskosität der Stärkesuspension eine Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit und der Dauer der Scherbeanspruchung (Tegge 2004, Fink et al. 2009). Zudem bildet Stärke während des Abkühlens Gele aus. Dabei entsteht zwischen den gelösten Amylose-Molekülen ein Helices-Netzwerk, welches durch die gelatinierten Amylopektin-Moleküle zusätzlich stabilisiert wird (Miles et al. 1985, Vallons et al. 2014).

Bei Stärkegelen kommt es nach einer gewissen Lagerdauer zur Retrogradation (Rückordnung), was besonders für die industrielle Nutzung problematisch sein kann und die Lagerfähigkeit von Stärkegelen einschränkt. Retrogradation geht unter anderem mit Synärese und Veränderung von Viskosität und Opazität einher (Hermansson und Svegmärk 1996, Tegge 2004). Die Retrogradation wird als langsame Zwei-Phasen-Rekristallisation beschrieben, bei der zuerst die Amylose-Matrix und dann das Amylopektin kristallisieren. Hierbei kommt es zur Ausbildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, was eine Verringerung des Wasserbindevermögens des Stärkegels bewirkt (Kim und D'Appolonia 1977b, Miles et al. 1985, Silverio et al. 1996, Tegge 2004, Vallons et al. 2014).

1.2.3.1 Modifizierte Stärke

Um die Eigenschaften von Stärke an ihre Anwendungsgebiete anzupassen, können physikalische, chemische, enzymatische oder genetische Modifizierungen durchgeführt werden (Fink et al. 2009, Kaur et al. 2012). Genetische und biotechnologische Modifikationen von Stärke können sich auf Variationen des Amylose/Amylopektin-Verhältnisses, auf Veränderungen der Amylopektinstruktur, auf die Menge von enthaltenen Begleitstoffen oder die Größe und Anzahl der Stärkekörner beziehen (Kaur et al. 2012). Ein hoher Amylosegehalt kann beispielsweise einen Anstieg der Verkleisterungstemperatur bewirken (Fredriksson et al. 1997). Schwall et al. (2000) kamen zu dem Schluss, dass ein Amylosegehalt von über 55% die Quellung der Stärkekörner vollständig verhindert. Wachsstärken mit einem hohen Amylopektingehalt neigen kaum

oder gar nicht zur Retrogradation und können Alterungsprozesse in Gebäck hinauszögern (Hermansson und Svegmark 1996, Šárka und Dvořáček 2017).

Zur chemischen Modifizierung von Stärke können unter anderem Oxidations-, Veresterungs-, Vernetzungs-, Veretherungs- und Kationisierungsreaktionen vorgenommen werden (Kaur et al. 2012). Oxidationsreaktionen an Stärke lassen sich mit Natriumhypochlorid oder Wasserstoffperoxid durchführen. Dabei entstehen Carbonylgruppen in Stärkemolekülen und es kommt zur Spaltung glycosidischer Bindungen. Oxidierte Stärken zeichnen sich durch eine Viskositätsreduktion und eine verringerte Retrogradations-Neigung aus (Maningat et al. 2009, Glittenberg 2012).

Vernetzungsreaktionen werden üblicherweise an ungelöster Stärke (unterhalb der Verkleisterungstemperatur) vorgenommen; hierbei können Aldehyde (z.B. Formaldehyd), Säurehalogenide (z.B. Phosphoroxidtrichlorid) oder Epoxy-Verbindungen (z.B. Epichlorhydrin) verwendet werden. Bei dieser Reaktion werden zwei Hydroxylgruppen eines oder verschiedener Makromoleküle der Stärke durch polyfunktionelle Reagenzien miteinander verknüpft. Durch diese inter- und intramolekularen Verbindungen entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, welches eine verminderte Quellung und eine erhöhte Stabilität gegenüber Scherung und Wärme zeigt und kaum zur Retrogradation neigt (Tegge 2004, Fink et al. 2009).

Veresterung von Stärke kann zum Beispiel mit Mineralsäuren wie Phosphorsäure und Salpetersäure, aber auch mit den Anhydriden organischer Säuren wie Essigsäureanhydrid durchgeführt werden. Dem entsprechend wird bei Estern zwischen organischen Stärkeestern differenziert (Tegge 2004, Fink et al. 2009). Ester bilden sich unter Wasserabspaltung; dabei erfolgt die Verknüpfung zwischen Hydroxylgruppen der D-Glucopyranose-Einheiten des Stärke-Moleküls und der Säuregruppe eines Moleküls. Die Stärkeacetate gehören zu den bedeutendsten Stärkeestern und werden als Filmbildner in der Papier- und Textilindustrie verwendet (Tegge 2004, Fink et al. 2009, Lechner et al. 2014)

Durch Veretherung können neutrale, kationische, anionische oder hydrophobe Bestandteile in das Stärke-Molekül eingeführt werden (Tegge 2004, Fink et al. 2009). Die populärste Veretherungs-Methode ist die Carboxymethylierung. Dabei wird ein mit wässriger NaOH aktivierter Stärkekomplex in einem Lösungsmittelgemisch (meistens Alkohol) durch Umsetzung mit Monochloressigsäure oder ihrem Natriumsalz über die Williamson-Ethersynthese umgesetzt (Heinze et al. 2004b, Li 2014, Masina et al. 2017). Als Reagenzien für die Kationisierung von Stärke werden häufig 2,3-Epoxypropyltrimethylammonium-Chlorid oder 3-Chlor-2-Hydroxypropyltrimethyl-

ammonium-Chlorid verwendet; sie ermöglichen das Einfügen von quartären Ammoniumgruppen in das Stärkemolekül (Fink et al. 2009). Der Substitutionsgrad (DS) für den Einsatz in der Papierherstellung liegt üblicherweise bei 0,01-0,05, dieses entspricht 1 bis 5 kationischen Gruppen pro 100 α -D-Glucopyranose-Einheiten (Holik 2006). Je nach Anwendungsgebiet und Anforderung ist auch der Einsatz von kationischen Stärken mit einem $DS \geq 0,04$ möglich (Esan et al. 1996, Radosta et al. 2004, Bratskaya et al. 2006, Fink et al. 2009, Prado und Matulewicz 2014).

Kationisierungsprozesse von Stärke können in Extrusions-, halbtrockene und nasse Verfahren differenziert werden (Radosta et al. 2004, Prado und Matulewicz 2014). Bei der Reaktion im Extruder wird das Reagenz in die trockene Stärke gegeben und durch die Temperaturwirkung im Extruder umgesetzt. Im halbtrockenen Kationisierungsverfahren wird das Reagenz auf das Substrat gesprüht, vermischt und anschließend während der Trocknung zur Reaktion gebracht. Nass-Verfahren werden in heterogene Verfahren mit Stärkesuspensionen (Slurry-Verfahren) und homogene Verfahren mit verkleisterten Stärke-Pasten unterschieden, bei denen die Reagenzien unter alkalischen Bedingungen zum Einsatz kommen (Radosta et al. 2004, Fink et al. 2009, Prado und Matulewicz 2014). Untersuchungen von Radosta et al. (2004) zeigten, dass es beim Extrusions- und homogenen Nass-Verfahren während einer Kationisierung nativer Stärke mit 2,3-Epoxypropyltrimethylammonium-Chlorid zu einer vollständig Zerstörung der Kornstruktur kommt. Dagegen wurden bei der halbtrockenen Kationisierung leichte Schäden und beim heterogenen Nass-Verfahren keine Schäden an den Stärkekörnern festgestellt (Radosta et al. 2004). Im heterogenen Nass-Verfahren kationisierte Stärkekörner sind für die Verwendung in der Papierindustrie vorteilhaft, da hier die Ladungen gleichmäßig verteilt im Korn vorliegen und sich die Wirksamkeit somit erst im gelatinisierten Zustand ganz entfaltet (Vihervaara et al. 1990, Tegge 2004, Sableviciene et al. 2005, Klimaviciute et al. 2007, Prado und Matulewicz 2014).

Eine enzymatische Umsetzung von Stärke verfolgt das Ziel, die Stärke bis zu einem gewissen Grad abzubauen oder vollständig (Sirup) zu verzuckern (Fink et al. 2009, Kaur et al. 2012). Abhängig von dem zur Hydrolyse verwendeten Enzym kann die Stärke auf unterschiedliche Weise abgebaut werden. α -Amylasen fungieren als Endoenzym und spalten innerhalb der Amylose-Helix α -(1 \rightarrow 4)-Bindungen, die um eine Helix-Windung voneinander entfernt sind. Die so freigesetzten Oligosaccharide bestehen aus 6 bis 7 Glucose-Einheiten. Die Spaltung des Amylopektins durch α -Amylasen erfolgt wahllos, da diese α -(1 \rightarrow 4)-Bindungen in der Nähe einer α -(1 \rightarrow 6)-Verzweigungsstelle nicht hydrolysieren können (Belitz et al. 2008, Christen et al. 2015). Glucoamylasen (Exo-1,4- α -D-Glucosidasen) hingegen beginnen vom nicht reduzierenden

den Ende der Stärkepolysaccharide aus, α -(1→4)- und α -(1→6)-Bindungen zu spalten (Tegge 2004, Belitz et al. 2008, Fink et al. 2009). Enzymatisch modifizierte Stärken, die eine niedrigere Viskosität und keine oder wenig Retrogradationsneigung aufweisen, sind damit interessant für die Lebensmittel-, Kosmetik-, Reinigungsmittel-, Klebstoff- und Papierindustrie (Radosta und Kießler 2008, Kaur et al. 2012).

Die thermochemische Umsetzung von Stärke dient, ähnlich wie die enzymatische Umsetzung, der Spaltung des Stärke-Moleküls in kleinere Fragmente. Wasserstoffperoxid und Kaliumperoxodisulfat wirken bei diesem Verfahren unter erhöhten Temperaturen als Oxidationsmittel. Die durch die Chemikalien bewirkte Korrosion, der Einsatz von umweltschädlichen Kupfer²⁺-Ionen als Katalysator, die erhöhten Kosten der für den Prozess benötigten Mengen an Kaliumperoxodisulfat oder Ammoniumperoxodisulfat und die besseren Eigenschaften von enzymatisch abgebauten Stärken führen jedoch dazu, dass die Anwendung dieses Verfahrens rückläufig ist (Glittenberg 2012).

Für die Verwendung von nativer und modifizierter Stärke in der Papierindustrie ist eine thermische Umsetzung notwendig, bei der es durch die Verkleisterung und Depolymerisation der Stärke zu einer Reduzierung und Stabilisierung der Viskosität kommt (Holik 2006). Zur Aufbereitung kommen ein diskontinuierliches oder ein kontinuierliches Kochverfahren in Frage. Beim diskontinuierlichen Kochen wird die Stärke-Wasser-Mischung ungefähr 30 min lang bei 96°C gerührt. Es eignet sich für Kartoffel- oder Tapiokastärke und Anwender mit einem Stärkebedarf von < 1.000 Tonnen/Jahr. Für das kontinuierliche Verfahren wird ein Jet-Kocher verwendet, in dem 120-140°C heißer Dampf zugeführt wird, welcher sofort mit der Stärkesuspension interagiert. Die kurze Verweilzeit von 120 – 140 s macht dieses Verfahren attraktiv für Verbraucher mit einem hohen Stärkeumsatz. Beiden Verfahren kann eine enzymatische Hydrolyse (siehe oben) vorangestellt sein (Holik 2006, Glittenberg 2012, Brenner et al. 2016, Radosta et al. 2016).

1.3 Papier

Stärke kann bei der Papierherstellung in verschiedenen Bereichen eingesetzt werden; dazu gehören der Einsatz in der Masse, in der Leimpresse und im Strich (Tegge 2004, Holik 2006). Um diese Bereiche und die Gründe für den Einsatz von Stärke besser zu verstehen, wird nachfolgend auf die allgemeinen Grundlagen der Papiererzeugung und spezieller auf die Erzeugung von Wellpappenrohpaperen eingegangen. Weiterführende Informationen lassen sich in der einschlägigen Literatur wie Ek et al. (2009 a-c) oder Blechschmidt (2013) finden.

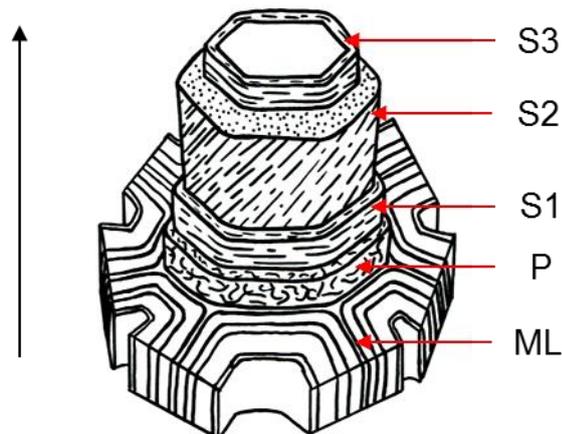


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Zellwandstruktur einer Holzzelle nach Côté (1967) (Schwarz 2014)

Bei der Herstellung von Papier handelt es sich in erster Linie um das Entwässern einer Suspension aus einzeln vorliegenden Fasern über einem Sieb zu einer Papierbahn, welche anschließend verdichtet und getrocknet wird (Holik 2006, Ek et al. 2009b). Als Ausgangsmaterial für die verwendeten Fasern eignen sich Nadel- oder Laubhölzer; sie stellen als Primärfasern und als Sekundärfasern in Altpapier die wichtigsten Ressourcen für die Papierindustrie dar. Holzzellen sind in der Regel aus der Primärwand (P) und den Sekundärwänden (S1, S2, S3) aufgebaut (Abb. 7) und werden im nativen Zustand durch die Mittellamelle (ML) zu einem Verbund zusammengehalten. Die drei Hauptbestandteile von Holzzellen sind Cellulose, Lignin und Hemicellulosen (Nultsch 2001, Ek et al. 2009a).

Cellulose ist ein lineares, unverzweigtes Molekül, welches ähnlich wie Stärke aus D-Glucopyranose-Einheiten aufgebaut ist; die einzelnen Glucose-Einheiten sind jedoch, im Gegensatz zur Stärke, über β -(1 \rightarrow 4)-Bindungen miteinander verknüpft (Hon 1994, Mortimer und Müller 2003). In der Zellwand liegt Cellulose in Form von Bündeln vor. Die kleinste Einheit bildet ein Zusammenschluss von Cellulose-Molekülen zu Elementarfibrillen (oder Micelarsträngen), welche sich wiederum zu Mikrofibrillen und Makro-

fibrillen zusammenschließen. Cellulose ist für die Stabilität (Zugfestigkeit) der Zellwände verantwortlich und bildet das Gerüst der Pflanzenzelle. Hemicellulosen sind um die Cellulose herum angeordnet, und Lignin bildet die Matrix, in der die Cellulose und Hemicellulosen eingebettet vorliegen (Fengel und Wegener 1983, Nultsch 2001, Ek et al. 2009a).

Kriterien bei der Auswahl des Rohstoffes für die Papierherstellung sind unter anderem die Homogenität und Länge der Faserzellen und der Extraktstoffgehalt des Holzes. Bei den Extraktstoffen (akzessorischen Inhaltsstoffen) handelt es sich um nieder- und hochmolekulare organische Bestandteile von Holz. Bestandteile wie Terpene, Fette, Wachse und Phenole lassen sich durch organische Lösungsmittel lösen, Tannine hingegen lassen sich durch heißes Wasser aus dem Holz isolieren. Bäume der gemäßigten Zone enthalten 2 bis 5% akzessorische Inhaltsstoffe, der Gehalt kann jedoch je nach Baumarten, Jahreszeit und geographischer Lage des Wachstumsgebietes variieren. In Laubhölzern, Bereichen mit Reaktionsholz und in den Wurzeln von Bäumen kann der Anteil akzessorischer Bestandteile bis zu 20% des Trockengewichtes betragen (Hillis 1987, Koch 2006).

Nadelholz beinhaltet Terpene wie z.B. 2-Methyl-Butadiene und Phenol-Derivate wie z.B. Vanillin und Syringin, zudem können 0,3 bis 0,4% Fett und 0,08 bis 0,09% Wachs im Nadelholz vorliegen. Fette und Wachse werden dabei in Ester höherer Carbonsäuren mit Glycerin (Fette) und Ester von Carbonsäure mit höheren Alkoholen (Wachse) unterschieden. In Laubholz kommen vor allem Tannine (Gerbstoffe) vor (Koch 2006). Nadelholz hat in der Regel längere Faserzellen (Tracheiden und Parenchymzellen) als Laubholz und eignet sich daher für feste Papiere und Pappen. Laubholz mit seinen kürzeren Faserzellen (Tracheen, Fasern, Tracheiden und Parenchymzellen) zeigt gute Formationseigenschaften und kommt bei feinen Papieren zum Einsatz (Fengel 1983, Nultsch 2001, Koch 2006).

1.3.1 Primärfasern

Fasern können mechanisch oder chemisch aus dem Holzverbund gelöst werden, dabei ist die Art der Isolierung von dem verwendeten Ausgangsmaterial und den späteren Einsatzbereichen der Faserstoffe abhängig (Ek et al. 2009b). Mechanisch erzeugte Faserstoffe (Holzstoffe) zeichnen sich durch steife und mehr oder weniger intakte Fasern aus; sie enthalten einen großen Anteil an Feinstoff und erzielen je nach dem verwendeten Verfahren Ausbeuten von 90 bis zu 98%. Holz wird dabei in Form von ganzen Stämmen mittels Steinschliff oder als Hackschnitzel im Refiner zerfasert und beinhaltet neben Cellulose und Hemicellulosen auch Lignin (Holik 2006, Ek et al. 2009b).

Einer mechanischen Zerkleinerung von Holz im Refiner kann eine thermische oder chemisch-thermische Behandlung vorangestellt sein, welche zum Ziel hat, die Festigkeit des in der Mittellamelle enthaltenen Lignins herabzusetzen. Dies ermöglicht, die Fasern mit weniger Energieeinsatz und ohne größere Schäden zu isolieren. Im Refiner erzeugter Holzstoff kann daher in „Thermo-Mechanical Pulp“ (TMP), bei dem die Hackschnitzel vor der Zerkleinerung bei Temperaturen zwischen 110-130°C gedämpft werden, und „Chemi-Thermo-Mechanical Pulp“ (CTMP), bei dem der Dampfbehandlung eine Behandlung mit Natriumsulfit-Lösung vorangestellt ist, unterschieden werden. Zu den möglichen Einsatzbereichen von mechanisch erzeugtem Faserstoff gehören unter anderem Zeitungspapiere und Verpackungsmaterialien (Holik 2006, Ek et al. 2009b).

Ziel des chemischen Holzaufschlusses ist es, das Lignin aus der Zellwandmatrix zu lösen; daher weisen die erzeugten Zellstoffe flexiblere Fasern und einen geringeren Ligningehalt als Holzstoffe aus mechanischen Isolierungsverfahren auf. Einsatzbereiche von Zellstoffen sind unter anderem hochwertige Druckerzeugnisse und Papiere mit hohen Festigkeitsansprüchen. Die Herstellung von Zellstoffen kann als Kochvorgang beschrieben werden, bei dem unter erhöhtem Druck und unter Zugabe von delignifizierenden Chemikalien der Zellverbund des Holzes getrennt wird. Die eingesetzten Chemikalien bewirken eine Degradation bzw. Modifikation der Lignin-Moleküle und halten durch eingeführte funktionelle Gruppen die fragmentierten Moleküle in Lösung, damit eine Diffusion des Lignins aus den Zellwänden möglich ist (Holik 2006, Ek et al. 2009b).

Weltweit haben sich das Sulfat- und das Sulfitverfahren für den chemischen Aufschluss von Holz durchgesetzt. Im Sulfatverfahren (Kraft-Aufschluss) werden Natriumhydroxid (NaOH) und Natriumsulfid (Na_2S) als Aufschlusschemikalien eingesetzt. Das Sulfatverfahren eignet sich auch für extraktstoffreiche Hölzer wie Kiefer und ist das weltweit dominierende Aufschlussverfahren. Im Gegensatz dazu ist das Sulfitverfahren für Holzarten mit hohem Extraktstoff-Gehalt nicht geeignet. Bei diesem Verfahren dienen Schwefelige Säure (H_2SO_3) und Bisulfit-Ionen (HSO_3^-), die durch Calcium-, Natrium-, Magnesium- oder Ammonium-Gegenionen eingebracht werden können, als Aufschlusschemikalien (Holik 2006, Ek et al. 2009b, Blechschmidt 2013). Die durch Sulfit- oder Sulfatverfahren hergestellten Zellstoffe zeichnen sich durch unterschiedliche Festigkeitseigenschaften und Einsatzbereiche aus. So hat Papier aus Sulfitzellstoff im Vergleich zu Papier aus Sulfatzellstoff niedrigere Festigkeiten (Young 1994, Sixta 2006).

Bei einem chemischen Aufschluss von Holz betragen die Ausbeuten ca. 50%, da die Wirkung der Aufschlusschemikalien sich nicht selektiv auf das Lignin beschränkt. Ge-

mäß Verfahrensbedingungen wie Kochdauer und pH-Bereich des Holzaufschlusses werden auch Hemicellulosen und Cellulose abgebaut. Die Herstellungsbedingungen müssen daher einen Kompromiss zwischen dem Anteil an entferntem Lignin und den abgebauten Polysacchariden darstellen. In der Regel verbleiben daher ca. 2 - 5% Restlignin in den Zellstoffen (Ek et al. 2009b, Blechschmidt 2013).

1.3.2 Altpapier

Heutzutage hat Altpapier einen hohen Anteil an der Papierherstellung und ist vor den Primärfaserstoffen der wichtigste Rohstoff der Papierindustrie (Ek et al. 2009a). Recycelter Faserstoff erreicht allerdings selten die gleichen Festigkeitseigenschaften wie Primärfaserstoff. Gründe für die unterschiedlichen Festigkeiten von Faserstoffen aus frischem und aus recyceltem Material sind Faktoren wie Faserkürzung, Verhornung von Fasern und Verunreinigungen. Diese Effekte hängen stark von der verwendeten Altpapierqualität ab (Ek et al. 2009b). Altpapier ist in der Regel eine heterogene Mischung aus verschiedenen Papierprodukten, welche bedruckt, beklebt, zusammengeheftet oder auf andere Weise mit Fremdstoffen kontaminiert sein können. Um möglichst hochwertiges Fasermaterial zu erhalten, ist der Verwendung von Altpapier meistens eine Sortierung in verschiedene Qualitäten vorangestellt (Holik 2006, Ek et al. 2009b).

Störstoffe werden zu einem Großteil anhand ihrer physikalischen Eigenschaften wie Größe und Dichte vom aufgelösten Altpapiermaterial separiert. Zudem wird versucht, mittels Flotation unter Zugabe von Tensiden Druckfarben von den Fasern zu entfernen (Ek et al. 2009b). Abhängig von dem späteren Einsatzbereich des recycelten Materials ist auch eine Fragmentierung und gleichmäßige Verteilung der enthaltenen Verunreinigungen im Produkt (Verpackungsmaterial) denkbar. In jedem Fall haben der Grad und die Art an Verunreinigungen Auswirkungen auf Papiereigenschaften wie Festigkeiten, Formation und Oberflächeneigenschaften und können zusätzlich zu Problemen bei der Produktion führen (Holik 2006, Ek et al. 2009b).

1.3.3 Bleiche

In Abhängigkeit von den verwendeten Rohstoffen und den Herstellungsverfahren enthalten Zellstoffe bestimmte Anteile an Lignin. Der Ligningehalt von Holzstoff und Altpapier begünstigt Faktoren der Papieralterung wie Vergilben und Versprödung (Ek et al. 2009b). In Holzstoffen sind alle Holzbestandteile enthalten; daher handelt es sich hierbei um den Faserstoff mit dem größten Lignin-Gehalt (Kapitel 1.3.1). Dementsprechend kommt bei der Bleiche von Holzstoff nur eine Lignin-erhaltende Bleiche in Frage, bei der es zu keinen nennenswerten Substanzverlusten kommen soll. Ungebleichter

Holzstoff aus frischem Fichtenholz kann einen Weißgrad von 60 – 63% ISO erreichen. Höhere Weißgrade sind bei der Anwendung einer reduktiven neutralen Natriumdithionit-Bleiche (ca. 70% ISO) oder einer oxidativen alkalischen Wasserstoffperoxid-Bleiche (ca. 80% ISO) möglich. Da in Produkten aus gebleichtem Holzstoff das Lignin noch enthalten ist, kann es durch Einwirkung von Hitze oder Licht zu einer Gelbfärbung des Papiers kommen (Ek et al. 2009b).

Auch Zellstoffe enthalten noch geringe Mengen Lignin (Kapitel 1.3.1) und werden daher in der Regel im Anschluss an den Aufschluss einer delignifizierenden Bleiche unterzogen. Als erste Bleich-Sequenz beim dominierenden Kraftverfahren wird eine Sauerstoffstufe eingesetzt, mit der sich 50 bis 60% des Restlignis entfernen lassen. Im Anschluss können weitere Bleichstufen mit Chemikalien wie Chlordioxid, Ozon, Wasserstoffperoxid oder Peroxyessigsäure durchgeführt werden (Holik 2006, Ek et al. 2009b, Blechschmidt 2013).

Die Bleiche von Altpapier im Recyclingprozess ist abhängig vom verwendeten Rohstoff und der späteren Verwendung. Altpapier-Qualität für Zeitungspapiere und Hygieneprodukte bestehen zumeist aus einer Mischung von Zell- und Holzstoffen die den Recyclingprozess bereits ein oder mehrmals durchlaufen haben. Aus diesem Grund kommt hier eine Lignin-erhaltende oxidative Wasserstoffperoxid-Bleiche zum Einsatz. Für höhere Weißgrade kann anschließend eine reduktive Bleiche mit Natriumdithionit oder Formamidinsulfinsäure (Aminoiminomethansulfinsäure) durchgeführt werden (Ek et al. 2009b).

1.3.4 Wellpappe

Wellpappen bestehen allgemein aus einer zur Welle geformten mittleren Lage, auf die Decklagen (Liner) geklebt werden. Für die Herstellung der einzelnen Lagen kann frisches Fasermaterial aber auch Altpapier zum Einsatz kommen; in Deutschland und Europa ist die Hauptrohstoffquelle für Wellpappen recyceltes Altpapier (Holik 2006, Ek et al. 2009d). Nach Angaben des VDW (Verband der Wellpappenindustrie e.V.) lag in Deutschland die Altpapiereinsatzquote für Wellpappenpapiere 2015 bei 108%. Dieser Wert lässt sich durch den Austrag von Fasern erklären, die nicht mehr die erforderlichen physikalischen Eigenschaften erfüllen (VDW 2016, 2017a, b). Wellpappe wird hauptsächlich, zu Kisten gefaltet, für den Transport und die Lagerung von Waren eingesetzt. Damit sind je nach physikalischer und klimatischer Beanspruchung hohe Ansprüche an die Festigkeiten des Materials verbunden. Zudem wird die Oberfläche dieser Kisten oft als Werbe- oder als Informationsfläche für deren Inhalt genutzt, was eine

gute Bedruckbarkeit der Decklagen voraussetzt (Holik 2006, Kotzmaier und Mensing 2009, VDW 2017a).

In Europa werden Wellpappenrohapiere mit einem Basisgewicht von 70 bis zu 130 g/m² hergestellt. Die Produktionsgeschwindigkeit kann abhängig von dem Aufbau der Papiermaschine bei bis zu 1800 m/min liegen (Holik 2006). Durch die Verwendung von recyceltem Altpapier kommt es jedoch zu geringen Festigkeiten der Papiere. Um weiterhin den Festigkeitsansprüchen, den schnelleren Produktionsgeschwindigkeiten sowie dem Trend zu Papieren mit niedrigeren Grammaturen zu entsprechen, wird versucht, geringere Festigkeiten mit einem erhöhten Einsatz von Stärke zu kompensieren. In Abhängigkeit der verwendeten Herstellungsverfahren liegt der Stärkegehalt bei Verpackungspapieren derzeit zwischen 4 bis 6% (Glittenberg 2012).

1.3.5 Einsatz von Stärke in Papier

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Stärke in der Papierherstellung als Retentions- und Flockungsmittel sowie als Additiv zur Festigkeitssteigerung werden im Nachfolgenden eingehender erläutert (Tegge 2004, Bratskaya et al. 2006, Fink et al. 2009, Prado und Matulewicz 2014).

1.3.5.1 Einsatz in der Masse

Wird modifizierte Stärke in der Masse eingesetzt, handelt es sich um eine sogenannte Masseleimung oder interne Leimung, bei der während der Stoffaufbereitung Additive wie Retentionsmittel (Polyacrylamid), Füllstoffe (z.B. Calciumcarbonat, Kaolin) oder Trocken- und Nassfestmittel der Zellstoffsuspension zugesetzt werden. Kationische Stärke wird hier zur Festigkeitssteigerung, für eine verbesserte Retention, für eine beschleunigte Entwässerung und zur Verminderung der Abwasserbelastung eingesetzt (Thomin und Heuten 1974, Nachtergaele 1989, Tegge 2004, Ek et al. 2009c). Das für die Herstellung von Wellpappenrohapiere eingesetzte Altpapier wird in der Stoffaufbereitung zunächst mit Wasser auf eine handhabbare Konzentration (ca. 10 g/L) verdünnt, dispergiert, gereinigt und mit den Additiven versetzt (Ek et al. 2009c, Glittenberg 2012). Der Anteil an zugesetzter kationischer Stärke kann hier einen Anteil von 1,2 bis 1,5% des trockenen Fasermaterials ausmachen (Glittenberg 2012). Zur Verhinderung von Störungen im weiteren Verlauf der Papierherstellung durch Luftblasen wird die Zellstoffsuspension abschließend entlüftet und zum Stoffauflauf gepumpt (Holik 2006, Ek et al. 2009c).

Im Stoffauflauf wird die Zellstoffsuspension gleichmäßig auf das Sieb für die Papierbahnbildung aufgetragen. Dies geschieht durch einen einschichtigen oder mehrschichtigen Stoffauflauf. Zur Herstellung von Linern kann beispielsweise ein zweischichtiger

Stoffauflauf verwendet werden. Durch Filtrations- und Eindickungs-Prozesse in der Siebsektion wird die Suspension entwässert und ein Faservlies gebildet (Thomin und Heuten 1974, Tegge 2004, Ulbrich et al. 2012). Retentionsmittel wie kationische Stärke sorgen in diesem Bereich dafür, dass Fasern sowie Fein- und Füllstoffe zurückgehalten werden und sich Mikroflocken ausbilden können. Ein hier wirkender Mechanismus beruht auf elektrostatischen Interaktionen von Polyelektrolyten wie der kationischen Stärke und der anionischen Faseroberfläche. Dabei kommt es zu ionischen Bindungen zwischen den kationischen Gruppen der Stärke-Derivate und den dissoziierten Carboxylgruppen der Fasern sowie Fein- und Füllstoffen (Thomin und Heuten 1974, Yoshizawa et al. 1998, Ek et al. 2009c). Ebenfalls können Fein- und Füllstoffe von nichtionischen Mechanismen wie Filtrationseffekten und Van-der-Waals-Interaktionen im Faservlies zurückgehalten werden (Yoshizawa et al. 1998).

Im Allgemeinen bewirkt die Zugabe von kationischer Stärke eine Verbesserung der Retention und des Entwässerungsverhaltens des Faservlieses (Baumann und Herbergliebtke 1994). Bei zu hoher Dosierung oder der Verwendung von kationischen Stärken mit hohen DS-Werten können sich jedoch auch negative Auswirkungen durch die Formierung von größeren Flocken ergeben. Trotz guter Retention kann es hier zu einem wolkigen Blattbild, einer verminderten Opazität und einem Rückgang der Festigkeiten kommen (Thomin und Heuten 1974, Nachtergaele 1989). Ulbrich et al. (2012) konnten den Elektrolyt-Gehalt des verwendeten Wassers als einen weiteren Einflussfaktor auf die Festigkeitseigenschaften von Papieren aus Nadelholzzellstoff ausmachen. Bei einer Masseleimung mit niedrig kationisierter Stärke (DS 0,03) wurde ein negativer Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften des Papiers festgestellt, wohingegen bei einem Einsatz von kationischer Stärke mit einem DS-Wert von 0,1 nur ein geringer Einfluss auftrat. Als weitere Einflussfaktoren auf die Papierfestigkeiten konnten die Menge der eingesetzten Stärke, der DS-Wert und die Frage, mit welchen Anteilen Amylose und Amylopektin vom Fasermaterial adsorbiert werden, identifiziert werden (Bratskaya et al. 2006, Ulbrich et al. 2012).

Nach dem Entwässerungsprozess in der Siebpartie ist es möglich, den Trockengehalt des Faservlieses vor der thermischen Trocknung der Papiermaschine mittels Nasspressen von ca. 20% auf 40 bis 50% zu erhöhen, um eine Energieeinsparung in der Trockenpartie zu erreichen. Die Nasspressen bewirken zusätzlich einen Anstieg der Dichte und einen Rückgang der Biegesteifigkeit des Papiers. Dies kann bei Karton-Produkten zu Problemen führen und schränkt den Gebrauch von Nasspressen in diesem Bereich ein (Ek et al. 2009c). In der thermischen Trockenpartie wird der Trocken-

gehalt auf 93 bis 95% erhöht. Bei den meisten Papiermaschinen wird dafür eine Batterie dampfbeheizter Trockenzylinder verwendet (Ek et al. 2009c).

1.3.5.2 Einsatz in der Oberflächenleimung

Bei der Oberflächenleimung von Papier handelt es sich um den Auftrag von Dispersionen mit modifizierter Stärke oder anderen Polymeren auf die Oberfläche von Papier- oder Kartonbahnen im Anschluss an die Trockenpartie (Ek et al. 2009c). Die Oberflächenleimung kann als Fortsetzung der Masseleimung angesehen werden; die dort verwendeten Additive beeinflussen, wie weit die Leimflüssigkeit das bestehende Papier penetriert (Thomin und Heuten 1974, Ek et al. 2009c). Nach der Oberflächenleimung wird die Papierbahn in einer nachgeschalteten Trockenpartie erneut getrocknet (Holik 2006).

Anwendungstechnisch kann zwischen der klassischen Leimpresse mit einer Produktionsgeschwindigkeit von < 1000 m/min und der moderneren Filmpresse mit Geschwindigkeiten von > 1000 m/min unterschieden werden (Wolf 2001, Holik 2006). Bei Leimpresen (Abb. 8A) wird die Papierbahn durch ein mit Dispersion gefülltes Reservoir geführt, welches sich oberhalb des Walzenspalts befindet (Shirazi et al. 2005, Holik 2006, Glittenberg 2012).

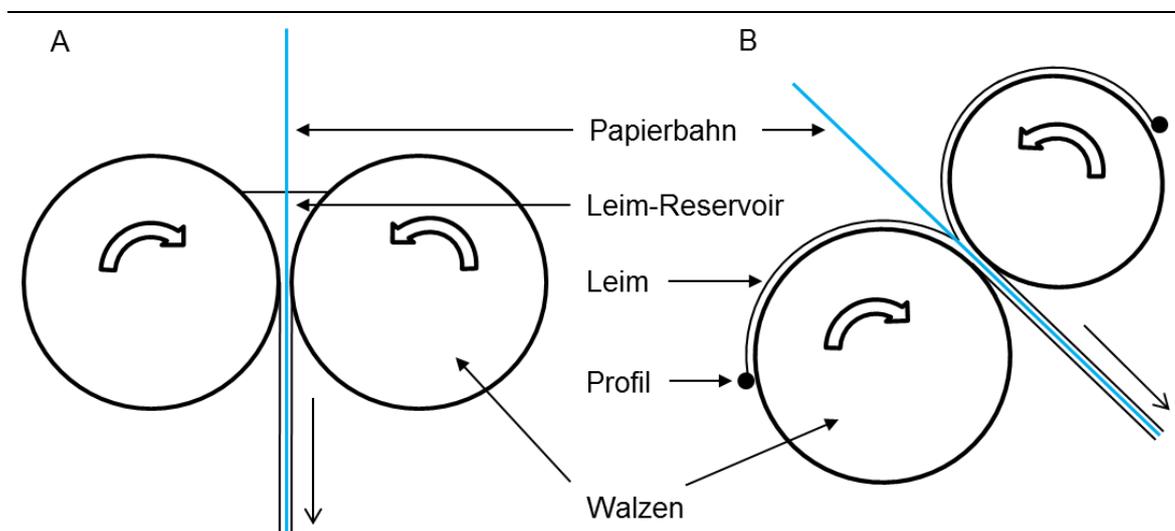


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Leimpresse (A) und einer Filmpresse (B) nach Holik (2006)

Die Leimflüssigkeit wird durch die in der Papierbahn entstehenden Kapillarwirkungen bei der Durchführung durch das Reservoir und den hydraulischen Druck im Walzenspalt von der Bahn aufgenommen. Wieviel Dispersion in die Papierbahn eindringt und wie tief, das wird an dieser Stelle durch die Tiefe des Reservoirs, die Konzentration (5 – 12%) und Viskosität des Leims, den Walzenspaltdruck, die Spaltlänge und die Ab-

sorptionseigenschaften des Papiers beeinflusst (Shirazi et al. 2005, Holik 2006, Glittenberg 2012). Bei Filmpressen (Abb. 8B) wird ein Film aus Leim-Dispersion auf der Oberfläche zweier Walzen gebildet und auf die Papierbahn im Walzenspalt übertragen; die Filmdicke kann dabei durch ein Profil reguliert werden. Der Feststoffgehalt des Leims kann in der Filmpresse zwischen 8 – 18% liegen (Holik 2006, Glittenberg 2012).

Hauptziel einer Oberflächenleimung von Papieren und Pappen ist eine Steigerung der Festigkeitseigenschaften und die Modifizierung der Oberfläche an sich (Holik 2006, Ek et al. 2009c). In Versuchen von Nachtergaele (1989) konnte die Zugfestigkeit von Papier durch die Leimung mit einer 9-prozentigen Suspension aus kationisierter Weizenstärke (DS 0,02) von 8.917 m auf 11.444 m und die Berstfestigkeit von 4,12 kg/cm² auf 5,97 kg/cm² gesteigert werden (Nachtergaele 1989).

Durch die aufgetragene Dispersion wird zusätzlich das Verlaufen von Tinte auf dem Papier verhindert und dadurch ein klareres Schrift- und Druckbild erzeugt (Thomin und Heuten 1974, Holik 2006, Ek et al. 2009c). Die feste Fixierung kationischer Stärke an den Fasern geleimter Papiere kann bei recyceltem Papier eine Verbesserung der Retentionseigenschaften und eine geringere Belastungen des Prozesswassers im Recyclingprozess bewirken. Des Weiteren kann es für die altpapierbasierten Papiere zu einem Rückgang des Stärkebedarfs in der Masseleimung kommen (Thomin und Heuten 1974, Nachtergaele 1989, Glittenberg 2012). Zudem sind weitere Funktionalisierungen der Oberfläche durch den Einsatz hydrophobierter Stärken zu wasser- und luftundurchlässigen Verpackungen denkbar (Jonhed et al. 2008).

1.3.5.3 Einsatz im Strich

Zur Veredelung der Oberfläche von Papierprodukten kann zusätzlich eine Beschichtung mit anorganischen Komponenten aufgetragen werden; dabei steht die Modifizierung der Oberfläche in Bezug auf Glätte, Abriebfestigkeit, Tintenaufnahme oder, allgemein betrachtet, die Verbesserung der Druckqualität im Mittelpunkt (Tegge 2004, Ek et al. 2009c).

Die verwendete Beschichtung besteht in der Regel aus Pigmenten, Bindern und weiteren Additiven. Weißpigmente wie zum Beispiel Kaolin, Calciumcarbonat, Talk und Titandioxid sind die Hauptkomponenten im Oberflächenstrich. Durch ihre Größe und Farbe beeinflussen sie maßgeblich die Eigenschaften der Papieroberflächen: Steigt zum Beispiel der Anteil von kleinen Partikeln (< 2 µm), zeigt die Beschichtung eine höhere Glätte und mehr Glanz; zusätzlich steigt jedoch der Bedarf an Bindemitteln. Als Binder können Systeme aus Latex und wasserlöslichen Bestandteilen verwendet werden. Latex bindet in diesen Systemen die Pigment-Partikel untereinander und an die

Papieroberfläche. Wasserlösliche Binder wie oxidierte oder thermisch abgebaute Stärke, Natriumcarboxymethylcellulose oder Polyvinyl-Alkohol werden oft als Co-Binder bezeichnet, da sie neben ihren Eigenschaften als Binder, als Dickungs- und Retentionsmittel wirken. Des Weiteren können diesen Beschichtungsdispersionen Biozide (Glutaraldehyd, Isothiazolin) und Nassfestigkeitsmittel (Glyoxale, Melamin-Formaldehyd-Harze) zugesetzt werden (Ek et al. 2009c).

Bei der Beschichtung von Papieren und Pappen kann nach dem Überschuss-Verfahren oder einem vordosierten Verfahren vorgegangen werden. Beim Überschuss-Verfahren wird die Beschichtungs-Dispersion durch Walzen oder Düsen aufgetragen und die Schichtdicke anschließend durch Rakel eingestellt. Das Verfahren mit einer vordosierten Menge an Beschichtungs-Dispersion wird analog zu Filmpressen (Abb. 8B) bei der Oberflächenleimung durchgeführt. Im Anschluss an die Beschichtung werden die Papierbahnen getrocknet. Für eine weitere Veredelung von Papieren kann nach der Trocknung eine Glättung der Oberflächen im Super- oder Softkalender folgen (Holik 2006, Ek et al. 2009c).

1.4 Xylan

Xylan wird den Hemicellulosen zugerechnet, welche nach der Cellulose die zweithäufigste Gruppe von Polysacchariden in Pflanzen darstellen (Burchard et al. 1996). Hemicellulosen sind in den Zellwänden von Pflanzen zu finden, wo sie durch Interaktion mit Cellulose und Lignin zur Stabilität der Zellwände beitragen (Bresinsky et al. 2008, Scheller und Ulvskov 2010).

Im Mittelpunkt von Untersuchungen standen Hemicellulosen erstmals am Ende des 19ten Jahrhunderts. Friedrich Koch (1886) postuliert, dass es sich bei „Holzgummi“, neben Cellulose, um einen eigenständigen Holzzucker handeln müsse. Die Bezeichnung „Hemicellulose“ für diesen Holzzucker wurde 1891 vorgeschlagen (Schulze 1891). Um den Eindruck zu vermeiden, dass es sich bei Hemicellulosen um abgebaute Cellulose handelt, wurde 1939 von Staudinger und Reinecke der Name „Holzpolyosen“ eingeführt. Im wissenschaftlichen Bereich ist inzwischen der Begriff der Hemicellulosen eingehend bekannt und wird daher im Folgenden verwendet.

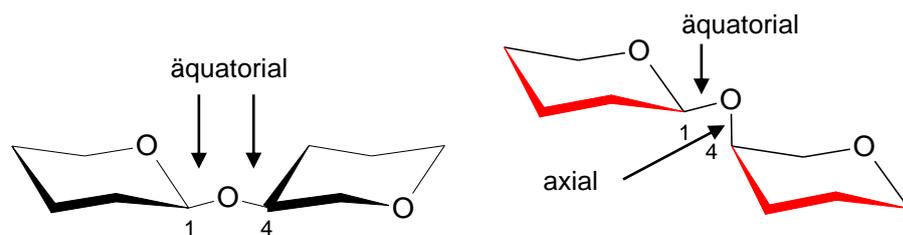


Abbildung 9: Schematische Darstellung äquatorial und äquatorial-axial verknüpfter β -(1→4)-Bindungen

Hemicellulosen können als Gruppe von Polysacchariden beschrieben werden, die sich durch ein β -(1→4)-glycosidisch (Abb. 9) verknüpftes Grundgerüst aus Glucose-, Mannose- oder Xylose-Bausteinen auszeichnen und bei denen es sich weder um Cellulose und Stärke noch um Pektin handelt (Wilkie 1979, Ebringerová et al. 2005, Scheller und Ulvskov 2010). In der Regel werden sie in die Gruppen Xylane, Mannane, Arabinogalactane, Xyloglucane und β -Glucane unterteilt (Ebringerová et al. 2005). Dagegen sind Scheller und Ulvskov (2010) der Ansicht, dass Arabinogalactan nicht zu den Hemicellulosen gezählt werden sollte, da ihr Grundgerüst aus Galactose zwar β -(1→4)-verknüpft ist, aber nicht die für Hemicellulosen typische äquatoriale Ebene aufweist (Abb. 9). Die Gruppe der Xylane wird von Ebringerová (2006) zusätzlich in Homoxylane, Glucuronoxylane, (Arabino)glucuronoxylane, Arabinoxylane und (Glucuro)arabinoxylan differenziert. Diese Arbeit behandelt die Eigenschaften, die Isolation und die Verwendung von Arabinoxylan aus Haferspelzen und Weizenkörnern. Dabei wird am Rande auch Arabinogalactan als mögliche Verunreinigung untersucht

1.4.1 Arabinoxylan

Arabinoxylan (AX) ist die häufigste Hemicellulose in lignifiziertem Gewebe und Körnern einkeimblättriger Pflanzen. In den Körnern sind sie vor allem in den Zellwänden des Endosperms und in denen der Kleie in hohen Anteilen zu finden (Ebringerová et al. 2005, Ebringerová 2006). Arabinoxylane bestehen aus einem β -(1 \rightarrow 4)-glycosidisch verknüpften Grundgerüst aus Xylopyranose-Bausteinen, die α -L-Arabinofuranose-Substituenten aufweisen. Diese glycosidische Verknüpfung erfolgt an der OH-Gruppe des zweiten (C2) oder dritten (C3) Kohlenstoffatoms der Xylopyranose (Abb. 10), bei zweifacher Substitution sind beide Positionen substituiert (Ebringerová und Heinze 2000, Ebringerová 2006, Scheller und Ulvskov 2010).

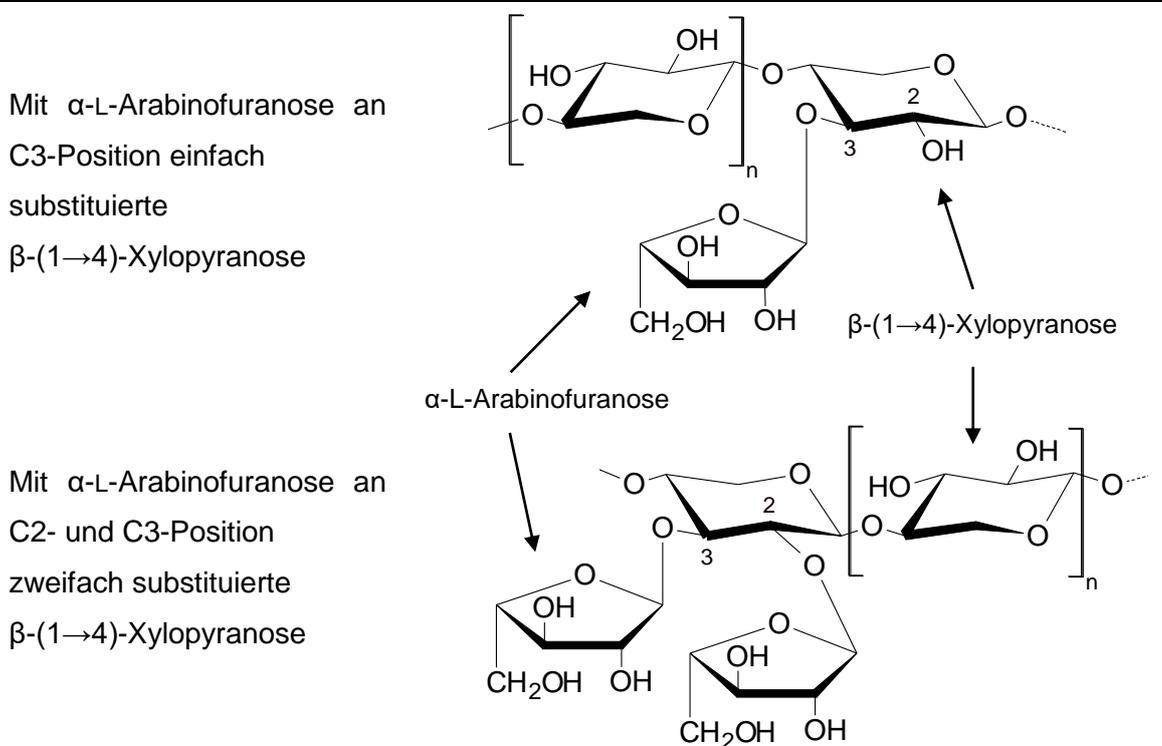


Abbildung 10: Beispiele eines L-Arabeto-D-Xylans (nach Ebringerová und Heinze (2000) und Ebringerová (2006))

In Abhängigkeit von der Lage und der Interaktion des Arabinoxylans mit anderen Bestandteilen des Pflanzengewebes kann eine Unterscheidung in wasserlösliches und wasserunlösliches (alkalisch-lösliches) Xylan unternommen werden. Die Löslichkeit wird hier vor allem vom Substitutionsgrad (DS) und dem Substitutionsmuster der Xylankette mit α -L-Arabinofuranose beeinflusst. Hier können die Xylane anhand ihres DS in drei Gruppen unterschieden werden: Die erste Gruppe beinhaltet wasserunlösliche Arabinoxylane mit einem Arabinose/Xylan-Verhältnis von ca. 0,2 – 0,3, deren α -L-Arabinofuranose-Substituenten hauptsächlich einfach substituiert an der OH-Gruppe

der C3-Position des Xylan-Grundgerüsts vorliegen (Cleemput et al. 1995, Vinkx et al. 1995, Nilsson et al. 1996, Nilsson et al. 2000, Ebringerová et al. 2005).

Die zweite und dritte Gruppe beinhaltet wasserlösliche Arabinoxylane mit einem Arabinose/Xylan-Verhältnis zwischen 0,3 bis 1,2. Xylane der zweiten Gruppe liegen mit ihrem Verhältnis von 0,5 bis 0,9 im mittleren Bereich der dritten Gruppe und zeichnen sich durch kürzere Sequenzen aus zweifach (C2- und C3-Position) mit α -L-Arabinofuranose substituierten Xylopyranose-Bausteinen aus (Cleemput et al. 1995, Vinkx et al. 1995, Nilsson et al. 1996, Nilsson et al. 2000, Ebringerová et al. 2005). Das Substitutionsmuster ist hier entscheidend für die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken, welche durch lange substituierte Bereiche des Xylopyranose-Grundgerüsts begünstigt wird und die Wasserlöslichkeit von Arabinoxylanen vermindert (Ebringerová und Heinze 2000, Ebringerová 2006).

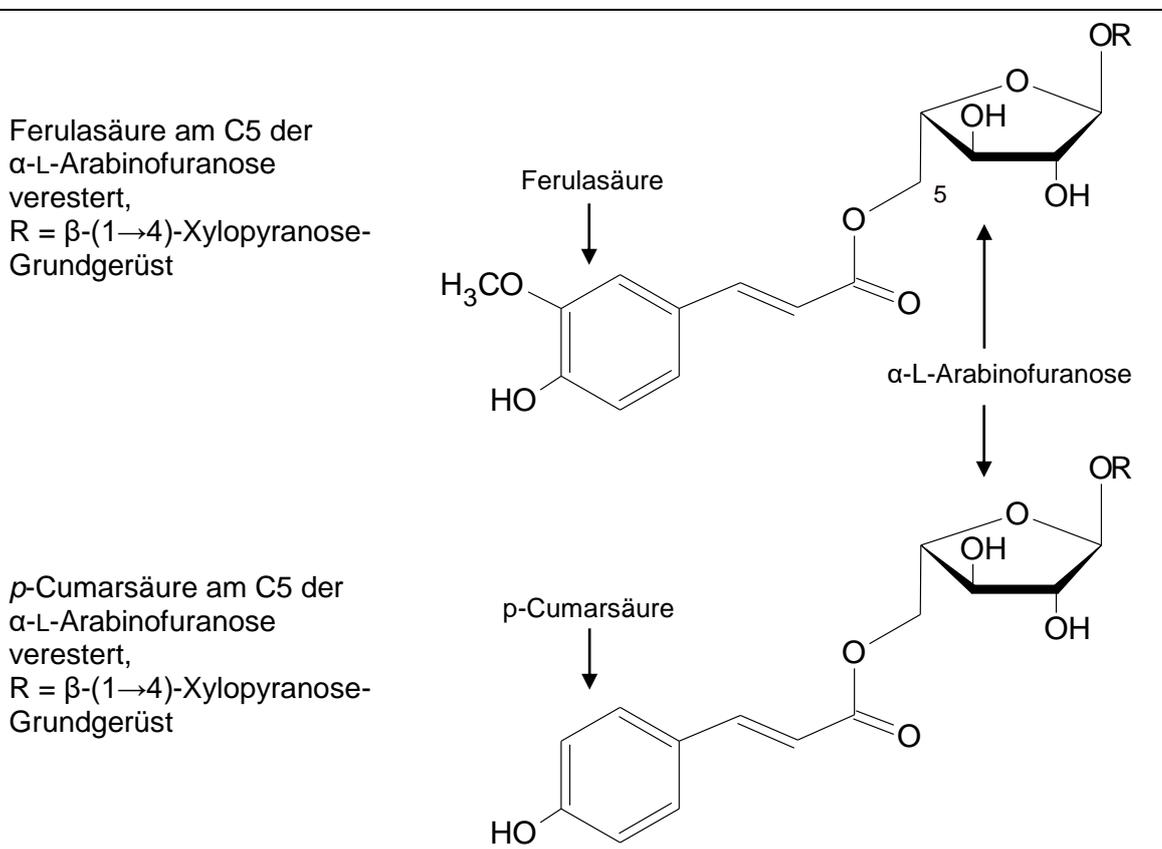


Abbildung 11: Beispiele für mit α -L-Arabinofuranose-Resten veresterte Phenolsäuren

Arabinoxylane können je nach ihrem Ursprung zusätzlich mit Hydroxycimtsäurederivaten wie Ferulasäure, *p*-Cumarsäure und Sinapinsäure substituiert sein, welche mit der OH-Gruppe an der C2- oder C5-Position der α -L-Arabinofuranose-Reste verestert sind (Abb. 11) (Ishii 1997, Ng et al. 1997, Ebringerová 2006, Scheller und Ulvskov 2010). Über Ferulasäuren können Ester- oder Etherbindungen zu anderen Makromolekülen

wie Lignin geknüpft und intra- und intermolekulare Bindungen durch Diferulasäuren in und zwischen Arabinoxylanmolekülen gebildet werden (Izydorczyk und Biliaderis 1995, Ishii 1997, Bunzel et al. 2001, Dervilly-Pinel et al. 2001, Scheller und Ulvskov 2010, Andersson et al. 2014). Beispielsweise konnten Iiyama et al. (1990) nachweisen, dass es in Zellwänden von Weizenstroh Quervernetzungen zwischen Lignin und Polysacchariden gibt, bei denen eine mit dem Lignin veretherte Ferulasäure zusätzlich mit Arabinoxylan verestert ist (Iiyama et al. 1990, Hatfield et al. 1999). In lignifizierten Geweben von Getreide kann das Xylopyranose-Grundgerüst neben den α -L-Arabinofuranose-Substituenten an der OH-Gruppe der C2- und C3-Position Uronsäuren wie 4-O-Methylglucuronsäure aufweisen, welche einen Einfluss auf die Wasserlöslichkeit der Arabinoxylane haben (Jain et al. 2001, Sun et al. 2002, Puls et al. 2006).

Arabinogalactan

Arabinofuranosen können in Pflanzenzellwänden auch als Substituenten in L-Arabin-D-Galactan vorliegen. In diesem Polysaccharid besteht das Grundgerüst aus Galactopyranose (Neukom und Markwalder 1975, Ebringerová et al. 2005). Arabinogalactan (AG) ist oft über kovalente Bindungen oder physikalische Assoziation an Pektin gebunden und wird in Typ I- und Typ II-Arabinogalactan unterschieden. Typ I-Arabinogalactan besteht aus einem linearen Grundgerüst mit β -(1 \rightarrow 4)-verknüpften D-Galactopyranose-Bausteinen, an deren OH-Gruppe der C3-Position Seitenketten aus α -(1 \rightarrow 5)-verknüpften L-Arabinofuranosen vorliegen. Dieser Arabinogalactan-Typ wurde in Zitrusfrüchten, Äpfeln und Kartoffeln nachgewiesen (Ebringerová et al. 2005).

Typ II-Arabinogalactan ist ein stark verzweigtes Molekül, welches aus einem β -(1 \rightarrow 3)-D-Galactopyranose-Grundgerüst besteht. Die Bausteine des Grundgerüsts sind an der C6-Position mit Arabinose- oder Galactose-Seitenketten substituiert. Dieses Arabinogalactan ist vor allem in zweikeimblättrigen Pflanzen und Getreide zu finden, wo es oft in Verbindung mit Proteinen als Arabinogalactan-Protein-Komplex vorkommt (Ebringerová et al. 2005, Göllner et al. 2010, Göllner et al. 2011).

1.4.1.1 Arabinoxylan aus Haferspelzen

Hafer (*Avena sativa*) ist eine einjährige krautige Pflanze, deren Körner von Spelzen (lignifiziertem Gewebe) umgeben sind (Bresinsky et al. 2008). Diese Haferspelzen fallen in großen Mengen als Reststoff bei der Haferflockenproduktion an; sie können hier bis zu 40% der Masse des verarbeiteten Hafers ausmachen und werden heutzutage vor allem als Tiernahrung verwertet (Saake et al. 2004).

Im Jahr 2016 wurden in der Europäischen Union (EU28) ca. 8 Mio. Tonnen Hafer produziert, und Deutschland gehört zu den sechs wichtigsten Hafer-Produktionsländern

(EU28) (Eurostat 2016). Dies kann als Ansporn gesehen werden, Haferspelzen einer höheren Wertschöpfung zuzuführen. Da es sich bei Haferspelzen um einen bisher nur als Futtermittel genutzten Rohstoff mit hohem Xylan-Gehalten handelt, rücken sie in den Fokus der Xylan-Forschung (Puls et al. 2006).

Allgemein enthalten Haferspelzen etwa 30% Xylose, 3% Arabinose, 20% Lignin und ca. 30% Glucose, deren Ursprung Cellulose ist (Puls et al. 2006). Untersuchungen von Saake et al. (2004) zeigen, dass es bei dem in Haferspelzen enthaltenen Arabinoxylan je nach Herkunft der Rohstoffe zu mengenmäßigen Variationen von bis zu 10% kommen kann. So wurde z. B. bei Haferspelzen aus Deutschland ein Arabinoxylan-Gehalt von 21,9% und bei Haferspelzen aus Australien ein Gehalt von 33% bezogen auf das Rohmaterial gefunden (Saake et al. 2004).

Xylan aus lignifizierten Geweben wie Haferspelzen oder Stroh lässt sich durch alkalische Extraktion isolieren. Als Extraktionsmedium kommen Laugen mit Natrium-, Barium- und Kaliumhydroxid in Frage (Gruppen et al. 1991, Fang et al. 1999, Saake et al. 2004, Puls und Saake 2010). Um die Zugänglichkeit der Rohstoffe zu erhöhen, kann dem Isolierungsprozess Wasserstoffperoxid oder Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zugesetzt werden (Fang et al. 1999). Zudem hat sich eine mechanische Vorbehandlung der Rohstoffe bewährt (Saake et al. 2004, Puls et al. 2006). Im Anschluss an die Extraktion ist es möglich, die Xylane durch Filtration und anschließende Fällung mit Alkoholen wie Ethanol, 2-Propanol oder Methanol zu separieren (Fang et al. 1999, Saake et al. 2004, Puls et al. 2006). Nach Puls et al. (2006) hat das Alkohol/Wasser-Verhältnis des Fällbades einen starken Einfluss auf die Konsistenz und Helligkeit des Arabinoxylans; optimale Ergebnisse wurden bei einem Gehalt von 60% erzielt (Puls et al. 2006). Durch die Fällung wird ein großer Teil des im Material enthaltenen Lignins ausgewaschen. Zur Entfernung des Restlignins kann zusätzlich eine Peroxidbleiche ähnlich der Zellstoffbleiche (Kapitel 1.3.3) und eine erneute Waschung mit Alkohol-Wasser-Mischungen durchgeführt werden (Saake et al. 2004, Puls et al. 2006).

Saake et al. (2004) isolieren durch alkalische Extraktion mit 5% (w/v) NaOH bei 90°C Arabinoxylan aus Haferspelzen mit einer Ausbeute von ca. 40% und einem Lignin-Gehalt von ca. 11%. Ein reineres Arabinoxylan (ca. 9% Lignin) konnte durch die Zuführung von Sauerstoff (0,6 MPa) während der Extraktion erzeugt werden. Die mittlere molare Masse des Arabinoxylans erreicht Größenordnungen von 30.000 g/mol, was 227 Monosaccharid-Einheiten pro Molekül entspricht. Bei einem Xylose/Arabinose-Verhältnis von 5,9 zu 6,4 kann von einem Xylose-Grundgerüst mit 195 Xylopyranose-Bausteinen ausgegangen werden, bei der statistisch jede sechste Einheit mit α -L-Arabinofuranose substituiert ist (Saake et al. 2004). Hettrich et al. (2006) ermitteln hin-

gegen für Haferspelzenxylan eine Molmasse von 79.200 g/mol. Da sich die Isolierungsmethode kaum von der von Saake et al. (2004) unterscheidet, kann dieser Unterschied auf die analytische Methode zur Molmassenbestimmung zurückgehen. Basiert die Berechnung der Molmassen zum Beispiel auf einer Pullulankalibrierung anstelle von Daten der Grenzviskosität, werden deutlich höhere Werte ermittelt (Saake et al. 2001). Bei Untersuchungen mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie an extrahiertem und gebleichtem Arabinoxylan aus Haferspelzen konnte festgestellt werden, dass im Xylan 8 bis 10 mol-% Arabinofuranosen und 2 mol-% 4-O-Methylglucuronsäure enthalten sein kann (Puls et al. 2006). Substituenten wie Ferulasäure und *p*-Cumarsäure werden während einer alkalischen Extraktion verseift und spielen daher für eine Charakterisierung von alkalisch isolierten Xylanen eine untergeordnete Rolle (Saake et al. 2004).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Arabinoxylan aus Haferspelzen der Firma Peter Kölln KGaA (Elmshorn/ Deutschland) mittels alkalischer Extraktion nach einem patentierten Verfahren mit 5%-iger Natronlauge bei 90°C für 120 min behandelt, filtriert und aus dem Filtrat das Xylan mit Methanol gefällt und mehrfach gewaschen (Schröder et al. 2006, Deutsche 2015).

1.4.1.2 Arabinoxylan aus Weizen

Neben Stärke, die als Stärkekörner im Weizenkorn vorliegt, beinhaltet das Endosperm 2 - 7% Zellwandgewebe, welches zu einem großen Teil aus Arabinoxylan besteht (Kapitel 1.2.1.5). Nach Angaben von Barron et al. (2007) und Adaption dieser Daten durch Saulnier et al. (2012) ist Arabinoxylan daher im Endosperm von Weizen mit ca. 1,6 g je 100 g Gewebe und einem A/X-Verhältnis von 0,84 vertreten. Xylopyranose-Bausteine sind zu 21% an der C3-Position einfach und zu 13% an der C2- und C3-Position zweifach substituiert. Die restlichen 66% der Xylose liegen unsubstituiert vor (Gruppen et al. 1992b, Izydorczyk und Biliaderis 1993, Saulnier et al. 2012). Etwa $\frac{1}{4}$ des in Weizenmehl enthaltenen Arabinoxylans ist wasserlöslich (Saulnier et al. 1995, Ordaz-Ortiz und Saulnier 2005, Saulnier et al. 2007, Saulnier et al. 2012).

Gruppen et al. (1992b) isolieren aus Weizenmehl ein wasserunlösliches Arabinoxylan mit einer mittleren molaren Masse von 850.000 g/mol. Buksa et al. (2016) fanden hingegen bei ihren Untersuchungen von Vollkornweizenmehl alkalisch extrahiertes Arabinoxylan mit einer mittleren Molmasse von 260.980 g/mol und wasserlösliches Arabinoxylan mit einer mittleren Molmasse von 176.600 g/mol. Die molare Masse wasserlöslichen Weizen-Arabinoxylans liegt allgemein in einem Bereich von 200.000 bis 300.000 g/mol und ist niedriger als die der wasserunlöslichen Arabinoxylane. Dabei können je nach Isolationsverfahren und Rohstoffherkunft auch niedrigere mittlere mola-

re Massen vorkommen (Girhammar und Nair 1992, Gruppen et al. 1992a, Izydorczyk und Biliaderis 1995, Saulnier et al. 2007, Skendi et al. 2011).

An wasserlöslichen Arabinoxylanen können 0,2 bis 0,4 Gew.% und an wasserunlöslichen Arabinoxylanen 0,6 bis 0,9 Gew.% Ferulasäure gebunden sein. Dies entspricht ca. 2 bis 4 Ferulasäuresubstituenten je 1000 Xylopyranose-Einheiten bei wasserlöslichen und 6 bis 10 Substituenten je 1000 Einheiten bei wasserunlöslichen Arabinoxylan (Bonnin et al. 1999, Saulnier et al. 2012). Ein von Biliaderis et al. (1995) aus Weizenmehl isoliertes niedermolekulares wasserlösliches Arabinoxylan hat eine mittlere molare Masse von 134.600 g/mol und einen Ferulasäure-Gehalt von ca. 0,09%. Die hochmolekularen wasserlöslichen Arabinoxylane zeichnen sich hingegen durch eine mittlere molare Masse von 201.600 g/mol und einen Ferulasäure-Gehalt von ca. 0,11% aus (Biliaderis et al. 1995).

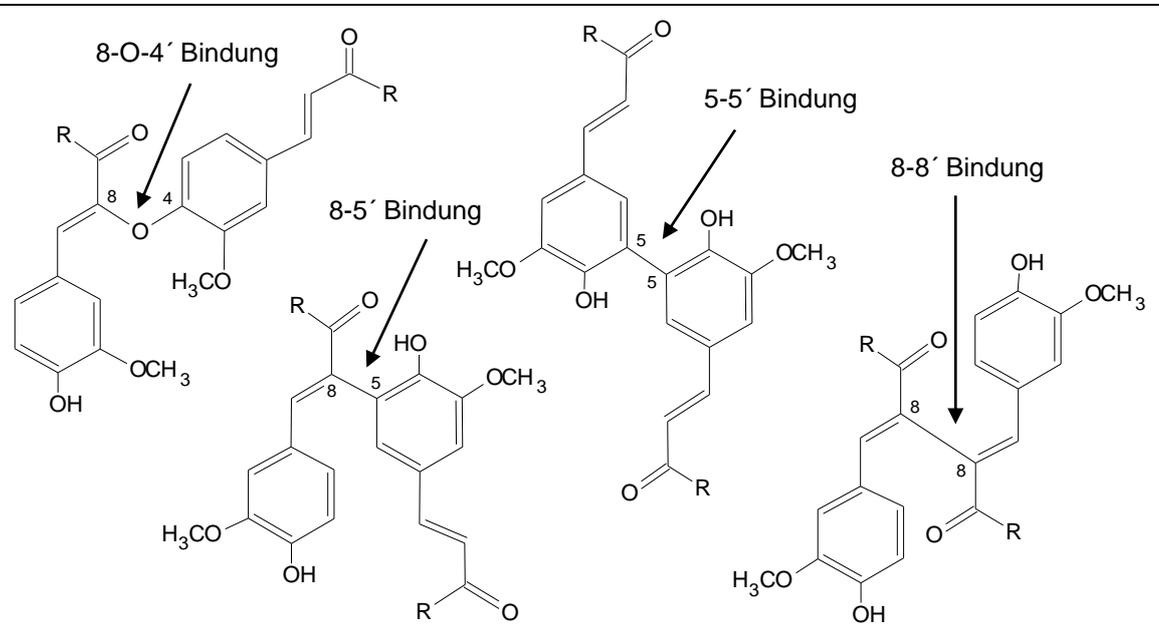


Abbildung 12: Diferulasäuren nach Bunzel et al. (2001), R = Arabinoxylan

Bei Untersuchungen von wasserlöslichen Arabinoxylanen aus verschiedenen Weizenmehlen bewegte sich der Gehalt von Ferulasäure-Dimeren zwischen 0,3 und 18 Substituenten je 100.000 Xylopyranose-Bausteinen. Die Dimere wiesen dabei hauptsächlich 8-O-4', 8-5' und 5-5' Bindungen auf (Abb. 12) (Dervilly et al. 2000, Dervilly-Pinel et al. 2001). Bunzel et al. (2001) kommen hingegen nach Analyse von Weizen-Arabinoxylan zu dem Ergebnis, dass bei wasserlöslichen Arabinoxylanen 8-5' (37,4 mol%) und 8-8' (36,4 mol%) und bei wasserunlöslichen Arabinoxylanen 8-5' (46,8 mol%) gebundene Diferulasäure-Strukturen dominieren (Bunzel et al. 2001, Rosicka-Kaczmarek et al. 2016).

Da Weizenmehl auch immer einen gewissen Anteil der Aleuronschicht enthalten kann (Kapitel 1.2.2), ist auch immer ein geringer Gehalt an Arabinoxylan der Aleuronschicht im Mehl vorhanden. Dieses Arabinoxylan ist jedoch im Gegensatz zu Arabinoxylan aus dem Endosperm generell nicht wasserlöslich (Antoine et al. 2003, Barron et al. 2007, Saulnier et al. 2012). Wasserunlösliche Xylane aus Weizenmehl können, wie in Kapitel 1.4.1 beschrieben, mittels alkalischer Extraktion isoliert werden (Gruppen et al. 1992a).

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Arabinoxylane wurden von der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) nach einem patentiertem Verfahren in einer Pilotanlage hergestellt (Roick 2009, 2011). Daher wird dieses Isolierungsverfahren detailliert dargestellt. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Arabinoxylan dient in diesem Verfahren die dritte Phase der Dekanertrennung (Oberlauf), deren Ursprung die im Kapitel 1.2.2 vorgestellte Stärkeherstellung der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) ist. In diesem Prozessstrom befinden sich vor allem lösliche Proteine und Kohlenhydrate (Hemicellulosen und α -Glucane), aber auch kleine Stärkekörner und an Stärke gebundene Protein-Lipid-Komplexe (Roick 2009).

Für die WX-Gewinnung wird das Prozesswasser aus der 3. Phase des Dekaners genutzt. Zum Beginn der Aufbereitung (Abb. 13) des Prozesswassers wird die Stärke durch Zugabe von α -Amylase im Jet-Kocher verflüssigt. Unlösliche Lipid-Protein-Fractionen werden daraufhin vom Prozesswasser getrennt und können als Futtermittel verkauft werden. Das geklärte Prozesswasser wird erneut aufgekocht und anschließend bei 80°C mit α -Amylase und bei 60°C mit Glucoamylase versetzt. Die bei der folgenden Verzuckerung ausfallenden Lipid-Protein-Fractionen werden separiert und stehen wiederum als Futtermittel zur Verfügung (Roick 2009). Das Hydrolysat wird durch Ultrafiltration und eine folgende Membranfiltration in zwei Fraktionen (Abb. 13) aufgetrennt. Die Permeat-Fractionen werden mittels Verdampfung zu Glucose konzentriert. Das Retentat wird ebenfalls eingedampft und das Arabinoxylan daraus mehrere Male mittels Ethanol gefällt und per Hydropresse abfiltriert, abgepresst und abschließend getrocknet (Roick 2009, 2011).

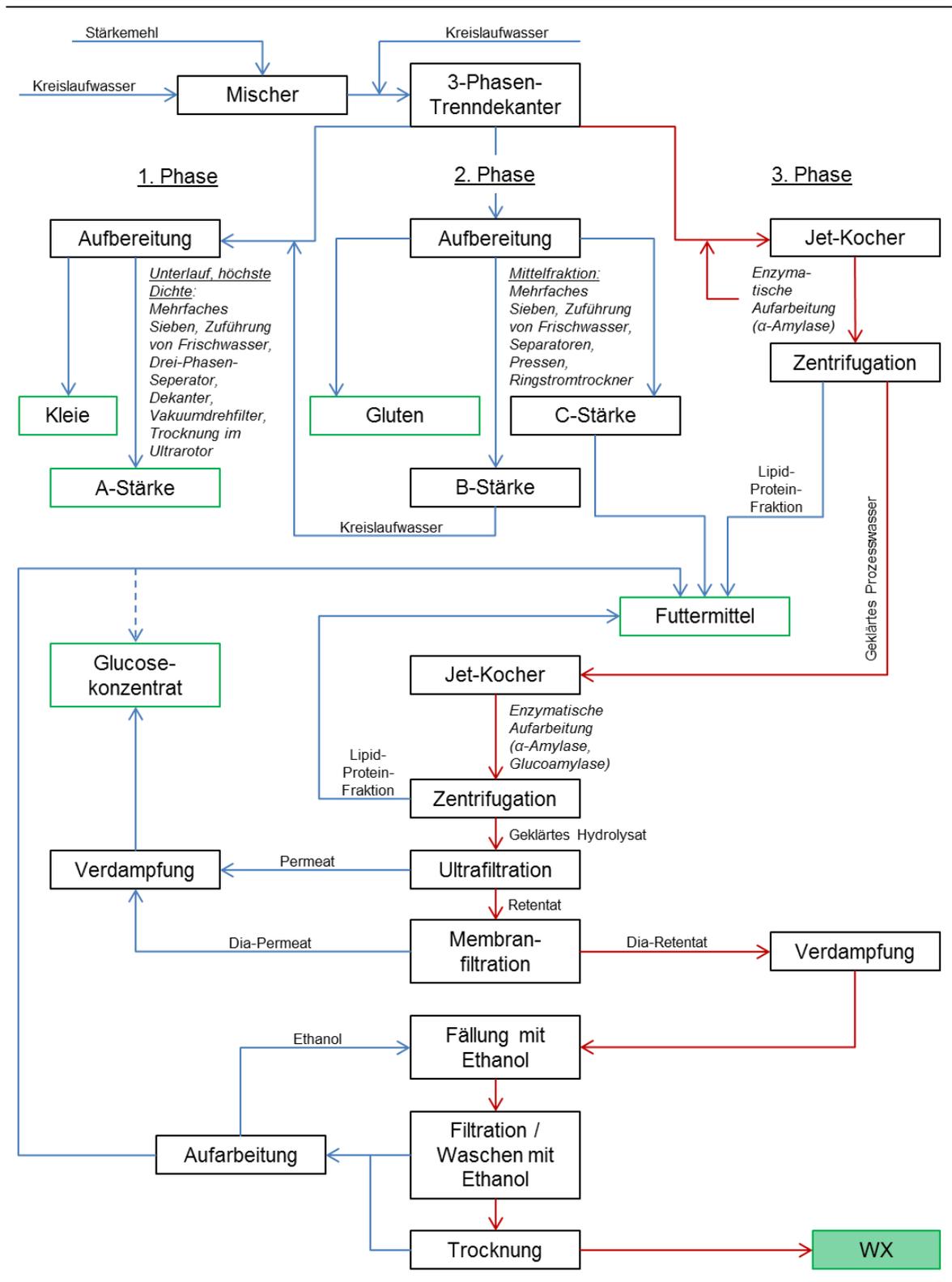


Abbildung 13: Vereinfachtes Schema der Prozesswasseraufbereitung und Weizenarabinoxylan-Gewinnung der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) (nach Roick (2009))

1.4.2 Eigenschaften von Xylan

Hemicellulosen zeichnen sich allgemein durch ein sehr hohes Wasserbindungsvermögen aus und lassen sich in wässrigen Medien zu Gelen vernetzen (Izydorczyk und Biliaderis 1995, Burchard et al. 1996). Untersuchungen von Hemicellulosen, die aus Weizenmehl isoliert wurden, zeigen, dass wasserlösliche Hemicellulosen das 4,4-fache und wasserunlösliche Hemicellulosen das 9,9-fache ihres Gewichtes an Wasser binden können (Kim und D'Appolonia 1977a). Des Weiteren wurde festgestellt, dass hochmolekulare wasserlösliche Arabinoxylane aus Weizenmehl mehr Wasser absorbieren können als niedermolekulare Arabinoxylane (Biliaderis et al. 1995).

Das viskose Verhalten von Arabinoxylanen in Lösungen wird zum einen von der asymmetrischen Konformation und dem DP beeinflusst, zum anderen hat die spezifische Anordnung der Arabinofuranose-Substituenten entlang des Xylopyranose-Grundgerüsts und die Molmasse Auswirkungen auf die Viskosität (Izydorczyk und Biliaderis 1995). Izydorczyk und Biliaderis (1992b, 1993) zeigen in Untersuchungen, dass sich Fraktionen aus Weizen-Arabinoxylan mit hohen Molmassen, einem hohen A/X-Verhältnis, einem hohen Anteil an Feruloyl-Resten und einem geringen Gehalt von zweifach substituierten Xylose-Bausteinen durch eine hohe Grenzviskosität auszeichnen. Bei niedriger Scherbeanspruchung verhalten sich Arabinoxylan-Lösungen wie Newtonsche Flüssigkeiten; mit steigender Scherrate zeigen sie jedoch scherverdünnende Eigenschaften, welche typisch für pseudoplastisches Material sind (Izydorczyk und Biliaderis 1992a, Ebringerová und Hromadkova 1999).

Arabinoxylan aus Getreide enthält Phenolsäuren (Hydroxyzimtsäurederivate), die nach Oxidation Gele ausbilden (Izydorczyk und Biliaderis 1995, Ebringerová und Heinze 2000). Zur Bildung von dreidimensionalen Netzwerken benötigt Arabinoxylan daher Additive wie Wasserstoffperoxid oder Peroxidase, Ammoniumpersulfat, Eisenchlorid und Linolsäure oder Lipoxygenase, die freie Radikale erzeugen können (Izydorczyk und Biliaderis 1995). Voraussetzungen für die Bildung gut vernetzter Gele sind ein hoher Gehalt an Ferulasäure, ein hohes Molekulargewicht und ein gering mit Arabinofuranose substituiertes Xylopyranose-Grundgerüst (Izydorczyk und Biliaderis 1992a, b). Die weniger stark substituierten Arabinoxylane sind flexibler und können besser Quervernetzungen mit anderen Feruloyl-Gruppen von benachbarten Arabinoxylan-Ketten eingehen, womit ein höheres Gelbildungspotential gegeben ist (Izydorczyk und Biliaderis 1992b, Biliaderis et al. 1995, Izydorczyk und Biliaderis 1995, Dervilly-Pinel et al. 2001, Courtin und Delcour 2002, Rosicka-Kaczmarek et al. 2016).

1.4.2.1 Modifizierte Xylane

Xylan kann durch chemische Modifizierungsreaktionen wie Veresterung, Veretherung und Oxidation als Grundlage für neue funktionelle Polymere und biobasierte Materialien genutzt werden. Bei der Oxidation werden Carboxylgruppen in das Polymer eingeführt (Kapitel 1.2.3.1). Xylan mit seinen zwei sekundären Hydroxylgruppen pro Xylopyranose-Einheit kann zu 2-Keto-, 3-Keto- und 2,3-Diketoxytan oxidiert werden. Des Weiteren ist es möglich, durch oxidative Glycolspaltung vicinaler Dirole 2,3-Dialdehyd-Xylan zu erzeugen, welches wiederum zu 2,3-Dicarboxylxylan (Abb. 14) oxidiert werden kann (Heinze et al. 2004a).

2,3-Dicarboxylxylan,
R = Grundgerüst aus
Xylopyranose-Bausteinen

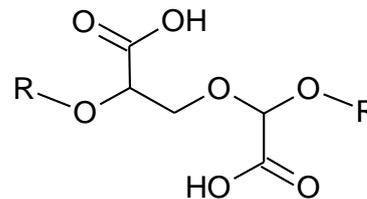


Abbildung 14: 2,3-Dicarboxylxylan nach Oxidation von Xylan nach Heinze et al. (2004a)

Matsumura et al. (1990) nutzen für die Umwandlung von Xylan aus Haferspelzen in 2,3-Dicarboxylxylan ein zweistufiges Verfahren mit Periodsäure und Natriumchlorid (Matsumura et al. 1990, Heinze et al. 2004a). Untersuchungen von Bagdi et al. (2017) zu den Effekten einer Hydroxyl-Radikal-Oxidation von Arabinoxylan zeigen, dass sich durch dieses Verfahren der Gehalt an Ferulasäuren in Arabinoxylan nicht verringert, die mittlere molare Masse der Arabinoxylane jedoch sinkt. Bei Versuchen zur oxidativen Quervernetzung durch Peroxidase und Wasserstoffperoxid wurde im modifizierten Xylan weniger Ferulasäure als im Ausgangsmaterial detektiert. Die Autoren erklären diesen Effekt mit der Bildung von Di- und Triferulasäure-Verknüpfungen (Bagdi et al. 2017).

Bei einer Veresterung wird es Carbonsäurederivaten ermöglicht, mit dem Xylan unter heterogenen oder homogenen Bedingungen zu reagieren (Heinze et al. 2004a). Thiebaud und Borredon (1998) verwenden für die Veresterung von Holzmehl aus Eichenholz und Weizenkleie ein lösungsmittelfreies Verfahren, bei dem Octansäurechlorid zum trockenen Substrat gegeben wird. Als Produkt wird ein Holzmehl mit einem um 87% höheren Gewicht und einem um 60% höheren Ester-Anteil erzeugt (Thiebaud und Borredon 1998, Heinze et al. 2004a). Bei einer homogenen Umsetzung kann als Lösungsmittel *N,N*-Dimethylformamid (DMF) in Kombination mit Lithiumchlorid (LiCl) verwendet werden (Heinze et al. 2004a). Die Herstellung von Weizenstroh-Hemicellulose-Stearaten (Abb. 15) kann zum Beispiel in einer DMF/LiCl-Lösung erfolgen, wobei

Triethylamin und 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Base und Katalysator verwendet werden. Bei den erzeugten Stearaten steigt die Degradationstemperatur von 220 – 400°C bei nativem Xylan auf 280 – 480°C (Sun et al. 2000).

Weizenstroh-Xylan-Stearat,
R = H oder in Abhängigkeit
es DS $-(\text{CH})_{16}\text{CH}_3$

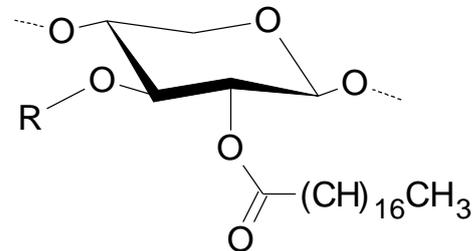


Abbildung 15: Ester von Stearinsäure an Weizenstroh-Xylan nach Sun et al. (2000)

Hettrich et al. (2006) nutzen zur heterogenen Derivatisierung von Haferspelzenxylan (M_w 79200 g/mol) eine Synthese mit Succinsäureanhydrid (Succylierung) und eine Synthese mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure als Katalysator (Acetylierung). Bei der Erzeugung von anorganischen Xylan-Estern kommen hingegen zwei homogene Sulfatierungen mit DMSO und Amidosulfonsäure oder DMF und Essigsäureanhydrid und Chlorsulfonsäure zum Einsatz. Die acetylierten Produkte zeigen gute Löslichkeiten in DMSO und in einer Mischung aus 90% Methylenchlorid und 10% Methanol (Hettrich et al. 2006).

Kationische Gruppen werden meistens über die Bildung von Ethern in die Xylan-Struktur eingeführt. Dafür wird das Polymer unter alkalischen Bedingungen homogen oder heterogen mit kationischen Reaktanten umgesetzt, welche Halogene oder Epoxidringe als reaktive Einheiten tragen (Heinze et al. 2004a, Schwikal 2007). Als Veretherungsreaktionen kommen generell die Williamsonsche Ethersynthese, die alkalisch katalysierte Epoxidaddition, die Michaelanologe Addition und die Alkylierung mit Diazoverbindungen in Frage (Schwikal 2007). Bei Untersuchungen der Auswirkungen einer heterogenen oder homogenen Derivatisierungsmethode auf Xylan werden die höchsten DS-Werte bei einem homogenen Verfahren und dem Einsatz von 2-Propanol, Natronlauge und Natriummonochloracetat (Na-MCA) erzielt (Petzold et al. 2006b).

Das Xylan wird dabei erst in Natronlauge gelöst, anschließend mit 2-Propanol versetzt und reagiert im Anschluss daran mit dem zugefügten Na-MCA. Beim heterogenen Verfahren hingegen wird das Xylan vor der Zugabe von Natronlauge und Na-MCA erst in 2-Propanol suspendiert (Petzold et al. 2006a, Petzold et al. 2006b). Derivate mit einem DS-Wert von mindestens 0,3 sind wasserlöslich. Carboxymethyl-Xylane senken die Oberflächenspannung von Wasser, wobei die heterogen modifizierten Xylane einen deutlicheren Rückgang der Oberflächenspannung bewirken. Diese Phänomene erklären Petzold et al. (2006a) mit dem Funktionalisierungsmuster der Xylane, welches unter

heterogenen Bedingungen unregelmäßiger wird und eine höhere Anzahl zweifach substituierter Xylopyranose-Einheiten enthält (Petzold et al. 2006a).

Eine weitere Möglichkeit zur Kationisierung ist die Umsetzung von Xylan mit Epichlorhydrin. Dadurch werden Chlorhydroxypropylgruppen gebildet, welche anschließend mit tertiärem Amin quaternisiert werden (Heinze et al. 2004a). Zur Erzeugung von Carboxymethylxylan (Abb. 16) wird das im alkalischen Milieu aktivierte Xylan nach dem Prinzip der Williamsonschen Ethersynthese mit Natriummonochloracetat umgesetzt (Schwikal 2007). Birken-Xylan hingegen wurde durch heterogene alkalisch katalysierte Epoxidaddition unter dem Einsatz von Natronlauge, 1,2-Dimethoxyethan (DME) und 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (EPTA) derivatisiert (Schwikal et al. 2006). Das so synthetisierte kationische 2-Hydroxypropyltrimethylammonium-Xylan (HPMA-Xylan) kann DS-Werte von 1,64 erreichen und ist ab einem DS-Wert von 0,36 wasserlöslich (Schwikal et al. 2006).

Natrium-Carboxymethylxylan,
R = H oder in Abhängigkeit
des DS $\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$

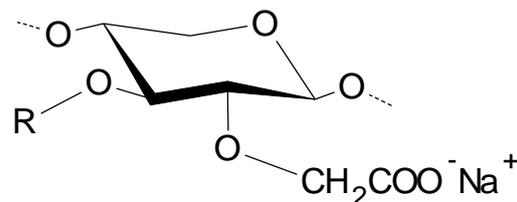


Abbildung 16: Natrium-Carboxymethylxylan nach Schwikal (2007)

Ein anderer Ansatz für die Modifikation von Arabinoxylan ist die Veränderung des Arabinose/Xylose-Verhältnisses durch enzymatischen Abbau von Arabinose-Substituenten. Marquez-Escalante et al. (2018) nutzen dafür eine α -L-Arabinofuranosidase, die selektiv bei zweifach substituierten Xylopyranose-Einheiten die an der C3-Position verknüpfte Arabinofuranose abspaltet. Durch den enzymatischen Abbau der Arabinose wird das A/X-Verhältnis von 0,68 auf 0,51 gesenkt. Durchgeführte Versuche zur Gelbildung zeigen, dass ein niedriges A/X-Verhältnis die Ausbildung von Diferulasäure-Quervernetzungen steigert und die rheologischen und mikrostrukturellen Eigenschaften von Arabioxylan-Gelen verbessern kann (Marquez-Escalante et al. 2018).

1.4.3 Verwendung von Xylan

Hemicellulose findet Verwendung als Gel, Folie, Beschichtung, Zusatz in Klebstoffen und Geliermittel sowie als stabilisierende und viskositätssenkende Zusätze in der Pharmazie, der Lebensmittelindustrie und weiteren Industriebereichen (Ebringerová et al. 2005, Ebringerová 2006, Naidu et al. 2018). Des Weiteren lassen sich aus Xylan Chemikalien wie Butanol, Aceton, Ethanol und Milchsäuren herstellen. Xylan kann zu-

dem als Ausgangsstoff für die Erzeugung von Furfural und Xylose genutzt werden. Die Xylose kann anschließend zu Xylit umgesetzt werden und in dieser Form als Süßungsmittel Verwendung finden (Stscherbina und Philipp 1991, Naidu et al. 2018). Im Weiteren werden bekannte Interaktionseigenschaften von Xylan in Verbindung mit Stärke, die Einsatzmöglichkeiten von Xylan in der Papierindustrie und die Erzeugung von Folien aus Xylan vorgestellt, da diese Anwendungen in Bezug zur vorliegenden Arbeit stehen. Informationen zu Anwendungen von Xylan in anderen Bereichen lassen sich unter Anderem in Quellen wie Hansen und Plackett (2008) Rosicka-Kaczmarek et al. (2016), Naidu et al. (2018) finden.

1.4.3.1 Xylan-Stärke-Interaktionen

Hemicellulose und im Besonderen Xylan wird ein Einfluss auf die Qualitätsmerkmale von Gebäck wie dem Volumen des Brotlaibs, der Textur der Brotkrume und dem Altbackenwerden zugesprochen. Über die Ursachen und Wirkungsweisen und darüber, welche Hemicellulosen einen Effekt auf die Backqualität von Weizenmehl haben, gibt es widersprüchliche Untersuchungsergebnisse (Kim und D'Appolonia 1977b, a, Gudmundsson et al. 1991, Biliaderis et al. 1995). Die Varianz der Ergebnisse hängt vor allem mit der Vielfalt von Hemicellulose zusammen, welche sich teilweise deutlich durch ihren Ursprung, ihre Reinheit und ihre Zusammensetzung unterscheidet (Biliaderis et al. 1995, Rosicka-Kaczmarek et al. 2016).

Kim und D'Appolonia (1977b) zeigen durch Untersuchungen an Weizenmehl und daraus isolierten wasserlöslichen und unlöslichen Hemicellulosen, dass sich durch die Zugabe von Hemicellulosen zu Stärkegelelen das Ausmaß der Retrogradation (Kapitel 1.2.3) reduzieren lässt, der Zusatz von Hemicellulose jedoch keinen Einfluss auf die Bildung der Stärkegele hat. Durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hemicellulosen und den Stärkebestandteilen Amylose und Amylopektin wird demnach verhindert, dass es zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amylose und Amylopektin kommt. Wasserlösliche Hemicellulose geht dabei Verbindungen mit Amylopektin ein, wohingegen sich wasserunlösliche Hemicellulose über Wasserstoffbrückenbindungen mit Amylopektin und Amylose verbindet (Kim und D'Appolonia 1977b). Bei der Retrogradation von Stärke handelt es sich um eine langsame Zwei-Phasen-Rekristallisation, bei der zuerst die Amylose-Matrix und dann das Amylopektin kristallisieren (Miles et al. 1985, Silverio et al. 1996, Tegge 2004, Vallons et al. 2014).

Die auf Basis dieser Ergebnisse entwickelte Theorie geht davon aus, dass durch die Interaktion zwischen den Hemicellulosen und den Stärkebestandteilen weniger Stärke

zur Rekristallisation zur Verfügung steht und sich dadurch das Altbackenwerden von Brot verringern lässt (Kim und D'Appolonia 1977a, b). Dem widerspricht die von Gudmundsson et al. (1991) anhand von Versuchen mit Roggen-Arabinoxylan entwickelte These. Sie gehen davon aus, dass wasserlösliche Arabinoxylane nur einen Effekt auf die Retrogradation von Stärke haben, weil das Xylan, mit seinem hohen Wasserbindungsvermögen, der Stärke das zur Retrogradation benötigte Wasser entzieht. Durch diese Untersuchungen konnte zusätzlich gezeigt werden, dass das Amylose/Amylopektin-Verhältnis der verwendeten Stärken keine Auswirkungen auf die Verzögerung der Rekristallisation durch das zugesetzte wasserlösliche Arabinoxylan hat (Gudmundsson et al. 1991).

Biliaderis et al. (1995) beschäftigten sich mit der Wirkung von wasserlöslichem Weizen-Arabinoxylan unterschiedlicher Molmassen auf die Backeigenschaften von Weizenmehl. Das zugesetzte hochmolekulare Arabinoxylan (1.201.600 g/mol) führt bis zu einer Menge von 0,5 Gew.% bei den untersuchten Broten zu einer Steigerung des Volumens. Bei einem höheren Gehalt von hochmolekularem Arabinoxylan wird der Teig durch die hohe Viskosität am Aufgehen gehindert. Der Zusatz von niedermolekularem Arabinoxylan (134.600 g/mol) hindert den Teig nicht am Aufgehen; der Effekt der Volumen-Steigerung ist aber geringer als bei dem hochmolekularen Arabinoxylan (Biliaderis et al. 1995). Durch die Zugabe der wasserlöslichen Arabinoxylane wird der Feuchtigkeitsgehalt der Brotkrume erhöht und die Festigkeit verringert. Brote mit hochmolekularem Arabinoxylan sind dabei feuchter und weicher als Brote mit niedermolekularem Arabinoxylan. Biliaderis et al. (1995) sehen als Grund für das Altbackenwerden von Brot ähnlich wie Gudmundsson et al. (1991) die Retrogradation von Stärke und als Faktor dafür das für die Retrogradation von Amylopektin zur Verfügung stehende Wasser. Die Qualität des erzeugten Brots hängt ihrer Ansicht nach von der Menge und dem Molekulargewicht des hinzugefügten Arabinoxylans und der Backqualität des verwendeten Mehls ab (Biliaderis et al. 1995).

1.4.3.2 Einsatz von Xylan in der Papierherstellung

Hemicellulosen und besonders Xylane sind wichtige Bestandteile von Zellstoffen, welche maßgeblich auf die Festigkeitseigenschaften von Papier wirken. Der zusätzliche Einsatz von isolierten Xylanen in Papier ist noch nicht Stand der Technik, wurde aber in verschiedenen Forschungsvorhaben untersucht (Ebringerová und Hromadkova 1999, Schönberg et al. 2001, Kabel et al. 2007, Ramírez et al. 2008, Köhnke et al. 2009, Schwikal et al. 2011, Deutsche et al. 2014). Nachfolgend wird auf die Möglichkeiten von Xylan bei der Papierherstellung eingegangen und es werden neue Ansätze zum Einsatz von Xylan in der Papiererzeugung vorgestellt.

Bei dem chemischen Aufschluss von Holz kommt es je nach Verfahrensbedingungen zu einem Verlust von Hemicellulose (Kapitel 1.3.1). Da Xylan-Cellulose-Interaktionen jedoch für gute Festigkeitseigenschaften in Papieren sorgen, ist das Vorhandensein von Hemicellulose bei der Herstellung von Zellstoffen aus Holz wünschenswert (Schönberg et al. 2001, Kabel et al. 2007). Bei den Festigkeiten scheint besonders der Scott-Bond-Wert, mit dem die Delaminationsbeständigkeit von Papier und Pappe geprüft wird (Fellers et al. 2012), von Xylan auf der Oberfläche der Fasern positiv beeinflusst zu werden. Dabei hat der Gehalt des auf den Fasern adsorbierten Xylans eine größere Wirkung, als der Xylan-Gehalt in den Fasern (Schönberg et al. 2001). Der Zusatz von Hemicellulose und besonders von Xylan in der Masseleimung von Papieren (Kapitel 1.3.5.1) kann sich daher positiv auf die Festigkeitseigenschaften von Papier auswirken (Ramírez et al. 2008, Köhnke et al. 2009, Schwikal et al. 2011, Deutschle et al. 2014).

Bei der Adsorption von Xylan auf Zellstofffasern wirken verschiedene Eigenschaften der Hemicellulose und der Cellulose zusammen (Schönberg et al. 2001, Kabel et al. 2007, Ramírez et al. 2008). So gibt es zum Beispiel einen Zusammenhang zwischen der mittleren Molmasse und der Struktur und den Adsorptionseigenschaften von Xylan auf bakterieller Cellulose. Die höchste Adsorptionsrate wird dabei mit einem weitestgehend linearen Haferspelzenxylan mit wenigen Arabinofuranose-Substituenten erreicht (Kabel et al. 2007, Ramírez et al. 2008). Zusätzlich verbessert eine hohe Molmasse die Retention und damit die Festigkeiten der hergestellten Prüfblätter aus gebleichtem und ungebleichtem Sulfatzellstoff (Ramírez et al. 2008).

Ramírez et al. (2008) zeigen zudem, dass der Zeitpunkt der Xylan-Zugabe einen Einfluss auf die Festigkeiten von Papier haben kann. Wird das Xylan vor der Zellstoffmahlung hinzugefügt, kommt es bei den hergestellten Prüfblättern zu einem signifikanten Anstieg der Zug- und der Berstfestigkeit. Des Weiteren kann eine Erhöhung der Adsorptionsrate des Xylans festgestellt werden (Ramírez et al. 2008).

Durch elektrostatische Interaktionen zwischen funktionellen Gruppen ist es möglich, die Adsorption von Xylan auf die Zellstofffasern und die Festigkeitseigenschaften von Papier zu verbessern (Schwikal et al. 2011, Deutschle et al. 2014). So gelang es Köhnke et al. (2009), durch die Kationisierung von Gerstenspelzen-Xylan zu 2-Hydroxypropyltrimethylammonium-(Glucurono)arabinoxylan (DS 0,2) die Adsorptionsrate auf Sulfatzellstoff von 20% (nativ) auf 80% (kationisiert) zu steigern. Die Adsorption des nativen (Glucurono)arabinoxylans wird nach Ansicht der Autoren durch seinen relativ hohen Anteil an Arabinofuranose-Substituenten behindert, wohingegen die Ad-

sorption der kationischen Xylane auf die anionischen Fasern durch die elektrostatischen Interaktionen erleichtert wird (Köhnke et al. 2009).

Schwikal et al. (2011) betrachten in ihrer Studie den Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte der eingesetzten Materialien und den mechanischen Eigenschaften des erzeugten Papiers. Verwendet wird hier Birken-Xylan, das heterogen zu 2-Hydroxypropyl-Trimethylammonium-4-O-Methylglucuronoxylan kationisiert wird. Bei einem Zusatz von 9% kationisiertem Xylan (MS 0,1), bezogen auf die Masse des eingesetzten Zellstoffes, steigt die Zugfestigkeit im Vergleich zum unbehandelten Zellstoff um 60%. Untersuchungen zur Berstfestigkeit zeigen die gleiche Tendenz (Schwikal et al. 2011).

Deuschle et al. (2014) untersuchen die Einflüsse von kationischem Arabinoxylan aus Haferspелzen und Weizen auf die Eigenschaften von Papier. Die höchsten Festigkeiten werden durch eine Zugabe von 4 Gew.% kationischem Haferspелzenxylan (DS 0,07) erreicht. Die Zugfestigkeit dieser Papiere steigt auf 38 Nm/g, und die Berstfestigkeit beträgt 2,3 kPa*m²/g. Bei der Weizenxylan-Zugabe werden die besten Effekte bei Derivaten mit einem DS-Wert von 0,04 erreicht. Die Berstfestigkeit der Papiere steigt jedoch nur auf 1,7 kPa m²/g. Ein Effekt auf die Zugfestigkeit des Papiers konnte nicht festgestellt werden. Deuschle et al. (2014) nehmen an, dass das hier verwendete Haferspелzenxylan mit seinem Anteil von 5,7 mol% 4-O-Methyl-Glucuronsäure für eine bessere interne Stabilität der Xylan-Struktur und für eine bessere Dispersion des Xylans auf den Fasern sorgt, wohingegen dieser Effekt bei dem Weizenxylan, welches nur Spuren von Uronsäure-Gruppen aufweist, nicht eintritt (Ebringerová et al. 2005, Saulnier et al. 2012, Deuschle et al. 2014). Bei weiterführenden Untersuchungen wurden die Festigkeiten von Papieren mit kationischem Haferspелzenxylan mit denen von Papieren mit kationischer Stärke als Additiv verglichen. Dabei wurde deutlich, dass Papiere mit kationischer Stärke eine höhere Reißfestigkeit besitzen als Papiere mit Xylan-Zusatz. Als Gründe hierfür sehen Deuschle et al. (2014) die niedrigere Molmasse des Xylans und den unterschiedlichen molekularen Aufbau der beiden Polymere. Stärke besteht zu einem Teil aus dem verzweigten Amylopektin (Kapitel 1.2.1), wohingegen Xylan meist lineare Strukturen aufweist. Die höhere Reißfestigkeit kann demnach durch die hohe Molmasse der Stärke und das verzweigte Amylopektin hervorgerufen werden, welches bei der Prüfung der Reißfestigkeit verhindert, dass Fasern aus dem Papiernetzwerk herausgezogen werden (Deuschle et al. 2014).

1.4.3.3 Einsatz in der Oberflächenbeschichtung

Die Verwendung nachwachsender Rohstoffe für die Entwicklung biologisch abbaubarer Verpackungen ist ein Forschungsschwerpunkt, bei dem in den letzten Jahren auch Xylan im Blickfeld der Untersuchungen steht. Ein Ansatzpunkt ist die direkte Leimung (Kapitel 1.3.5.2) von Papier mit Formulierungen, die Hemicellulose enthalten. Farhat et al. (2017) verwenden für die Leimung von Papieren Hemicellulosen, die alkalisch aus Rutenhirse isoliert wurden. Die Hemicellulosen setzten sich zu 77,4% aus Xylose und 6,3% aus Arabinose zusammen. Die Formulierungen enthalten Hemicellulose, Wasser und in der Variante mit einem Vernetzungsmittel zusätzlich Ammonium-zirkonium-(IV)-carbonat (AZC). Das zugefügte AZC erhöht bei einem Gehalt von 5 – 10% die Viskosität der Formulierung. Eine höhere Dosierung führt zu einer fehlerhaften Viskositätsmessung, da diese von AZC-Agglomeraten gestört wird. Zur Beschichtung wird ein 61 µm dicker Film auf das Papier aufgetragen. Alle geleimten Papiere zeichneten sich im Vergleich zum nicht geleimten Rohpapier durch einen höheren Glanz, eine glattere Oberfläche und eine bessere Wasserbeständigkeit der Papieroberfläche aus. Für das Rohpapier wurde ein Glanz von 9%, eine Oberflächenglätte von 18 µm und eine Wasserbeständigkeit von 1950 s ermittelt. Die von Farhat et al. (2017) mit Hemicellulose und Wasser geleimten Papiere erreichten einen Glanz von 21,1%, eine Rauigkeit von 8,6 µm und eine Beständigkeit gegen Wasser von 2260 s. Der Zusatz von 5% AZC zur Formulierung bewirkt eine weitere Verbesserung der Papiereigenschaften; so stieg der Glanz des Papiers auf 30,6%, die Rauigkeit der Oberfläche sank auf 7,5 µm und die Papieroberfläche hielt 2680 Sekunden dem Wasser stand (Farhat et al. 2017).

Ein weiterer sinnvoller Ersatz für Verpackungsmaterialien aus fossilen Ressourcen können auch Kombinationen von Folien aus Bio-Polymeren und Papier sein. Bei einer derartigen Kombination steuert Papier seine guten mechanischen Eigenschaften bei, während die Folien die Barriere-Eigenschaften mit sich bringen. Ramos et al. (2017) setzten dazu Carboxymethyl-Xylan und mit 2-Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid modifiziertes Buchen-Xylan ein. Zur Herstellung der Papier/Xylan-Laminate wird ein Papier aus gebleichtem Eukalyptus-Zellstoff (80 g/m²) mit einer vorbereiteten Xylan-Folie unter Druck per Kalanders beschichtet. Die Haftung der Folie auf dem Papier wird dabei hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den funktionellen Gruppen der Xylan-Derivate und der Papieroberfläche bewirkt. Die erzeugten Verbundwerkstoffe zeigen gute Barriere-Eigenschaften gegenüber Feuchtigkeit und verringern die Wasserdampfpermeabilität von Papier um das 30-fache (Ramos et al. 2017).

1.4.3.4 Xylan als Grundlage für Folien

Für die Entwicklung biologisch abbaubarer Folien sind nachwachsende Rohstoffe äußerst wichtig. Auch hier steht Xylan im Blickfeld von Untersuchungen (Buchanan et al. 2003, Stepan et al. 2012, Stevanic et al. 2012, Ramos et al. 2017). So untersucht die Arbeitsgruppe Buchanan et al. (2003) die Eigenschaften von 0,03 mm dicken Folien aus Mischungen von Cellulose- und Arabinoxylan-Estern. Die aus Maisfaser-Arabinoxylan hergestellten Ester besitzen ein hohes Molekulargewicht und Glasübergangstemperaturen von 61 bis 138°C. Temperaturen von über 200°C führen jedoch zu einem signifikanten und schnellen thermischen Abbau. Für die Erzeugung der Folien wird das Arabinoxylan-Acetat zusammen mit dem Cellulose-Acetat gelöst. Die Transparenz der Folien wird dabei von der Wahl des Lösungsmittels beeinflusst. Optisch klare Folien wurden durch die Verwendung einer Mischung von 10 bis 20 Gew.% Aceton und Wasser erreicht (Buchanan et al. 2003). Der Einfluss des Substitutionsgrades auf die Flexibilität von Folien aus acetyliertem Roggen-Arabinoxylan steht im Zentrum der Forschung von Stepan et al. (2012). Zugversuche beweisen, dass die Bruchbelastung mit dem Anstieg des Substitutionsgrades korreliert, das Elastizitätsmodul jedoch nicht signifikant beeinflusst wird. Allgemein sind die Festigkeiten aller Folien bemerkenswert hoch und liegen ungefähr bei 60 MPa. Die Glasübergangspunkte der acetylierten Arabinoxylane ermöglichen eine Herstellung der Folien bei Temperaturen von 150 – 200°C. Stepan et al. (2012) kommen zu dem Ergebnis, dass sich Xylan für den Einsatz als Verpackungsfolie und als Matrix in Verbundwerkstoffen eignet (Stepan et al. 2012).

Folien die z.B. für die Verpackung von Lebensmitteln verwendet werden sollen, müssen über gute Sauerstoffbarriere-Eigenschaften verfügen. Zur Verbesserung dieser Barriere-Eigenschaften stellen Stevanic et al. (2012) Verbundwerkstoffe aus nativem Roggen-Arabinoxylan und nanofibrillierter Cellulose (NFC) aus gebleichtem Fichten-Sulfitzellstoff her. Folien aus reinem Arabinoxylan erreichen in dieser Studie eine Permeabilität von $1,0 \text{ (cm}^3 \text{ } \mu\text{m)}/(\text{m}^2 \text{ Tag kPa})$. Folien mit einem Anteil von 75% NFC konnten mit $0,8 \text{ (cm}^3 \text{ } \mu\text{m)}/(\text{m}^2 \text{ Tag kPa})$ bessere Barriere-Eigenschaften aufweisen. Zudem bewirkt die Zugabe von NFC eine verringerte Feuchtigkeitsaufnahme, verbesserte Festigkeitseigenschaften und eine höhere Flexibilität der Folien. Stevanic et al. (2012) nehmen an, dass zwischen den verstärkenden Cellulose-Fibrillen und der Arabinoxylan-Matrix eine starke Vernetzung vorliegt (Stevanic et al. 2012).

2 Experimenteller Teil – Material und Methoden

Nachfolgend werden die eingesetzten Materialien, Charakterisierungsmethoden und die für Berechnungen verwendeten Formeln vorgestellt. Es wird auf die Herstellung der Ausgangsmaterialien, der kationisierten Xylane, der xylanhaltigen Stärkeformulierungen und auf die Oberflächenleimung von Papieren eingegangen. Des Weiteren werden die bei der Papierprüfung angewandten Prüfmethoden aufgezeigt.

2.1 Material

Die in diesem Forschungsvorhaben verwendeten Materialien wurden bezüglich ihrer Eigenschaften und Interaktionen untersucht. Zur Modifizierung der Xylane wurden aus den Ausgangsmaterialien Xylanderivate hergestellt. Zusätzlich wurden zur besseren Charakterisierung enzymatische Abbauprodukte der Xylane erzeugt. Zur Klärung von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Materialien wurden xylanhaltige Stärkeformulierungen unter Anwendung verschiedener Rezepturen und Herstellungsmethoden produziert. Im Anschluss daran kamen ausgewählte Formulierungen bei der Oberflächenleimung von Wellpappenrohpapier zum Einsatz.

2.1.1 Stärke

Insgesamt wurden in dieser Arbeit zwei native Weizenstärken verwendet: zum einen eine Weizenstärke von der Firma Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH und zum anderen eine Weizenstärke, die von der Unternehmensgruppe Crespel & Deiters GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellt wurde. Des Weiteren wurden vom Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung (TITK, Rudolstadt/ Deutschland) rheologische Untersuchungen mit einer von der Papierfabrik Adolf Jass GmbH enzymatisch behandelten Weizenstärke durchgeführt (Tab. 1).

Tabelle 1: Eingesetzte Weizenstärke

| Stärke | Ausgangsmaterial | Produzent |
|---------------|-------------------------|---|
| WS1 | Weizen | Crespel & Deiters GmbH & Co. KG, Ibbenbüren/ Deutschland |
| WS2 | Weizen | Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH, Hamm/ Deutschland |
| WSE | Weizen | Papierfabrik Adolf Jass GmbH, Schwarza/ Deutschland |

2.1.2 Xylan

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Arabinoxylan aus Weizen handelt es sich um ein Nebenprodukt der Stärkeherstellung. Insgesamt wurden 6 Arabinoxylane (Tab. 2) aus verschiedenen Ansätzen von der Firma Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) zur Untersuchung zur Verfügung gestellt (Kapitel 1.4.1.2). Das untersuchte Arabinoxylan aus Haferspelzen der Firma Peter Kölln wurde mittels alkalischer Extraktion isoliert (Kapitel 1.4.1.1).

Tabelle 2: Untersuchte Xylane

| | <u>Ausgangsmaterial</u> | <u>Produzent</u> |
|--------------------------|---|--|
| Weizenxylan | | |
| WX1 | | |
| WX2 | | |
| WX3 | Weizen, Prozesswasser aus der Stärkeproduktion | Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH, Hamm/ Deutschland |
| WX4 | | |
| WX5 | | |
| WX6 | | |
| Haferspelzenxylan | | |
| HX | Haferspelzen, Peter Kölln KGaA, Elmshorn/ Deutschland | Universität Hamburg, Institut für Holzwissenschaften, Lohbrügge/ Deutschland |

2.1.3 Xylan-Derivate

An den oben aufgeführten Ausgangsxylanen wurden am TITK Derivatisierungen im 100 g-Labormaßstab durchgeführt. Durch die Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen von 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (EPTA) je Anhydroxylose-Einheit (AXE) (QUAB 151, SKW QUAB Chemicals, Inc., Saddle Brook/ USA) und durch die Variationen weiterer Reaktionsparameter wie NaOH-Konzentration und das Lösen der Xylane mit oder ohne Aufkochen (Tab. 40) standen 43 verschiedene kationische Xylan-Produkte für Untersuchungen zur Verfügung.

Nach der Charakterisierung dieser Xylan-Derivate wurden optimale Reaktionsparameter abgeleitet und am TITK im 1 kg-Maßstab drei kationische Xylane (kAX1, kAX2 und kAX3) hergestellt. Als Ausgangsxylan für diese Derivate wurde WX3 verwendet. Die Umsetzung erfolgte bei einer NaOH-Konzentration von 4% nach vorherigem Aufkochen der Suspension. Die Derivatisierung von kAX1 wurde mit einem AXE:EPTA-

Verhältnis von 1:0,05, bei kAX2 einem Verhältnis von 1:0,10 und bei kAX3 einem Verhältnis von 1:0,15 durchgeführt.

2.1.4 Enzymatische Abbauprodukte - Arabinogalactan

Für die enzymatischen Abbauten wurden 10 mg_{otro} des abzubauenen Materials in ein 2 mL-Reaktionsgefäß (SafeSeal, PP, REF 72.695, SARSTEDT AG & CO, Nümbrecht/ Deutschland) eingewogen. Die Enzymlösungen wurden mit einer Aktivität von 600 nkat dazu pipettiert und die Reaktionsgefäße mit Pufferlösung aufgefüllt. Die Reaktionsgefäße wurden verschlossen und dann bei den für das jeweilige Enzym optimalen Bedingungen für die Dauer von 24, 48 und 72 Stunden im Eppendorf-Enzymschüttler (Eppendorf ThermoMixer F2.0, Hamburg/ Deutschland) bei 1.300 rpm inkubiert. Informationen zu den Enzymen und den Inkubationsbedingungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Enzympräparate mit verwendeten Abbaubedingungen

| Produkt | Pufferlösung | pH | Temperatur [°C] | Produzent |
|---------------------------------|----------------------------|-----|-----------------|--|
| NS 22036 | Essigsäure/ Ammoniumacetat | 4,5 | 45 | Novozymes A/S Bagsvaerd/ Dänemark |
| NS 22002 | Essigsäure/ Ammoniumacetat | 4,5 | 45 | Novozymes A/S Bagsvaerd/ Dänemark |
| Biogasyum 2X | Essigsäure/ Ammoniumacetat | 4,5 | 45 | ASA-Spezialenzyme GmbH Wolfenbüttel/ Deutschland |
| Biogasyum XL | Essigsäure/ Ammoniumacetat | 4,5 | 45 | ASA-Spezialenzyme GmbH Wolfenbüttel/ Deutschland |
| Xylanase from Thermomyces I. | Ammoniumacetat | 6,8 | 65 | Sigma-Aldrich Co. St. Louis/ USA |
| Cellic Tec2 | Essigsäure/ Ammoniumacetat | 4,5 | 45 | Novozymes A/S Bagsvaerd/ Dänemark |
| Deltazym VR VX | Essigsäure/ Ammoniumacetat | 4,5 | 65 | WeissBioTech GmbH, Ascheberg/ Deutschland |

Nach dem Ende der Reaktionen wurden die Enzyme durch Abkochen bei 100°C (1023 Abdampfwasserbad, GFL Gesellschaft für Labortechnik mbH, Burgwedel/ Deutschland) denaturiert. Um die flüchtigen Pufferlösungen für die Messung in der SEC zu entfernen, wurden die Proben eingefroren und mit einem Rotations-Vakuum-Konzentrator (RVC 2-18) in Verbindung mit einer Gefriertrocknungsanlage (ALPHA 2-4 LSC), beides von der Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH aus Osterode am Harz/ Deutschland, bei maximalem Vakuum gefriergetrocknet.

Nach der Entfernung der Pufferlösung wurden die trockenen Substanzen direkt im Reaktionsgefäß im SEC-Eluenten (DMSO:H₂O im Verhältnis 9:1 v/v, CAS-Nr.: 67-68-5, mit 0,05 mol/l LiBr, >99%, wasserfrei, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe/ Deutschland) aufgenommen, gelöst und vermessen (Kapitel 2.2.6.1).

2.1.4.1 Isolierung von Arabinogalactan

Um die enthaltenen Arabinogalactane zu isolieren, erfolgte ein enzymatischer Abbau des in den Proben vorhandenen Arabinoxylans. Dieser wurde mit der Xylanase NS 22036 der Firma Novozymes A/S Bagsvaerd/ Dänemark durchgeführt. Dazu wurde die Enzymlösung mit bi-dest. Wasser im Verhältnis 1:100 verdünnt. Für den enzymatischen Abbau wurden die WX- und HX-Proben in einer Duranglasflasche 600 nkat Enzymlösung versetzt und mit einem für das Enzym im optimalen pH-Bereich liegenden Essigsäure/ Ammoniumacetat-Puffer aufgefüllt. Die Inkubation wurde für 24 Stunden bei 45°C (Inkubationshaube TH 30, Edmund Bühler GmbH, Hechingen/ Deutschland; Rollmischer BTR-10P RATEK Instruments Pty Ltd, Victoria/ Australien) durchgeführt. Anschließend wurden die Mischungen eine Stunde in einem Trockenschrank bei 105°C denaturiert. Je Ansatz wurden zwei Proben für die SEC-Untersuchung entnommen und die restliche Mischung mit 0,02% Natriumazid (CAS-Nr.: 26628-22-8, Art.Nr.: 13412, Riedel-de Haën AG, Seelze/ Deutschland) versetzt.

Zur Isolierung des in den entstandenen Produkten enthaltenen Arabinogalactans wurden Dialysen durchgeführt. Die Suspensionen wurden dafür in Dialyseschläuche (Spectrapor membrane tubing, 1. 40 mn x 100ft, m.w.cntoft: 6000 – 8000, cylind. dia: 25,5 mm, Spectrum Medical Industries Inc., Los Angeles/ USA) überführt, die in mit bi-dest. Wasser befüllten 5 L-Bechergläsern fixiert wurden. Das bi-dest. Wasser wurde durch die Verwendung von Rührfischen und Magnetrührern (IKA C-MAG HS 7, IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen/ Deutschland) in ständiger Bewegung gehalten und über den Dialysezeitraum von 7 Tagen täglich gewechselt.

Die in den Dialyseschläuchen verbleibenden Produkte wurden jeweils 2-mal 5 min bei 20.000 rpm zentrifugiert (SORVALL RC 5c Plus, Thermo Fisher Scientific, Waltham/ USA). Nach dem ersten Zentrifugationsdurchgang wurde der Überstand in Rundkolben überführt. Die Rückstände wurden erneut in bi-dest. Wasser gelöst und zentrifugiert. Im Anschluss daran wurden Überstände und Rückstände für die Gefriertrocknung ebenfalls in Rundkolben überführt.

Die Überstandslösungen wurden anschließend in den Rundkolben in ein Kühlbad getaucht und rotierend eingefroren (Rotavapor <R> der BÜCHI Labortechnik AG, Flawil/ Schweiz; Tauchbecken LAUDA ECO RE 1050, LAUDA DR. R. WOBSEER GmbH &

Co.KG, Lauda-Königshofen/ Deutschland). Als Temperierflüssigkeit wurde 1,2-Propandiol und deionisiertes Wasser im Verhältnis 1:1 verwendet. Für die anschließende Gefriertrocknung wurde ein ALPHA 2-4 LSC Gefriertrockner der Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH aus Osterode am Harz/ Deutschland verwendet. Der Kolbeninhalt wurde für mind. 24 Stunden bei einem Vakuum von 1,030 mbar und einer Eiskondensationstemperatur von -82°C getrocknet. Die hergestellten Produkte wurden im Anschluss daran in einem Exikator bis zu ihrer weiteren Analyse gelagert.

2.1.5 Xylanhaltige Stärkeformulierungen

Die in dieser Arbeit untersuchten xylanhaltigen Stärkeformulierungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Vorbereitung. Alle im Labormaßstab erzeugten xylanhaltigen Stärkeformulierungen wurden unter Verwendung eines Wasserbades gelöst. Die Vorbereitung der Stärkeformulierungen für die Leimpresse erfolgte in einem Jet-Kocher. Diese Stärkeformulierungen wurden von der PTS in DMSO konserviert und den Projektpartnern für weitere Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

2.1.5.1 Herstellung von Formulierungen im Wasserbad

Zur Probenvorbereitung wurden jeweils 98,8 g kaltes Wasser in eine Duranglasflasche eingewogen und mit einem Rührfisch bestückt. Unter starkem Rühren (Heidolph MR 3001 K, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach/ Deutschland) wurden daraufhin jeweils 0,9 g_{otro} Weizenstärke 5 min lang homogenisiert. Die Flaschen wurden mit aufgelegtem Verschluss (um den Wasserverlust zu minimieren) in einem auf 80°C temperierten Wasserbad (Wasserbad SW 20 JULABO GmbH, Seelbach/ Deutschland) platziert und 30 min unter ständigem Rühren (Magnetrührer MIXdrive 15 HT, 2mag AG, München/ Deutschland) erwärmt. Anschließend wurden jeweils 0,3 g_{otro} Xylan zu den Stärke-Lösungen gegeben und unter ständigem Rühren (Heidolph MR 3001 K, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach/ Deutschland) für 5 min gekocht. Die erzeugten Formulierungen wurden anschließend untersucht oder bis zu ihrer weiteren Analyse eingefroren.

2.1.5.2 Thermo-oxidative Kochung von Formulierungen

Die kontinuierliche thermo-oxidative Kochung wurde von der PTS bei 135°C im Technikumsmaßstab durchgeführt. Ein Ansatz umfasste 30 L die sich aus 3,39 kg Stärke und 26,61 L Wasser zusammensetzten und eine Stoffkonzentration von 10% aufwiesen. WX3-Zusätze wurden den Formulierungen in verschiedenen Mengenverhältnissen zugegeben. Für die Kochung wurde ein Jetkocher der Firma Cavitron® von Hagen & Funke Verfahrenstechnik GmbH (Sprockhövel/ Deutschland) verwendet.

Ein Teil der erzeugten Stärkeformulierungen wurden von der PTS auf einen Feststoffgehalt von 7,5% verdünnt und rheologisch (Kapitel 2.2.9.2) untersucht. Ein anderer Teil wurde mit 80°C warmen DMSO für weitere Charakterisierungen konserviert.

2.1.5.3 Enzymatische Kochung von Formulierungen

Von der PTS durchgeführte kontinuierliche Jet-Kochungen in enzymatischer Kochweise erfolgten bei 80 und 130°C im Jetkocher der Firma Cavitron® von Hagen & Funke Verfahrenstechnik GmbH (Sprockhövel/ Deutschland). Dazu wurde nach 3 min Konvertierung die Inaktivierung für 12 min angeschaltet. Die Zubereitungsmenge eines Ansatzes umfasste 15 L, bei einem Feststoffgehalt von 10%. Dazu wurden 1,69 kg Stärke mit 13,31 L Wasser verwendet. Den Formulierungen wurden WX3 und WX3-Derivate in verschiedenen Mengenverhältnissen zugefügt. Reine Stärkeformulierungen und Mischungen mit WX3-Derivaten wurden mit bakterieller Amylase Warozym A152 der Firma Wöllner GmbH (Ludwigshafen/ Deutschland) versetzt. Zudem wurde eine reine WX3-Formulierung hergestellt.

Proben der erzeugten Stärkeformulierungen wurden von der PTS auf einen Feststoffgehalt von 7,5% verdünnt und rheologisch untersucht (Kapitel 2.2.9.2) oder für weitere Charakterisierungen in 80°C warmem DMSO konserviert. Zudem wurden jeweils 12 L ausgewählter Formulierungen für die Leimung von Wellpappenrohpapieren (Kapitel 2.1.6.1) verwendet.

2.1.6 Wellpappenrohpapier

Das für die Oberflächenleimung verwendete Wellpappenrohpapier wurden von der Smurfit Kappa Hoya Papier und Karton GmbH (Hoya/ Deutschland) zur Verfügung gestellt.

2.1.6.1 Leimpresenauftrag

Für die Oberflächenleimung wurde das Rohpapier 24 Stunden bei 80% relativer Luftfeuchtigkeit und 30°C klimatisiert. Der Feststoffgehalt der verwendeten Formulierungen wurde auf 7,5% verdünnt, für eine Leimung wurden jeweils 12 L benötigt. Die Oberflächenleimung der Wellpappenrohpapiere erfolgte bei einem Walzendruck von 3,5 bar, einer Umfangsgeschwindigkeit von 30 m/min, einer Leitwalzentemperatur von 90°C und einer Sumpftemperatur von 48°C. Von der PTS wurde die Oberflächenleimung in einer Leimpresse der Meissener Maschinenbau MMB AG (Meißen/ Deutschland) vorgenommen.

Die anschließende Trocknung wurde einmal zylinderseitig mit Silikonpapier und zweimal ohne Silikonpapier in einem Trockner (Meissener Maschinenbau MMB AG, Mei-

ßen/ Deutschland) durchgeführt. Die Umfangsgeschwindigkeit während der Trocknung betrug 4,6 m/min bei einer Zylindertemperatur von 130°C. Im Anschluss daran wurden die beleimten Papiere bis zur weiteren Untersuchung (Kapitel 2.2.10) bei Normklima klimatisiert.

2.1.6.2 Recycling

Die beleimten Wellpappenpapiere und das Wellpappenrohpapier wurden von der PTS eingeweicht und in einem Standarddesintegrator (DIN EN ISO 5263:2004) aufgeschlagen. An dem Material wurde nach der PTS-Methode RH-014/2015 die CSB-Abgabe bestimmt. Anschließend wurden im Rapid-Köthen-Blattbildner erneut Blätter erzeugt und bis zur weiteren Charakterisierung (Kapitel 2.2.10) bei Normklima klimatisiert.

2.2 Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden die zur Charakterisierung der untersuchten Materialien verwendeten Methoden vorgestellt.

2.2.1 Kohlenhydratbestimmung

Zur Bestimmung enthaltener Kohlenhydrate wurden die zu untersuchenden Materialien unter anderem einer sauren oder enzymatischen Hydrolyse unterzogen und das Hydrolysat anschließend mittels Borat-AEC (Anionenaustauschchromatographie) analysiert.

2.2.1.1 Saure Hydrolyse

Für die Bestimmung der Kohlenhydratgehalte mittels Borat-Anionenaustauschchromatographie (AEC) wurden Xylane, Xylanderivate, Stärken und isolierte Arabinogalactane einer einstufigen sauren Hydrolyse unterzogen. Dabei wurden 100 mg_{otro} des jeweiligen Stoffes eingewogen und mit 8 mL dest. Wasser durch kurzes Aufkochen suspendiert. Die hergestellten Suspensionen wurden jeweils mit 2,04 mL 0,5 molarer Schwefelsäure (CAS-Nr.: 7664-93-9, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe/ Deutschland) versetzt und in einem Autoklaven (Systec VX-75, Systec GmbH, Linden/ Deutschland) 40 min bei 120°C unter 1,2 bar Druck hydrolysiert. Nach dem Abkühlen wurden die Proben mit dest. Wasser in 100 mL-Messkolben überführt und die Messkolben bis zum Eichstrich mit dest. Wasser aufgefüllt und geschüttelt.

Die Wellpappenpapiere wurden für die Bestimmung der Kohlenhydratgehalte geflufft (Analysenmühle A10, Jank & Kunkel KG, IKA-Labortechnik, Staufen/ Deutschland) und einer zweistufigen sauren Hydrolyse unterzogen. Von dem jeweiligen Wellpappenpapier wurden jeweils 100 mg_{otro} in ein Reaktionsgefäß (verkürztes Reagenzglas) eingewogen, mit 1 mL 72%iger Schwefelsäure versetzt und bei 30°C in einem Thermostaten (T301, Peter Huber Kältemaschinenbau AG, Offenburg/ Deutschland) hydrolysiert. Diese Vorhydrolyse wurde exakt nach 1 h durch Zugabe von 3 mL dest. Wasser gestoppt und die Proben mit 25 mL dest. Wasser in einen 50 mL-Messkolben überführt. Von dem recycelten Wellpappenpapier wurden jeweils 200 mg_{otro} eingewogen, mit 2 mL 72%iger Schwefelsäure versetzt und ebenfalls bei 30°C in einem Thermostaten (T301, Peter Huber Kältemaschinenbau AG, Offenburg/ Deutschland) hydrolysiert. Diese Vorhydrolyse wurde exakt nach 1 h durch Zugabe von 6 mL dest. Wasser gestoppt und die Proben mit 50 mL dest. Wasser in einen 100 mL-Messkolben überführt. Anschließend wurden die Proben 40 min bei 120°C und 1,2 bar Druck autoklaviert

(Systec VX-75, Systec GmbH, Linden/ Deutschland). Nach dem Abkühlen der Messkolben wurden diese mit dest. Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt und geschüttelt.

Die in den so erzeugten Hydrolysaten enthaltenen Rückstände wurden mittels G4-Glasfiltertiegeln, deren Gewicht vorher bestimmt wurde, abfiltriert. Von jedem Filtrat wurde eine Probe für die Zuckeranalytik und eine Rückstellprobe entnommen. Die Glasfiltertiegel mit den Hydrolyserückständen wurden mit dest. Wasser säurefrei gewaschen, bei 105°C 24 Stunden im Trockenschrank getrocknet und die Rückstände gravimetrisch bestimmt.

Die Bestimmung der Kohlenhydratgehalte wurde bei den Xylanen, den Stärken und den Wellpappenrohpapieren in Dreifach- und bei den Xylanderivaten in Doppelbestimmung durchgeführt.

2.2.1.2 Enzymatische Bestimmung des Stärkegehaltes

Für die Ermittlung des Stärkegehaltes der untersuchten Xylane wurde ein mit Natriumazid (CAS-Nr.: 26628-22-8, Art.Nr.: 13412, Riedel-de Haën AG, Seelze/ Deutschland) versetzter 0,1 M Ammoniumacetatpuffer (pH 4,7) aus Essigsäure (CAS-Nr.: 64-19-7, Art. A/0400/PB15, Fisher Scientific GmbH, Schwerte/ Deutschland), Ammoniaklösung (CAS-Nr.: 1336-21-6; Art.Nr.: 2672.1011, Th. Geyer GmbH & Co. KG, Renningen/ Deutschland) und dest. Wasser angesetzt. Mit diesem Ammoniumacetatpuffer wurde eine Enzymlösung hergestellt, die im Verhältnis 1:1 jeweils 0,05% α -Amylase (aus *Bacillus Subtilis*, Pcode:101606293, Sigma-Albrich Co., St. Louis/ USA) und Amyloglucosidase (aus *Apergillus niger*, PCode: 101601642, Sima-Albrich Co., St. Louis/ USA) enthält.

Von den Xylanen und Stärken wurden jeweils 300 mg_{otro} mit 7,5 mL dieser Enzymlösung versetzt und 24 Stunden bei 46°C inkubiert (Inkubationshaube TH 30, Edmund Bühler GmbH, Hechingen/Deutschland, Rollmischer BTR-10P, RATEK Instruments Pty Ltd, Victoria/ Australia). Nach dem Abkühlen wurden die Rückstände mittels G4-Glasfiltertiegeln abfiltriert (ohne Vakuum) und das Filtrat für die Stärkebestimmung entnommen (Kapitel 2.2.1.4).

Für die Untersuchung der Wellpappenrohpa-piere wurde jeweils 25 mg_{otro} gefluftes (Analysenmühle A10, Jank & Kunkel KG, IKA-Labortechnik, Staufen/ Deutschland) Material in ein 2 mL-Reaktionsgefäß (SafeSeal, PP, REF 72.695, SARSTEDT AG & CO, Nümbrecht/ Deutschland) eingewogen und mit 0,75 mL Enzymlösung versetzt. Die Ansätze wurden für 24 Stunden bei 46°C und 1.300 rpm im Eppendorf-Enzymschüttler (Eppendorf ThermoMixer F2.0, Hamburg/ Deutschland) inkubiert. Im Anschluss wurden die Proben für 10 min bei 5.000 rpm zentrifugiert (Tischzentrifuge Sigma 201, Sigma

Laborzentrifugen GmbH, Osterode/ Deutschland) und 0,2 mL des Überstand zur weiteren Analyse (Kapitel 2.2.1.4) entnommen. Alle Untersuchungen wurden in Doppelbestimmung durchgeführt.

2.2.1.3 Bestimmung des Gehaltes an freier Glucose

Für die Bestimmung der in den Xylanen frei vorliegenden Glucose wurden jeweils 300 mg_{otro} der Xylane mit 7,5 mL des in Kapitel 2.2.1.2 beschriebene Ammoniumacetatpuffers (pH 4,7) aufgeschlämmt und sofort (ohne Inkubationszeit) mittels G4-Glasfiltertiegeln abfiltriert (ohne Vakuum). Das Filtrat wurde anschließend für die Chromatografische Trennung (Kapitel 2.2.1.4) entnommen.

2.2.1.4 Chromatografische Trennung

Für die chromatografische Trennung aller erzeugten Filtrate wurde ein Dionex-Ultimate-3000-Anlage (Sunnyvale/ USA) und eine mit Anionenaustauscherharz MCI Gel CA08F (Mitsubishi Chemical, Tokyo/ Japan) gepackte Säule (Omnifit, 5 × 120 mm, gepackt bei 65°C) verwendet. Die mobile Phase bestand aus einem 2-Kalium-Tetraborat-Borsäure-Puffer aus 2-Kalium-Tetraborat (CAS-Nr.: 12045-78-2, 99,5%, Chempur, Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe/ Deutschland), Borsäure (CAS-Nr.: 10043-35-3, ChemSolute, Th. Geyer GmbH & Co. KG, Renningen/ Deutschland) und Wasser: 0,3 M (A: pH 8,6) und 0,9 M (B: pH 9,5). Die Trennung wurde bei 65°C mit einer Flussrate von 0,7 mL/min durchgeführt. Das Elutionsprogramm begann mit 90% A und 10% B und veränderte sich innerhalb von 35 min auf 10% A und 90% B. Diese Rate wurde für 8 min konstant gehalten und anschließend innerhalb von 7 min wieder auf ein Verhältnis von 90% A und 10% B geändert. Vor dem Nachweis wurde eine Nachsäulen-Derivatisierung mittels Cu-Bicinchoninat-Lösung (0,35 mL/min) bei 105°C in einer Teflon-Spule (30 m Länge und 0,3 mm Durchmesser) durchgeführt. Die freien Kohlenhydrate wurden bei einer Wellenlänge von 560 nm über UV/VIS-Detektion detektiert (Lorenz et al. 2016).

2.2.2 Elementaranalyse

Für die Elementaranalyse der Polysaccharide wurde ein vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold/ Deutschland) verwendet. Für die CHNS-Verbrennungsanalytik wurden jeweils 10 mg der Proben und 10 mg der jeweiligen Proben unter Zugabe des 4- bis 5-fachen der Probeneinwaage an WO₃ (Wolframtrioxid) in Zinnkapseln eingebracht. Während der Messung fungierte Helium als Trägergas.

2.2.3 Aschegehalt

Für die Bestimmung der nicht organischen Bestandteile in den untersuchten Materialien wurden diese verascht. Zur Vorbereitung wurden die verwendeten Porzellan-Tiegel bei 525°C in einem Muffelofen (Nabertherm, Steuereinheit Logotherm Program Controller S 19, Nabertherm GmbH Lilienthal/ Deutschland) vorgeglüht, im Exikator temperiert und ihr Leergewicht bestimmt. Im Anschluss daran wurden von den Xylanen und den Stärken jeweils 5 g_{otro} eingewogen und bei 525°C so lange verascht (mindestens 24 h), bis keine organischen Rückstände mehr vorhanden waren. Im Anschluss an die Veraschung wurden die Tiegel in einem Exikator temperiert und ihr Gewicht bestimmt. Der Aschegehalt der Proben wurde mit folgender Formel (1) berechnet (TAPPI T 211 om-02).

$$Asche = \frac{A \times 100}{B} \quad (1)$$

Asche [%]

A Gewicht der veraschten Probe [g_{otro}]

B Gewicht der Probe [g_{otro}]

2.2.4 Bestimmung der spezifischen Ladungsdichte

Bei allen verwendeten Polysacchariden wurde mittels Polyelektrolyttitration durch Dreifachbestimmung die Ladungsdichte ermittelt. Jeweils 100 mg_{otro} wurden hierzu in einen 100 mL-Weithals-Erlenmeyerkolben eingewogen, der Kolben anschließend mit 100 g bi-dest. Wasser aufgefüllt und das Gesamtgewicht dokumentiert. Zum Lösen der Materialien wurden die Mischungen auf einer Heizplatte mit Thermometer (IKA C-MAG HS 7, IKA ETS-D5, IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen/ Deutschland) unter gelegentlichem Schwenken der Kolben auf 90°C erhitzt. Die Lösungen wurden anschließend 30 s bei 9.500 U/min mit einem T25 digital ULTRA-TURRAX (IKA-Werke GmbH & Co. KG Staufen/ Deutschland) dispergiert. Nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur wurden die Kolben mit der beim Lösevorgang verdunsteten Wassermenge aufgefüllt. Zur Vorbereitung auf die Messung wurden die Lösungen anschließend auf einem Magnetrührer (Heidolph MR 3001 K, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach/ Deutschland) durchmischt.

Die Oberflächenladung der suspendierten Proben wurde mit einem Particle charge detector (PCD-03 pH, Müttek BTG, Herrsching/ Deutschland) detektiert. Bei jeder Untersuchung wurde eine definierte Menge der Lösung per 5 mL-Eppendorf-Pipette entnommen, mit bi-dest. Wasser gemischt und mit einer automatischen Titrationseinheit (702 SM Titrino, Deutsche METROHM GmbH & Co. KG, Filderstadt/ Deutschland) bis

zum Ladungsausgleich titriert. Abhängig von der Ausgangsladung der Proben wurde bei kationischer Ladung Natriumpolystyrolsulfonat (PES-Na, 0,001 N, BTG Instruments GmbH, Herrsching/ Deutschland) und bei anionischer Ladung Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC, 0,001 N, BTG Instruments GmbH, Herrsching/ Deutschland) als Titrationsmittel eingesetzt. Anhand des Verbrauches an Titrationsmittel kann die Ladungsdichte nach Formel (2) berechnet werden (Martorana 2010, Titze 2012).

$$q = \frac{V_1 (\text{Titration}) \times c (\text{Titration}) \times 1.000}{V_2 (\text{Probe}) \times m (\text{Probe})} \quad (2)$$

| | |
|-------|---|
| q | spezifische Ladungsdichte [$\mu\text{eq/g}$] |
| V_1 | Volumen des eingesetzten Titrationsmittels [mL] |
| c | Konzentration des Titrationsmittels [eq/L] |
| 1.000 | Umrechnungsfaktor für die Einheit der Ladungsdichte |
| V_2 | Volumen der eingesetzten Lösung [L] |
| m | Material-Einwaage pro Proben-Lösung [g/L] |

Weitere Erläuterungen zur Formel (2) sind in Anhang 1 aufgeführt.

2.2.4.1 Bestimmung der pH-abhängigen Ladungsdichte

Bei den Polymeren WX3, kAX1, kAX2 und kAX3 wurde die pH-abhängige Ladungsdichte bestimmt. Die Probenvorbereitung und Messung der Oberflächenladung erfolgte wie in Kapitel 2.2.4 vorgestellt. Jedoch wurden die Suspensionen mit bi-dist. Wasser gemischt, das vorher mit 2,5 molarer Schwefelsäure (CAS-Nr.: 7664-93-9, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe/ Deutschland) oder 50%iger Natriumlauge (CAS-Nr.: 1310-73-2, Sigma-Albrich Co., St. Louis/ USA) auf einen pH-Wert von 2, 4, 6, 8 und 10 eingestellt wurde. Zur Berechnung der spezifischen Ladungsdichte wurde Formel (2) verwendet.

2.2.5 Ferulasäure-Bestimmung

Für die Bestimmung der in den Xylanen und isolierten Arabinogalactanen enthaltenen Ferulasäure wurden die Proben verseift. Dazu wurden 6 mg_{otro} (18 mg_{otro}) des zu untersuchenden Materials mit 1,5 mL (4,5 mL) 22%iger Ammoniaklösung (CAS-Nr.: 1336-21-6; Art.Nr.: 2672.1011, Th. Geyer GmbH & Co. KG, Renningen/ Deutschland) versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt (Universalschüttler SM 30, Edmund Bühler GmbH, Hechingen/ Deutschland). Darauf folgte eine Einingung der Proben im Stickstoffstrom durch Erhitzen auf 80°C im Pierce-Reaktor (Reacti-Therm III™, Heating/Stirring Module, Rockford/ USA). Die eingeeingten Proben wurden

mit 5 mL bi-dist. Wasser aufgenommen und die Ansätze für 30 min erneut im Universalschüttler geschüttelt. Je nach Bedarf erfolgte zusätzlich eine Nachbehandlung im Ultraschallbad (SONOREX DIGITEC DT 510, Bandelin electronic, Berlin/ Deutschland). Über einen Spritzenfilter (Rotilabo-Spritzenfilter, RC Art.Nr.: KC90.1, Porengröße 0,2 µm, Durchmesser 15 mm, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe/ Deutschland) wurden die gelösten Proben anschließend für die HPLC-Messungen in Vials überführt.

Für die Umkehrphasenflüssigchromatographie (RP/HPLC) wurden folgende Geräte der Firma JASCO Germany GmbH aus Gross-Umstadt/ Deutschland eingesetzt: Detektor (multiwavelength detector MD-2010 Plus), Pumpe (PU-2080 Plus), Gradientenformer (quaternary gradient units, LG-208004), Degaser (4-line degasser, DG-208054), Autosampler (AS-2057 Plus). Dazu wurde die Säule Thermo Aquasil C18 (4,6 x 250 mm, 5 µm) von Thermo Fisher Scientific (Waltham/ USA) verwendet. Als Eluenten wurden (A) 0,001 M Phosphorsäure (CAS-Nr.: 7664-38-2; Art. Nr.: 438081-500 mL, >85%, Sigma-Albrich Co., St. Louis/ USA) und (B) Acetonitril (CAS-Nr.: 75-05-8; Art. Nr.: 2653.2500; Gradient grade für die HPLC, Chem Solute, Th. Geyer GmbH & Co. KG, Hamburg/ Deutschland) eingesetzt. Die Untersuchungen wurden bei einer Säulentemperatur von 30°C, einer Wellenlänge von 324 nm und einer Flussrate von 1 mL/min an jeweils 50 µL Probenvolumen durchgeführt.

2.2.6 SEC-Analysen

Für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden zwei verschiedene Systeme für die SEC-Analyse eingesetzt. Alle Ergebnisse wurden per Doppelbestimmung ermittelt.

2.2.6.1 SEC-Analyse von Xylanen und enzymatischen Abbauprodukten

Für die Vermessung der Xylane und der enzymatisch abgebauten Xylane wurden die Proben jeweils direkt im SEC-Eluent (DMSO:H₂O im Verhältnis 9:1 v/v, CAS-Nr.: 67-68-5, mit 0,05 mol/L LiBr, > 99%, wasserfrei, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe/ Deutschland) aufgenommen, gelöst und durch Einmal-Spritzenfilter (CHROMAFIL® RC-45/25, Porengröße 0,45 µm, Durchmesser 25 mm, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren/ Deutschland) in Vials filtriert.

Für die SEC-Analysen wurden folgende Geräte verwendet: HPLC-Pumpe (Smartline 1000, Knauer Wissenschaftliche Geräte GmbH, Berlin/ Deutschland), Degaser (3315alpha, ERC GmbH, Riemerling/ Deutschland), Autosampler (1260 Infinity, Agilent Technologies Inc., Santa Clara/ USA), Säulenofen (CROCO-CIL, amchro GmbH, Hattersheim/ Deutschland), Brechungsindex-Detektor (Shodex RI-71, Showa Denko K.K., Tokyo, Japan), Viskositätsdetektor (PSS Eta2010, Polymer Standards Service GmbH,

Mainz/ Deutschland) und Software (PSS WINGPC unichrom, Polymer Standards Service GmbH, Mainz/ Deutschland). Für die Untersuchungen wurde die Vorsäule PSS GRAM (8x50 mm) und eine Reihe aus 3 PSS GRAM Säulen mit 30, 1.000 und 3.000 Angström je 8x300 mm (10 µm, Trennbereich 100 – 5.000.000 g/mol) der Firma Polymer Standards Service GmbH (Mainz/ Deutschland) verwendet. Die Untersuchungen wurden bei einer Säulentemperatur von 60°C und einer Flussrate von 0,4 mL/min an jeweils 100 µL Probenvolumen durchgeführt. Für die universelle Kalibrierung mittels RI- und Viskositäts-Detektion wurde das PSS Pullulan Kit von 342 bis 337.000 [Da] (Polymer Standards Service GmbH, Mainz/ Deutschland) und D-(+)-Glucose (Anhydrous, zur Analyse, J.T. Baker®) verwendet.

2.2.6.2 SEC-Analyse von Stärke und xylanhaltigen Stärkeformulierungen

In Anlehnung an Radosta (2001) wurden jeweils 2 mL der in DMSO konservierten Formulierungen in 2 mL-Reaktorgefäße (Reacti-Vial™, NO. 13222, Smal Reaction Vials, Pierce Biotechnology Inc., Rockford/ USA) überführt und mit Rührfischen (Rotilabo-Flügel-Magnetührstäbchen, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe/ Deutschland) bestückt im Pierce-Reaktor (Reacti-Therm III™, Heating/ Stirring Module, No. 18940, Pierce Biotechnology Inc., Rockford/ USA) unter Stickstoff 24 h bei 80°C gerührt. Nach 24 h wurde die Temperatur für 5 h auf 120°C erhöht. Zur weiteren Vorbereitung auf die Messung in der SEC wurden die Lösungen nach dem Abkühlen durch Einmal-Spritzenfilter (PTFE, Porengröße 5,0 µm, Hydrophob, Durchmesser 30 mm, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe/ Deutschland) in Vials filtriert.

Bei den SEC-Analysen von xylanhaltigen Stärkeformulierungen wurden folgende Geräte verwendet: HPLC Pumpe (Smartline 1050, Knauer Wissenschaftliche Geräte GmbH, Berlin/ Germany), Degaser (Degassex DG-4400, Phenomenex Inc. Torrance/ USA), Autosampler (1260 Infinity, Agilent Technologies Inc. Santa Clara USA), Säulenofen (sph99, Sark Holland B.V., Emmen/ Niederlande), Lichtstreuungs-Detektor (HELEOS MALS, Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara/ USA), Refractive Index Detektor (Shodex RI-101, Showa Denko K.K., Tokyo/ Japan). Für die Untersuchungen wurde die Vorsäule PSS GRAM (8x50 mm) und die PSS GRAM 30 (1.000; 10.000 Angström je 8x300 mm, 10 µm, Trennbereich 100 – 50.000.000 g/mol) der Firma Polymer Standards Service GmbH (Mainz/ Deutschland) eingesetzt. Bei der verwendeten Mehrwinkel-Lichtstreuungsmessung (MALS) ist keine Kalibrierung mit Standards notwendig, da die Molekülmassen und Molekülradien direkt gemessen werden (Krystek et al. 2012). Als Brechungsindexinkrement (dn/dc) wurde 0,074 mL/g verwendet (Radosta et al. 2001). Als Eluent wurde wasserfreies DMSO (CAS-Nr.: 67-68-5; DMSO mit 0,05 mol/l LiBr, >99%, wasserfrei; Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe/

Deutschland) genutzt. Die Untersuchungen wurden bei einer Säulentemperatur von 60°C und einer Flussrate von 0,4 mL/min an jeweils 100 µL Probenvolumen durchgeführt.

Die Datenaufnahme erfolgte durch die Software Astra 5.3.2.22, Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara/ USA. Im Anschluss daran wurde ein externer Fit der Messdaten mit dem Erweiterungsmodul MMD-GPC (Version 1.2.02, Fraunhofer IAP) zur Software Origin 2016 der Firma OriginLab Coporation (Northampton/ USA) vorgenommen.

2.2.6.3 SEC-Analyse von CMC

Die für die Vermessung der xylanhaltigen und reinen Carboxymethylcellulose (CMC) wurden die Proben jeweils direkt im SEC-Eluent (bi-dest. Wasser mit 0,1 mol/L NaNO₃) aufgenommen und in ein 2 mL-Reaktionsgefäß (SafeSeal, PP, REF 72.695, SARSTEDT AG & CO, Nümbrecht/ Deutschland) 12 Stunden bei 40°C und 1.300 rpm im Eppendorf-Enzymschüttler (Eppendorf ThermoMixer F2.0, Hamburg/ Deutschland) gelöst. Im Anschluss daran wurden die Lösungen als Vorbereitung auf die Messung durch Einmal-Spritzenfilter (CHROMAFIL® RC-45/25, Porengröße 0,45 µm, Durchmesser 25 mm, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren/ Deutschland) in Vials filtriert.

Bei den SEC-Analysen von xylanhaltigen Carboxymethylcellulose wurden folgende Geräte verwendet: HPLC Pumpe (Azura P 6.1L, Knauer Wissenschaftliche Geräte GmbH, Berlin/ Germany), Degaser (ERC 3315a, ERCatech AG, Bern/ Schweiz), Autosampler (1260 Infinity, Agilent Technologies Inc. Santa Clara USA), Säulenofen (CROCO-CIL, amchro GmbH, Hattersheim/ Deutschland), Brechungsindex-Detektor (Shodex RI-501, Showa Denko K.K., Tokyo, Japan), Viskositätsdetektor (PSS Eta2010, Polymer Standards Service GmbH, Mainz/ Deutschland), Software (PSS WINGPC unichrom, Polymer Standards Service GmbH, Mainz/ Deutschland). Für die Untersuchungen wurde eine Vorsäule (7,5x50 mm) und eine Reihe aus den TSKGel-Trennsäulen 1000 PW (7,5x300 mm, 10 µm), 4000 PWXL (7,8x300 mm, 10 µm), 5000 PWXL (7,8x300 mm, 10 µm), 3000 PWXL (7,8x300 mm, 6 µm) der Firma Tosoh Bioscience GmbH (Griesheim/ Deutschland) verwendet. Die Untersuchungen wurden bei einer Säulentemperatur von 40°C und einer Flussrate von 0,4 mL/min an jeweils 100 µL Probenvolumen durchgeführt. Für die universelle Kalibrierung mittels RI- und Viskositäts-Detektion wurde das PSS Pullulan Kit von 342 bis 337.000 [Da] (Polymer Standards Service GmbH, Mainz/ Deutschland) und D-(+)-Glucose (Anhydrous, zur Analyse, J.T. Baker®) verwendet.

2.2.7 Untersuchung der Protein-Verunreinigungen der Weizenxylane

Um zu prüfen, ob enzymatische Verunreinigungen in den Xylanen vorhanden sind, wurden diese mit Stärke inkubiert und anschließend die reduzierenden Zucker bestimmt. Die Inkubationszeiten betragen 0, 8, 12 und 24 Stunden, wobei unterschiedliche Lösungsbedingungen gewählt wurden. Die Versuche wurden mit dem jeweiligem WX und der Stärke WS1 vorgenommen (Tab. 4), zusätzlich wurde als Referenz eine reine WS1-Formulierung untersucht. Die Probenvorbereitung entspricht grundsätzlich der in Kapitel 2.1.5.1 vorgestellten Methode; diese Formulierungen erhalten den Zusatz „> 100°C“, da sie aufgekocht wurden.

Tabelle 4: Versuchsbedingungen für Untersuchungen der Protein-Verunreinigungen der Weizenxylane

| Xylanhaltige Stärkeformulierungen | Inkubationszeit [h] |
|--|----------------------------|
| WS1 < 100°C | |
| WS1 + WX > 100°C | 0, 8, 12, 24 |
| WS1 + WX < 100°C | |
| WS1 + WX1a, WX2a, WX3a | |

Formulierungen, bei denen auf das 5-minütige Kochen der Suspension nach der Zugabe des Xylans verzichtet wurde, werden mit dem Zusatz „< 100°C“ gekennzeichnet. Eine weitere Variante ist das Autoklavieren der Xylane vor der Zugabe zur Stärke. Hier wurde die Stärke statt in 98,8 g jeweils in 68,8 g kaltem Wasser und das jeweilige Xylan vor der Zugabe zur Stärke-Lösung in 30 g Wasser gelöst. Die Xylanlösungen wurden im Autoklaven (Systec VX-75, Systec GmbH, Linden/ Deutschland) für 30 min bei 120°C und 1,2 bar autoklaviert. Das weitere Vorgehen entspricht dem in Kapitel 2.1.5.1. Dieser Versuch wurde ausschließlich mit den Arabinoxylanen WX1, WX2 und WX3 durchgeführt, sie erhalten zur Differenzierung die Bezeichnungen WX1a, WX2a und WX3a. Im Anschluss an die Herstellung wurden die xylanhaltigen Stärkeformulierungen auf Raumtemperatur abgekühlt und nach der Inkubationszeit (Tab. 4) jeweils 2 Proben entnommen und eingefroren.

Die reduzierenden Zucker wurden durch eine Farbreaktion, die durch die Reduktion von 3,5-Dinitrosalicylsäure zu 3-Amino-5-Nitrosalicylsäure (gelb-orange) erfolgt, photometrisch nachgewiesen (Sumner und Graham 1921, Hostettler et al. 1951). Als sogenannte Sumnerreagenz wurde dabei eine Lösung aus 3,5-Dinitrosalicylsäure (CAS-Nr.: 609-99-4, Art.Nr. 128818-100 g, Sigma-Albrich Co., St. Louis/ USA), Kalium-Natrium-Tatrat*4H₂O (CAS-Nr.: 6381-59-5, Art.Nr.: 32312-500 g, Sigma-Albrich Co., St. Louis/ USA), Natriumhydroxid-Plättchen (CAS-Nr.: 1310-73-2, Art.Nr.: 0903, J.T.

Baker Chemicals, Avator Performance Materials, Center Valley/ USA) und dest. Wasser verwendet. Zur Kalibrierung wurden jeweils 25, 50, 75, 100, 125 und 150 mg Glucose (CAS-Nr.: 127-09-7, Art.Nr.: G-7528, $\geq 99,5\%$ HPLC, Sigma-Albrich Co., St. Louis/ USA) in 500 mL-Messkolben eingewogen, mit dest. Wasser aufgefüllt und gelöst.

Für den eigentlichen Nachweis der reduzierenden Zucker wurden entweder 2 mL Kalibrierlösung (Dreifachbestimmung je Kalibrierlösung), 2 mL H₂O als Blindwert (Dreifachbestimmung) oder 2 mL der aufgetauten Stärke-Xylan-Lösungen in Reagenzgläsern vorgelegt, mit 3 mL Sumnerreagenz versetzt und homogenisiert. Die mit Nachtmützen versehenen Reagenzgläser wurden für exakt 5 min in ein kochendes Wasserbad (1023 Abdampfwasserbad, GFL Gesellschaft für Labortechnik mbH, Burgwedel/ Deutschland) gestellt und anschließend 30 s in Eiswasser abgekühlt. Von den in Einwegküvetten (4 mL PS Küvette, Nr. 67.741, Sarstedt AG & Co. KG, Nümbrecht/ Deutschland) überführten Proben wurde nach 30 min mit einem UV/VIS-Spektrometer (Lambda 650UV/VIS Spektrometer, PerkinElmer incorporated, Waltham/ USA) bei einer Wellenlänge von 530 nm die Extinktion detektiert.

$$E = \text{Steigung} \times m(\text{Glucose}) - \text{Achsenabschnitt} \quad (3)$$

$$m(\text{Glucose}) = \frac{(E_P - E_B) + \text{Achsenabschnitt}}{\text{Steigung}} \quad (4)$$

| | |
|---------------------|--|
| E | Extinktion |
| $m(\text{Glucose})$ | Masse der Glucose [$\mu\text{g/mL}$] |
| E_P | Extinktion der Probe |
| E_B | Extinktion des Blindwertes |

Zur Berechnung der reduzierenden Zucker als Glucose-Äquivalent [%] wurden zunächst die Mittelwerte der Extinktion der Mehrfachbestimmungen berechnet und anschließend der Blindwert abgezogen. Die korrigierten Extinktionen der Kalibrierlösungen wurden gegen die Glucosemenge in den Proben [$\mu\text{g/mL}$] aufgetragen und die lineare Regressionsgleichung ermittelt.

2.2.8 Berechnungen

Nachfolgend sind die Grundlagen aller vorgenommenen Berechnungen aufgeführt. Dieses schließt unter anderem Gehalts-, Verhältnis- und DS-Wert-Berechnungen ein.

2.2.8.1 Arabinogalactan-Gehalt

Zur Berechnung des in den Arabinoxylanen enthaltenen Arabinogalactans [%] wurde der Anteil der an Arabinogalactan gebundenen Arabinose mit dem im Arabinoxylan enthaltenen Galactan (% abs.) addiert.

$$AG = (Gal \times UF_{AG}) + Gal \quad (5)$$

AG Arabinogalactan [%]

Gal Galactose [% abs.]

UF_{AG} Umrechnungsfaktor

Als Umrechnungsfaktor werden Arabinose/Galactose-Verhältnisse verwendet. Für Arabinoxylane aus Weizen dient ein A/G-Mittelwert von 0,68 als Umrechnungsfaktor (UF), der auf A/G-Verhältnissen der Veröffentlichung von Loosveld et al. (1997) basiert. Bei Haferspелzen-Arabinoxylan wurde ein aus Ergebnissen von Göllner et al. (2011) berechnetes A/G-Verhältnis von 0,52 als Umrechnungsfaktor verwendet (Deuschle 2015).

2.2.8.2 Arabinose/Xylose-Verhältnis

Die Berechnung des Arabinose/Xylose-Verhältnisses der Arabinoxylane erfolgte aus dem Arabinose- und Xylose-Gehalt, nachdem der rechnerisch bestimmte Arabinose-Gehalt des Arabinogalactans von der Gesamtarabinosemenge subtrahiert wurde.

$$A/X = \frac{(Ara - (Gal \times UF))}{Xyl} \quad (6)$$

A/X Arabinose/Xylose-Verhältnis

Ara Arabinose [% abs.]

Gal Galactose [% abs.]

UF_{AG} Umrechnungsfaktor

Xyl Xylose [% abs.]

2.2.8.3 Kohlenhydrat-Gehalt bezogen auf die Flächenmasse von Papier

Zur die Berechnung des Kohlenhydrat-Gehaltes bezogen auf die Flächenmasse [g/m²] der Wellpappenpapiere wurde der Anteil des jeweiligen Kohlenhydrats [% abs.] durch 100 subtrahiert und mit der Flächenmasse des Papierses multipliziert.

2.2.8.4 Protein-Gehalt

Für die Berechnung des Protein-Gehaltes der untersuchten Proben wurden die durch Elementaranalyse ermittelten Stickstoff-Gehalte (N) mit einem Faktor von 5,33 bei den Xylanen aus Weizen und einen von 5,36 für das Xylan aus Haferspelzen multipliziert (Mossé 1990).

2.2.8.5 DS-Berechnung über den Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalt

Die Berechnung des DS-Wertes der kationisierten Arabinoxylane erfolgte mit den durch Elementaranalyse (Kapitel 2.2.2) ermittelten Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalten der untersuchten Materialien. Für die Berechnung des DS-Wertes wurde Formel (7) (Schwikal et al. 2006, Schwikal et al. 2011) verwendet.

$$DS = \frac{60 \times (w(N_D) - w(N_A))}{14 \times w(C) - 72 \times w(N)} \quad (7)$$

| | |
|----------|---|
| $w(N_D)$ | Stickstoff-Gehalt des derivatisierten Xylans |
| $w(N_A)$ | Stickstoff-Gehalt des jeweiligen Ausgangsxylans |
| $w(C)$ | Kohlenstoff-Gehalt der Xylan-Derivate |

Für diese DS-Berechnung wurde der Stickstoff-Gehalt des jeweiligen Ausgangsxylans vom Stickstoff-Gehalt des Xylan-Derivats subtrahiert.

2.2.8.6 DS-Berechnung über die spezifische Ladungsdichte

Zur Berechnung des DS-Wertes über die spezifische Ladungsdichte (Kapitel 2.2.4) wurde zunächst die Formel (8) zur Berechnung der Molaren Masse des substituierten Arabinoxylans zu Formel (9) umgestellt.

$$M_{AXS} = M_{AX} + DS \times M_S \quad (8)$$

$$M_{AXS} = M_{AX} + DS \times M_S \quad | - M_{AX}$$

$$M_{AXS} - M_{AX} = DS \times M_S \quad | \div M_S$$

$$DS = \frac{M_{AXS} - M_{AX}}{M_S} \quad (9)$$

| | |
|-----------|--|
| M_{AXS} | Molare Masse des substituierten Arabinoxylans [g/mol] |
| M_{AX} | Molare Masse des Arabinoxylans (132 g/mol) |
| DS | Substitutionsgrad |
| M_S | Molare Masse des Substituenten, in diesem Fall QUAB® 151 (151 g/mol) |

Die unbekannte molare Masse des substituierten Arabinoxylans wurde anschließend aus der Einheit der Ladungsdichte q hergeleitet:

$$q = \frac{[mol]}{[g]} \rightarrow q = \frac{n_S}{m_P} = \frac{DS \times n_{AXS}}{n_{AXS} \times M_{AXS}}$$

$$q = \frac{DS}{M_{AXS}}$$

$$M_{AXS} = \frac{DS}{q} \quad (10)$$

| | |
|-----------|---|
| q | spezifische Ladungsdichte [eq/g] oder [mol/g] |
| n_S | Stoffmenge des Substituenten |
| m_P | Masse der Probe |
| n_{AXS} | Stoffmenge des substituierten Arabinoxylans |

Formel (10) wird schließlich für die DS-Berechnung über die spezifische Ladungsdichte in Formel (9) eingesetzt und nach DS umgestellt.

$$DS = \frac{\frac{DS}{q} - M_{AX}}{M_S}$$

$$DS = \frac{DS - M_{AX}q}{M_Sq} \mid \times M_Sq$$

$$M_Sq \times DS = DS - M_{AX}q \mid -DS$$

$$(M_Sq \times DS) - DS = -M_{AX}q$$

$$DS \times (M_Sq - 1) = -M_{AX}q \mid \div (M_Sq - 1)$$

$$DS = \frac{-M_{AX}q}{M_Sq - 1} \mid \times (-1)$$

$$DS = \frac{M_{AX}q}{1 - M_Sq} \quad (11)$$

Mit Formel (11) ist die Berechnung des DS anhand der spezifischen Ladungsdichte möglich. Ein Beispiel zur Dimensionslosigkeit des DS aus Formel (11) wird in Anhang 2 gezeigt.

2.2.9 Rheologie

Die rheologischen Untersuchungen der erzeugten Formulierungen wurden vom TITK und der PTS durchgeführt.

2.2.9.1 Rotationsviskosität

Vom TITK wurden nach der Methode in Kapitel 2.1.5.1 Formulierungen erzeugt und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Viskosität reiner Stärkeformulierung wurde bei einem Feststoffgehalt von 9% und bei Mischungen aus Xylan, Xylan-Derivaten und Stärke bei einem Feststoffgehalt von 12% gemessen. Die Viskositätsbestimmungen wurden bei 64°C in Abhängigkeit vom Schergefälle bis zu einer Drehzahl von ca. 40 1/s durchgeführt. Die Messungen wurden mit einem HAAKE-MARS-40-Rheometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham/ USA) und einer Zylindermesseinrichtung (Z40 DIN, Thermo Fisher Scientific, Waltham/ USA) durchgeführt.

2.2.9.2 Brookfield-Viskosität

Von der PTS wurde die Brookfield-Viskosität aller erzeugten Formulierungen (Kapitel 2.1.5.2 und 2.1.5.3) bei einem Feststoffgehalt von 7,5%, 50°C und 100 rpm gemessen, dazu wurde ein Brookfield RVDV-1+ (Version 5.0, 100 rpm, Spindeln RV1-RV3) der Brookfield Engineering Laboratories, Inc. (Middleboro/ USA) verwendet.

2.2.10 Papierprüfung

Auch die Eigenschaften der geleimten und recycelten Papiere (Kapitel 2.1.6) wurden von der PTS untersucht. Sie umfassen die flächenbezogene Masse (Prüfung nach DIN EN ISO 536:2012-11), den Berstdruck (Prüfung nach DIN EN ISO 2758:2014-12), den Stauchwiderstand quer (SCT quer, Prüfung nach DIN 54518:2004-03) und die Spaltfestigkeit (Scott-Bond, Prüfung nach TAPPI T 569 pm-00).

2.2.11 Einfluss von Weizenxylan auf die thermische Stabilität von Enzymen

Bei weiterführenden Untersuchungen wurde die Wirkung von Weizenxylan auf die thermische Stabilität von α -Amylase und Cellulase betrachtet.

2.2.11.1 Thermische Stabilität von Amylase

Die thermische Stabilität von Amylase wurde anhand des Gehaltes von reduzierenden Zuckern in Stärkeformulierungen nach Inkubation mit unterschiedlich thermisch behandelten α -Amylase-WX-Lösungen nach einer Inkubationszeit von 24 Stunden untersucht. Dazu wurde eine Lösung mit der bakteriellen α -Amylase Amyvlve A30 der Firma LYVEN Colombelles/ Frankreich (Tab. 5) und bi-dist. Wasser im Verhältnis von 1:100 angesetzt. In 5 mL-Reaktorgefäße (Reacti-Vial™, NO. 13222, Smal Reaction Vials,

Pierce Biotechnology Inc., Rockford/ USA) wurden jeweils 12 mg_{otro} WX2 eingewogen und mit 4 mL Enzymlösung versetzt. Anschließend wurden jeweils zwei der Reaktorgefäße im Pierce-Reaktor (Reacti-Therm III™, Heating/ Stirring Module, No. 18940, Pierce Biotechnology Inc., Rockford/ USA) 20 min auf 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 oder 130°C erhitzt.

Tabelle 5: Daten der verwendeten Amylase zur Untersuchung der thermischen Stabilität in Gegenwart von Weizenxyylan

| Produkt | Quelle | pH | Temperatur [°C] | Produzent |
|------------|--------------------------|---------|-----------------|--------------------------------|
| AMLYVE A30 | <i>Bacillus subtilis</i> | 5,8–6,6 | 70 | LYVEN, Colombelles/ Frankreich |

Daraufhin wurden jeweils 36 mg_{otor} WS2 in 5 mL-Reaktorgefäße (Reacti-Vial™, NO. 13222, Smal Reaction Vials, Pierce Biotechnology Inc., Rockford/ USA) eingewogen und mit 4 mL einer der thermisch behandelten WX2-Enzymlösungen inkubiert. Zum Lösen der Stärke wurden die Reaktorgefäße anschließend im Pierce-Reaktor (Reacti-Therm III™, Heating/ Stirring Module, No. 18940, Pierce Biotechnology Inc., Rockford/ USA) 15 min auf 80°C erhitzt. Nach 24 Stunden Inkubation bei Raumtemperatur wurden die Proben eingefroren. Der eigentliche Nachweis der reduzierenden Zucker erfolgt, wie in Kapitel 2.2.7 beschrieben, mittels Sumner-Test.

2.2.11.2 Thermische Stabilität von Cellulase

Die thermische Stabilität von zwei Cellulasen (Tab. 6) wurde anhand von SEC-Analysen (Kapitel 2.2.6.3) an thermisch behandelten Mischungen von WX2, Carboxymethylcellulose (CMC) und Cellulasen nach unterschiedlichen Vorbereitungsbedingungen untersucht. Von der verwendeten CMC (Natriumcarboxymethylcellulose, CAS-Nr.: 9004-32-4; ≥ 99,5%, SD 0,6-0,95; Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe/ Deutschland) wurden 5 g in 1 L Essigsäure-Ammoniumacetat-Puffer (pH 4,75) 72 Stunden lang unter Verwendung eines Laborschüttlers bei 300 rpm (SM-30, Edmund Bühler GmbH, Bodelshausen/ Deutschland) gelöst.

Mit den beiden Cellulasen (Tab. 6) wurden jeweils zwei verschiedene Lösungen angesetzt. Für die Lösung mit WX2 wurden 0,1 mL Enzym und 0,425 g_{otro} WX2 in 100 mL Essigsäure-Ammoniumacetat-Puffer (pH 4,75) gegeben. Als Blindwert wurde reine Enzym-Lösung 100,425 mL Essigsäure-Ammoniumacetat-Puffer (pH 4,75) mit 0,1 mL Enzym versetzt. Von jeder Mischung wurden sechs Ansätze mit einem Volumen von 2,2 mL in 5 mL-Reaktorgefäße (Reacti-Vial™, NO. 13222, Smal Reaction Vials, Pierce Biotechnology Inc., Rockford/ USA) pipettiert. Anschließend wurde jeweils ein Reaktorgefäß pro Lösung im Pierce-Reaktor (Reacti-Therm III™, Heating/ Stirring Module, No.

18940, Pierce Biotechnology Inc., Rockford/ USA) 25 min auf 80, 90, 100, 110, 120 oder 130°C erhitzt.

Tabelle 6: Daten der verwendeten Cellulasen-Präparate

| Produkt | Quelle | pH | Temperatur [°C] | Produzent |
|---------|-----------------------------------|-----|--------------------|--|
| E-CELBA | <i>Bacillus amyloliquifaciens</i> | 6 | 60 | Megazyme International Ireland Ltd., Bray /Irland |
| E-CELAN | <i>Aspergillus niger</i> | 4,5 | 60 | Megazyme International Ireland Ltd., Bray /Irland |

Nach dem Abkühlen wurden je 2 mL der thermisch behandelten Lösungen mit 5 mL CMC-Lösung vermischt und je 1,85 mL dieser Mischungen in 2 mL-Reaktionsgefäß (SafeSeal, PP, REF 72.695, SARSTEDT AG & CO, Nümbrecht/ Deutschland) pipettiert. Anschließend wurden die Mischungen 24 Stunden bei 60°C und Umdrehungen von 1.300 rpm im Eppendorf-Enzymschüttler (Eppendorf ThermoMixer F2.0, Hamburg/ Deutschland) inkubiert.

Nach dem Ende der Reaktionen wurden die Cellulasen durch Abkochen (1023 Abdampfwasserbad, GFL Gesellschaft für Labortechnik mbH, Burgwedel/ Deutschland) denaturiert und die Proben eingefroren. Die Mischungen wurden abschließend mit einem Rotations-Vakuum-Konzentrator (RVC 2-18) in Verbindung mit einer Gefriertrocknungsanlage (ALPHA 2-4 LSC), beides von der Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH aus Osterode am Harz/ Deutschland, bei maximalem Vakuum gefriertrocknet. Die SEC-Analyse erfolgte unter den in Kapitel 2.2.6.3 angegebenen Bedingungen.

2.2.12 Protease-Versuche

Zur Optimierung der Proteolyse am Weizenxylan der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH, Hamm/ Deutschland wurden an WX3 Versuche mit verschiedenen Proteasen (Tab. 7) durchgeführt. Für Versuche mit Alcalase wurden jeweils 0,3 g_{otro} in 48,8 g bi-dest. Wasser gelöstes WX3 mit 72, 144, 288, 576 oder 1152 µL des Enzym-Präparates für 24 Stunden bei Raumtemperatur inkubiert. Bei Protease Type I, Pronase und Pronase E wurden 300, 600 oder 1.200 nkat zu jeweils 0,3 g_{otro} in ca. 49 g bi-dest. Wasser gelöstem WX3 zugesetzt. Von allen Mischungen wurden zudem Blindwerte ohne WX3 bzw. Enzym erzeugt.

Des Weiteren wurden für jede WX3-Enzym-Mischung 50 g bi-dest. Wasser in eine Duranglasflasche eingewogen und mit einem Rührfisch bestückt. Unter starkem Rühren (Heidolph MR 3001 K, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach/

Deutschland) wurden daraufhin jeweils 0,9 g_{tro} Weizenstärke 5 min lang homogenisiert. Die Flaschen wurden mit aufgelegtem Verschluss (um den Wasserverlust zu minimieren) in einem auf 80°C temperierten Wasserbad (Wasserbad SW 20 JULABO GmbH, Seelbach/ Deutschland) platziert und 30 min unter ständigem Rühren (Magnetrührer MIXdrive 15 HT, 2mag AG, München/ Deutschland) erwärmt.

Tabelle 7: Eigenschaften der für Proteolyse-Versuche verwendeten Proteasen

| Produkt | Quelle | pH | Temperatur [°C] | Produzent |
|-----------------|-------------------------------|-----|--------------------|--|
| Alcalase | <i>Bacillus licheniformis</i> | 7-9 | 30-60 | Novozymes A/S Bagsvaerd/Dänemark |
| Protease Type I | Rinderpankreas | | | Sigma-Aldrich Co. St. Louis/ USA |
| Pronase | <i>Streptomyces griseus</i> | 7-8 | 40-60 | Roche Diagnostics GmbH, Mannheim/ Deutschland |
| Pronase E | <i>Streptomyces griseus</i> | 6-7 | 40 | Sigma-Aldrich Co. St. Louis/ USA |

Anschließend wurde jeweils eine WX3-Enzym-Mischung mit einer Stärke-Suspension gemischt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur inkubiert. Die erzeugten Formulierungen wurden bis zu ihrer weiteren Analyse eingefroren. Die Kohlenhydratgehalte wurden mittels Sumner-Test (Kapitel 2.2.7) und Borat-AEC (Kapitel 2.2.1) bestimmt.

3 Spezieller Teil – Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakteristika verwendeter Materialien

Nachfolgend werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen vorgestellt und diskutiert. Der Fokus liegt dabei auf der Charakterisierung ausgewählter Arabinoxylane und deren anwendungsorientierten Eigenschaften. Außerdem werden die Eigenschaften der isolierten Arabinogalactane und der hergestellten Xylan-Derivate betrachtet.

3.1.1 Eigenschaften der Arabinoxylane

Gegenstand der Untersuchungen der Arabinoxylane waren zum einen organische und anorganische Bestandteile, funktionelle Gruppen, Molmassen und die spezifischen Ladungsdichten. Zum anderen wurde die Wirkung der Arabinoxylane auf die Viskosität von Stärkeformulierungen untersucht.

3.1.1.1 Kohlenhydrat-Zusammensetzung von Arabinoxylan

Nach einer einstufigen sauren Hydrolyse der Arabinoxylane wurden die monomeren Kohlenhydrate durch Borat-Anionenaustauschchromatographie (Borat-AEC) bestimmt (Kapitel 2.2.1). Bei der Borat-AEC wird als stationäre Phase ein starker Anionenaustauscher verwendet, in der mobilen Phase werden die vorliegenden Kohlenhydrate mit Borsäure komplexiert. Vor dem eigentlichen Nachweis erfolgt eine Nachsäulen-Derivatisierung mit Cu^{2+} -Bicinchoninat-Lösung. Die eigentliche Messung der Kohlenhydrate erfolgt durch die Detektion der spezifischen UV-Absorptionen der Kupferkomplexe (Weiß 2001, Lorenz et al. 2016, Lorenz 2018). Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Die Xylose-Anteile (Xyl) der Weizenxylane (WX) liegen in einem Bereich von ca. 31 bis 37%; WX3 mit 37,1% weist hier den höchsten Xylose-Gehalt auf. Arabinose (Ara) macht einen Anteil von 28 bis 33% der WX aus. Die meiste Arabinose ist in den Arabinoxylanen WX1 (33,1%) und WX3 (30,6%) enthalten. Der Galactose-Gehalt (Gal) der WX variiert zwischen ca. 8 bis 13%, wobei in WX1 (13,0%) die meiste Galactose zu finden ist. WX5 enthält mit 9,2% den höchsten und WX4 mit 3,9% den niedrigsten Glucose-Anteil. Das Haferspelzenxylan (HX) weist mit 70,8% den höchsten Xylose-Anteil der untersuchten Xylane auf. Mit 8,8% Arabinose und 2,0% Galactose liegt das HX dagegen deutlich unter den entsprechenden Gehalten der WX. Lediglich der Anteil der enthaltenen Glucose entspricht mit 5,5% dem Glucose-Gehalt der WX. Weitere Kohlenhydrate wie Rhamnose und Mannose sind Tabelle 8 als andere Zucker zusammengefasst; ihr Anteil ist mit $< 2\%$ bei allen untersuchten Arabinoxylanen sehr gering.

Der Hydrolyse-Rückstand kann neben Lignin, Bestandteile wie Protein und Asche enthalten und liegt bei den untersuchten Arabinoxylanen zwischen 1,4% (WX3) und 4,8% (WX6). Das HX liegt mit seinem Rückstand von 3,4% im mittleren Bereich.

Tabelle 8: Analyse der Kohlenhydrate von Arabinoxylanen nach einstufiger saurer Hydrolyse mittels Borat-Anionenaustauschchromatographie (AEC)

| Arabinoxylan | Xyl | Ara | Gal | Glc | andere Zucker [°] | Rückstand |
|--------------|----------|------|------|-----|----------------------------|-----------|
| | [% abs.] | | | | | [%] |
| WX1 | 37,0 | 33,1 | 13,0 | 4,3 | 0,7 | 2,9 |
| WX2 | 33,9 | 29,8 | 10,4 | 8,6 | 1,1 | 2,3 |
| WX3 | 37,1 | 30,6 | 7,6 | 6,8 | 0,8 | 1,4 |
| WX4 | 30,9 | 28,0 | 12,1 | 3,9 | 0,8 | 4,4 |
| WX5 | 33,1 | 27,8 | 8,9 | 9,2 | 0,6 | 1,6 |
| WX6 | 36,3 | 29,9 | 8,3 | 4,3 | 1,9 | 4,8 |
| HX | 70,8 | 8,8 | 2,0 | 5,5 | 0,1 | 3,4 |

[°] Rhamnose und Mannose

Die auf der Grundlage von Literaturangaben (Loosveld et al. 1997, Göllner et al. 2011, Deutsche 2015) berechneten Arabinogalactan-Anteile und Arabinose/Xylose-Verhältnisse (A/X) der Proben werden in Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9: Berechnung des AG-Anteils und des A/X-Verhältnisses

| Arabinoxylan | Xyl | Ara | Gal | AG [°] | A/X* |
|--------------|----------|------|------|-----------------|------|
| | [% abs.] | | | [%] | |
| WX1 | 37,0 | 33,1 | 13,0 | 21,7 | 0,66 |
| WX2 | 33,9 | 29,8 | 10,4 | 17,5 | 0,67 |
| WX3 | 37,1 | 30,6 | 7,6 | 12,8 | 0,69 |
| WX4 | 30,9 | 28,0 | 12,1 | 20,3 | 0,64 |
| WX5 | 33,1 | 27,8 | 8,9 | 14,8 | 0,66 |
| WX6 | 36,3 | 29,9 | 8,3 | 14,0 | 0,67 |
| HX | 70,8 | 8,8 | 2,0 | 3,0 | 0,11 |

Die Berechnungsgrundlagen sind im Kapitel [°]2.2.8.1 und *2.2.8.2 dargestellt.

Bei den WX bewegt sich das A/X-Verhältnis in einem Bereich von 0,64 (WX4) und 0,69 (WX3), wohingegen HX lediglich ein A/X-Verhältnis von 0,11 aufweist. Der Arabino-

galactan-Anteil (AG) des HX ist mit 3% ebenfalls niedriger als in den WX-Proben, bei denen Werte zwischen 12,8% (WX3) und 21,7% (WX1) Arabinogalactan berechnet wurden. Da es sich bei dem in den WX enthaltenen Arabinogalactan aufgrund seiner Menge um einen wesentlichen Bestandteil dieser Produkte handelt, wurde es isoliert und charakterisiert. Die gewonnenen Erkenntnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 3.1.2 betrachtet.

3.1.1.2 Anorganische Bestandteile und Proteingehalt von Arabinoxylan

Zur Bestimmung des Aschegehaltes wurden die Arabinoxylane in einem Muffelofen verascht und anschließend der Aschegehalt bestimmt (Kapitel 2.2.3). Die Ergebnisse in Tabelle 10 zeigen, dass WX6 mit 1,4% die geringste Menge anorganischer Bestandteile (Asche) enthält. Die anderen WX bewegen sich mit ihrem Asche-Anteil in einem Rahmen von 3,4% (WX1) bis 5,9% (WX2). HX enthält 4,6% Asche und befindet sich damit im Bereich von WX3 und WX4.

Tabelle 10: Aschegehalt, Elementaranalyse und Protein-Gehalt der Arabinoxylane

| Arabinoxylan | Asche | Elementaranalyse [%] [°] | | | | Protein ^{°°} |
|--------------|-------|-----------------------------------|------|-----|-----|-----------------------|
| | [%] | N | C | H | S | [%] |
| WX1* | 3,4 | 1,5 | 45,3 | 6,6 | 0,3 | 8,2 |
| WX2 | 5,9 | 1,6 | 45,1 | 6,6 | 1,4 | 8,6 |
| WX3 | 4,8 | 1,4 | 44,6 | 6,4 | 0,7 | 7,5 |
| WX4 | 4,7 | 2,9 | 45,7 | 6,6 | 0,6 | 15,3 |
| WX5 | 4,3 | 2,2 | 44,9 | 6,6 | 0,7 | 11,6 |
| WX6 | 1,4 | 3,0 | 46,1 | 6,6 | 0,5 | 15,9 |
| HX** | 4,6 | 0,4 | 46,1 | 6,4 | 0,1 | 1,9 |

[°] aschekorrigiert

^{°°} Die Berechnungsgrundlagen sind in Kapitel 2.2.8.4 dargestellt.

* S < Nachweisgrenze, Messwert nur näherungsweise korrekt

** S < Bestimmungsgrenze, Messwert nur näherungsweise korrekt

Der Stickstoff- (N), Kohlenstoff- (C), Wasserstoff- (H) und Schwefel-Gehalt (S) der Arabinoxylane wurde mittels Elementaranalyse untersucht (Kapitel 2.2.2). Die Arabinoxylane enthalten durchschnittlich 45,4% Kohlenstoff und 6,5% Wasserstoff (Tab. 10). WX2 enthält mit 1,4% den meisten Schwefel. Der Schwefel-Anteil der anderen Xylane liegt in einem Bereich zwischen 0,1 und 0,7%, wobei Werte $\leq 0,3\%$ aufgrund der geringen Menge mit einem großen analytischen Fehler behaftet sind. Bei den WX wurden

Stickstoff-Gehalte von 1,4 (WX3) bis 3,0% (WX6) ermittelt. Diese Werte sind deutlich höher als der Stickstoff-Gehalt des HX, welcher 0,4% beträgt.

Anhand des ermittelten Stickstoffes wurde der Protein-Gehalt der Xylane berechnet (Kapitel 2.2.8.4, (Mossé 1990)). Die Ergebnisse (Tab. 10) machen deutlich, dass WX mehr Protein enthält als das HX. So weist WX6 beispielsweise 15,9% Protein auf, wohingegen für HX nur ein Protein-Anteil von 1,9% berechnet wurde. Selbst das WX3 mit dem niedrigsten Protein-Anteil aller Weizenxylane liegt mit 7,5% Protein noch deutlich über dem Gehalt des HX.

3.1.1.3 Molmasse von Arabinoxylan

Die Molmasse (Tab. 11) und die Molmassenverteilung (Abb. 17) der Arabinoxylane wurden durch Größen-Ausschluss-Chromatographie (SEC) ermittelt (Kapitel 2.2.6.1).

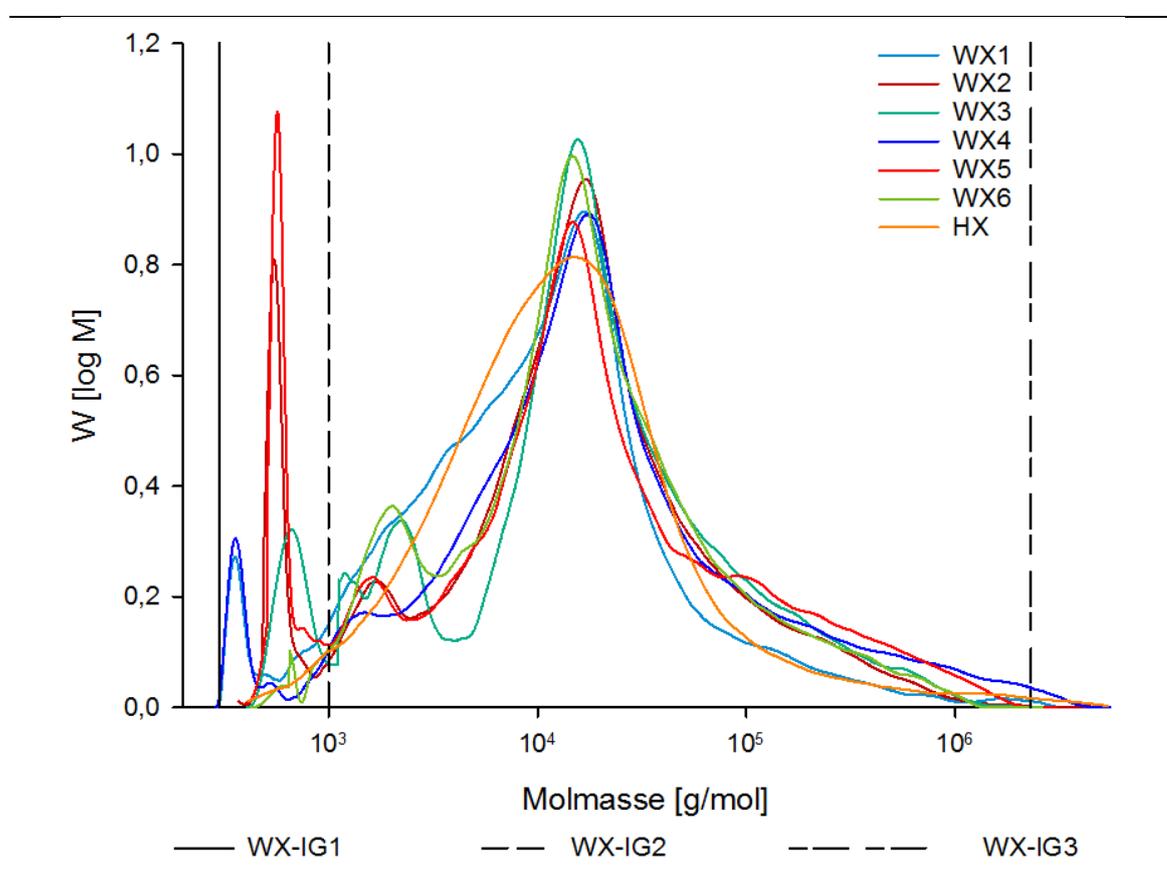


Abbildung 17: Molmassenverteilung der Arabinoxylane, Integrationsgrenzen der Weizenxylane WX-IG1 300 g/mol, WX-IG2 1.000 g/mol, WX-IG3 2.300.000 g/mol

Hierbei handelt es sich um ein chromatographisches Verfahren, in dem Moleküle mit Hilfe eines Lösungsmittels (mobile Phase) nach ihrer Größe an einer porösen stationären Phase getrennt werden. Kleine Moleküle werden durch Diffusion in die Poren zurückgehalten und eluieren daher später als größere Moleküle (Striegel et al. 2009, Lorenz 2018). Die ermittelte Molmassenverteilung gibt Auskunft darüber, wie homogen

oder heterogen das Polymer ist. Die Breite der Verteilungskurve wird als Dispersität (\mathcal{D}) beschrieben und aus dem quantitativen Gewichtsmittel der Molmasse (M_w) und dem Zahlenmittel der Molmasse (M_n) berechnet (Striegel et al. 2009, Lorenz 2018).

Mit Ausnahme von WX2, WX5 und HX ähneln sich die in Abbildung 17 gezeigten Molmassenverteilungen der Xylane sehr stark. Alle WX-Molmassenverteilungen weisen im niedermolekularen Bereich von 300 g/mol bis ca. 1.000 g/mol Unregelmäßigkeiten auf, bei denen es sich um Messartefakte oder niedermolekulare Bestandteile (Glucose-Moleküle) handeln kann. Bei WX2 und WX5 ist jeweils ein ausgeprägter Peak im niedermolekularen Abschnitt der Kurve zu erkennen, der auf einen höheren Anteil niedermolekularer Bestandteile in diesen Xylanen hinweisen kann. Im weiteren Verlauf gleichen die Verteilungskurven von WX2 und WX5 denen der anderen WX. Die Molmassenverteilungskurve des HX zeigt im Vergleich zu den Kurven der anderen Xylane einen breiteren Verlauf im hochmolekularen Bereich. Dafür sind bei diesem Xylan weniger niedermolekulare Verunreinigungen enthalten.

Tabelle 11: Molmasse (M_w) und Dispersität der Arabinoxylane

| Arabinoxylan | | | | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| Verteilung des Hauptpolymer-Peaks | WX1 | WX2 | WX3 | WX4 | WX5 | WX6 | HX |
| M_w [g/mol] | 39.000 | 49.000 | 59.000 | 102.000 | 78.000 | 50.000 | 22.000 |
| \mathcal{D} (M_w/M_n) | 5,9 | 4,7 | 4,9 | 11,0 | 7,4 | 5,7 | 3,5 |
| Verteilung mit Begleitstoffen | | | | | | | |
| M_w [g/mol] | 38.000 | 48.000 | 55.000 | 100.000 | 75.000 | 48.000 | 56.000 |
| \mathcal{D} (M_w/M_n) | 7,2 | 5,8 | 6,6 | 12,9 | 9,8 | 6,8 | 8,8 |

Um die Unterschiede der Xylane bei der Berechnung der Molmassen einzubeziehen, wurden für WX und HX unterschiedliche Integrationsgrenzen verwendet. Bei den WX wurde zur Bestimmung, ohne Berücksichtigung der Messartefakte und monomeren Verunreinigungen, die in Abbildung 17 gezeigten Integrationsgrenzen WX-IG2 (1.000 g/mol) und WX-IG3 (2.300.000 g/mol) gewählt. Die Gewichtsmittel der Molmassen (M_w) lagen in einem Bereich von 39.000 (WX1) bis 102.000 g/mol (WX4) (Tab. 11). Die Dispersität variiert bei dieser Auswertung zwischen 4,7 und 11,0. Für wasserlösliche Arabinoxylane aus Weizen wird in der Literatur allgemein eine Größenordnung von 200.000 bis 300.000 g/mol für das M_w angegeben. Abhängig vom verwendeten Rohstoff und vom Isolierungsverfahren können jedoch auch niedrigere Molmassen erhalten

werden (Girhammar und Nair 1992, Gruppen et al. 1992a, Izydorczyk und Biliaderis 1995, Saulnier et al. 2007, Skendi et al. 2011).

Mit den für das HX ausgewählten Integrationsgrenzen von 1.000 g/mol und 177.000 g/mol wurde ein M_w von 22.000 g/mol und eine Dispersität von 3,1 bestimmt. Die Molmasse ist damit geringer als die zuvor von Saake et al. (2004) für HX aus einem ähnlichen Isolierungsverfahren festgestellte Größenordnung von 30.000 g/mol.

Bei der Berücksichtigung der monomeren Verunreinigungen wurden bei den WX geringere mittlere Molmassen von 37.000 (WX1) bis 97.000 g/mol (WX4) ermittelt. Dabei wurden die Integrationsgrenzen WX-IG1 (300 g/mol) und WX-IG3 (2.300.000 g/mol) verwendet. Die Dispersität steigt bei dieser Betrachtung der WX stark an, da niedermolekulare Komponenten eine starke Reduzierung des M_n und somit einen Anstieg der \bar{D} bewirken.

Im Gegensatz zu den M_w der WX erhöht sich die mittlere Molmasse des HX, bei weiteren Integrationsgrenzen von 1.000 g/mol bis 1.200.000 g/mol und der dadurch berücksichtigten hochmolekularen Flanke, von 22.000 auf 56.000 g/mol. Bei dieser Flanke handelt es sich wahrscheinlich um das im Vergleich zum Arabinoxylan hochmolekulare Arabinogalactan der HX-Probe. Dadurch kommt es auch hier zu einem Anstieg der Dispersität von 3,1 auf 8,8.

3.1.1.4 Spezifische Ladungsdichte von Arabinoxylan

Die spezifische Ladungsdichte (Tab. 12) der Arabinoxylane wurde mittels Polyelektrolyttitration bestimmt. Das Messprinzip beruht auf der direkten Messung der Oberflächenladung von Partikeln und kombiniert eine elektrokinetische Sonde mit der Titration eines Ladung kompensierenden Polyelektrolyts. Dabei werden Partikel auf der Oberfläche des Messgefäßes immobilisiert und die mobilen Gegenionen durch die Bewegung des Verdrängerkolbens verschoben, wodurch ein Dipol entsteht. Der währenddessen auftretende elektrische Strom (Potential) dient als Maß für die Oberflächenspannung (Müller 1996, Titze 2012). Durch die Titration mit Polyelektrolyten, bei denen es sich um Makromoleküle mit auf der Oberfläche kovalent gebundenen und dissoziationsfähigen kationischen oder anionischen Gruppen handelt (Sonntag 1977, Müller 1996), kommt es zu einer Neutralisierung der Oberflächenladung der Partikel (Böckenhoff und Fischer 2001, Lohmann 2006, Titze 2012).

Da es sich bei den Arabinoxylanen um Materialien mit einer anionischen Oberflächenladungsmenge handelt, wurde mit dem kationischen Titrationmittel Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) bis zum Ladungsausgleich titriert. Anhand des Verbrauches an Titrationmittel wurde anschließend die spezifische Ladungsdich-

te, wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, berechnet (Böckenhoff und Fischer 2001, Martorana 2010, Titze 2012). Die ermittelten spezifischen Ladungsdichten der WX liegen in einer Spannweite von -74,7 bis -128,1 $\mu\text{eq/g}$ (Tab. 12). Dabei teilen sich die Xylane in zwei Gruppen auf: WX1, WX3 und WX6 liegen in einem Bereich von -75 bis -81 $\mu\text{eq/g}$, wohingegen sich WX2, WX4 und WX5 in einem Intervall von -107 bis -128 $\mu\text{eq/g}$ bewegen.

Tabelle 12: Spezifische Ladungsdichte der anionischen Arabinoxylane

| | Arabinoxylan | | | | | | HX |
|--|--------------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| | WX1 | WX2 | WX3 | WX4 | WX5 | WX6 | |
| spezifische Ladungsdichte [$\mu\text{eq/g}$] | - 74,7 | - 128,1 | - 80,9 | - 107,0 | - 122,8 | - 79,9 | - 418,0 |

Für das HX wurde im Gegensatz dazu mit -418 $\mu\text{eq/g}$ eine deutlich negativere spezifische Ladungsdichte ermittelt. Die Messung der spezifischen Ladungsdichte der Arabinoxylan-Suspensionen erfolgte im neutralen pH-Bereich, da dieser Bereich den späteren Einsatzbedingungen als Zusatzstoff in Stärkeformulierungen für die Leimung von Wellpappenrohropapieren entspricht.

3.1.1.5 Ferulasäure-Gehalt von Arabinoxylan

Die Bestimmung des Ferulasäure-Gehaltes wurde nach Verseifung der Arabinoxylane mittels Umkehrphasenflüssigchromatographie (RP/HPLC) an einer C_{18} -stationären Säule durchgeführt (Kapitel 2.2.5). Die Anteile der in den Xylanen enthaltenen Ferulasäuren sind in Tabelle 13 zu sehen; sie reichen von 0,006 bis 0,014%.

Tabelle 13: Ferulasäure-Gehalt der Arabinoxylane

| | Arabinoxylan | | | | | | HX |
|------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | WX1 | WX2 | WX3 | WX4 | WX5 | WX6 | |
| Ferulasäure [%] | 0,013 | 0,006 | 0,008 | 0,014 | 0,007 | 0,014 | 0,006 |

Die geringe Menge Ferulasäure von 0,006% in HX lässt sich durch die alkalische Extraktion des Haferspelzenxylans erklären, bei der es zu einer Verseifung der Ferulasäure kommt (Saake et al. 2004). Größere Mengen Ferulasäure wurde mit 0,013 bzw. 0,0014% hingegen in den Xylanen WX1, WX4 und WX6 gemessen. Laut Literaturangaben können an wasserlöslichen Arabinoxylanen 0,2 bis 0,4 Gew.% und an wasserunlöslichen Arabinoxylanen 0,6 bis 0,9 Gew.% Ferulasäuren gebunden sein (Bonnin et al. 1999, Saulnier et al. 2012). Im Vergleich zu diesen Werten sind an den hier untersuchten Arabinoxylanen wesentlich weniger Ferulasäuren gebunden.

In Abbildung 18 sind die HPLC-Chromatogramme der wässrigen Phase nach Verseifung der WX dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die Peaks der Zimt- und Ferulasäure bei allen Chromatogrammen deutlich ausgeprägt sind. Da es sich bei der Ferulasäure um ein Hydroxyzimtsäurederivat handelt, konnte in den WX auch Zimtsäure nachgewiesen werden; diese wurde im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch nicht quantifiziert (Ishii 1997, Ng et al. 1997, Ebringerová 2006, Scheller und Ulvskov 2010).

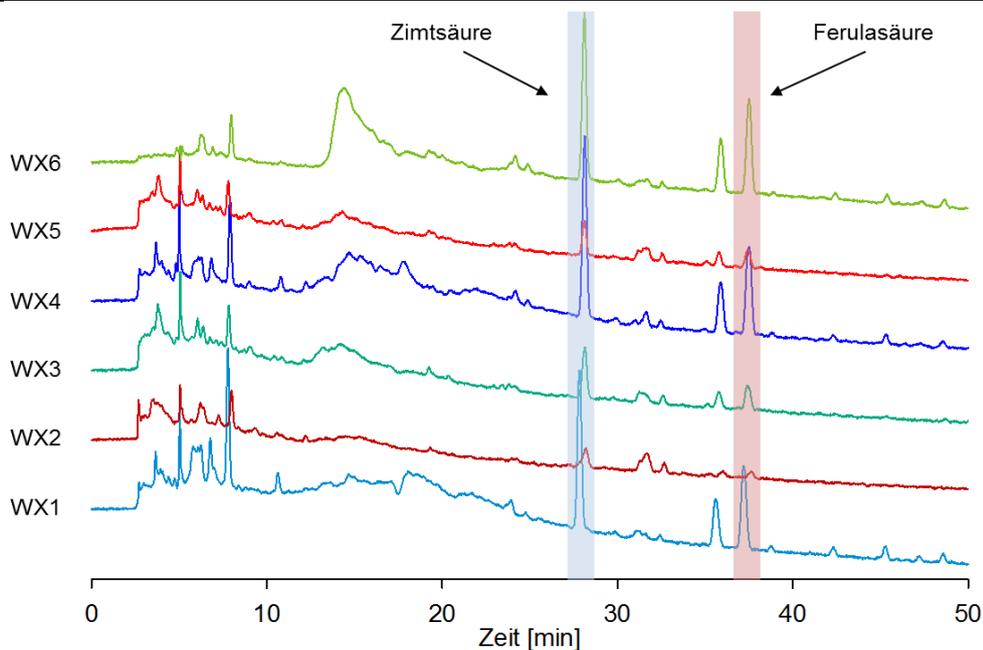


Abbildung 18: HPLC-Chromatogramme der wässrigen Phase nach Verseifung der Weizenxylane

Die weiteren in den Chromatogrammen vorhandenen Peaks konnten über die RP/HPLC nicht identifiziert werden. Sie zeigen aber, dass es zwischen den verschiedenen Weizenxylanen zu starken Variationen kommt.

3.1.1.6 Enthaltene Stärke und frei vorliegende Glucose

Zur weiteren Charakterisierung wurden die in den Arabinoxylanen enthaltene Stärke und die frei vorliegende Glucose bestimmt. Für die Bestimmung des Stärke-Gehaltes wurde an den Xylanen eine enzymatische Hydrolyse mit α -Amylase/Amyloglucosidase-Lösung und anschließender Borat-Anionenaustauschchromatographie (Borat-AEC) durchgeführt. Die Arabinoxylane wurden dabei 24 Stunden mit der Enzym-Lösung inkubiert. Bei der Bestimmung der freien Glucose wurde auf die Inkubation mit Enzymen verzichtet und direkt die freie Glucose durch Borat-AEC bestimmt (Kapitel 2.2.1.3 und 2.2.1.4). Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigt Abbildung 19.

Im HX konnte keine frei vorliegende Glucose nachgewiesen werden; der Stärke-Gehalt dieses Xylans ist mit 5,1% jedoch um ein 10faches höher als der Anteil in den Arabi-

noxylenen aus Weizen. Bei den WX variiert der Stärke-Gehalt zwischen 0,2 und 0,4%. Des Weiteren war es nicht möglich, den Anteil der in WX5 enthaltenen Stärke zu ermitteln. Die Suspension zeigte eine hohe Viskosität und nach der Zentrifugation ließ sich der Überstand schlecht entnehmen. Eine Filtration des Überstandes und eine Messung in der Borat-AEC waren daher nicht möglich. Dieser Befund kann nicht zufriedenstellend erklärt werden. Ein Grund hierfür könnte das verhältnismäßig hohe Gewichtsmittel der Molmasse (M_w) von 82.000 g/mol des WX5 sein. Andererseits weist das WX4 mit 106.000 g/mol ein deutlich höheres M_w auf und zeigt kein Problem bei der Probenentnahme. Auch die anderen analytischen Daten geben keinen Hinweis auf die Ursache für die hohe Viskosität von WX5.

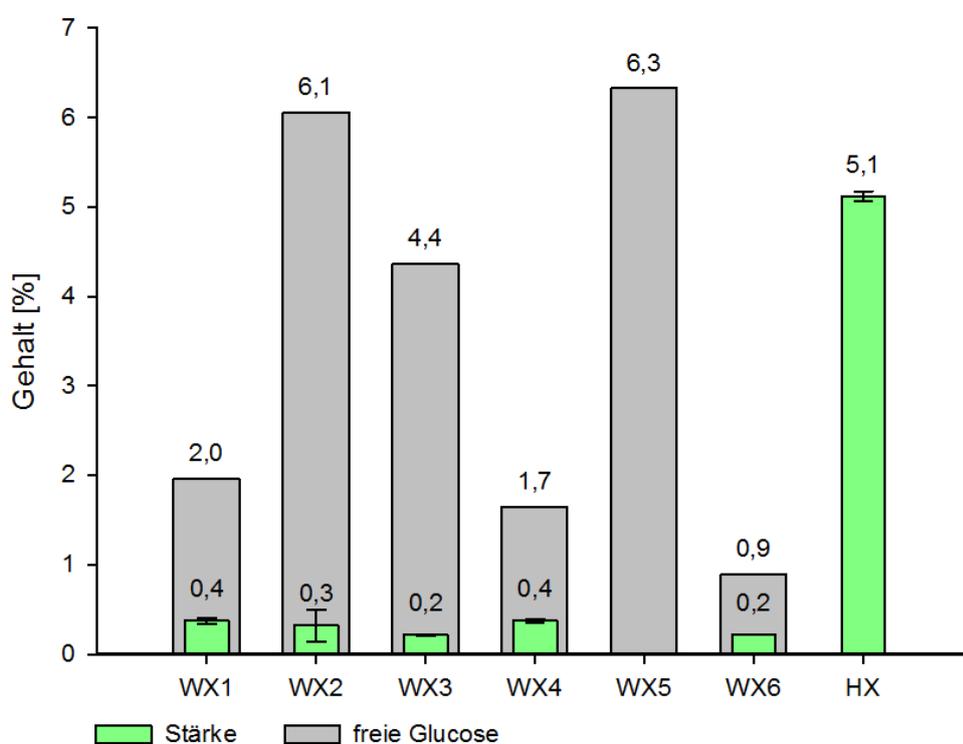


Abbildung 19: Anteil der in den Arabinoxylanen enthaltenen Stärke und der frei vorliegenden Glucose

Die Ergebnisse der in den WX frei vorliegenden Glucose erreichen bei WX2 und WX5 Höchstwerte von 6,1 und 6,3%. Demnach gibt es in den Arabinoxylanen aus Weizen einen hohen Anteil an Glucose-Monomeren, aber kaum Stärke-Moleküle, die durch die enzymatische Hydrolyse zu Monomeren abgebaut werden können. Dies steht im Zusammenhang mit dem Herstellungsprozess der WX, bei dem durch Inkubation mit α -Amylase und Glucoamylase die im Prozesswasser enthaltene Rest-Stärke zu Glucose verzuckert wird (Roick 2009) (Kapitel 1.4.1.2).

3.1.1.7 Rheologische Untersuchungen von xylanhaltigen Stärkeformulierungen

Zur weiteren Differenzierung der Arabinoxylane und zur Klärung von Wechselwirkungen zwischen Xylan und Stärke wurden vom TITK rheologische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden enzymatisch behandelte Stärkeformulierungen (WSE) der Papierfabrik Adolf Jass GmbH vom Standort Schwarza eingesetzt. Die Konzentration der Stärke in der Lösung betrug 9%. Von den Arabinoxylanen wurden jeweils 3% zugesetzt (Kapitel 2.2.9.1). Die rheologische Charakterisierung baut dabei auf Ergebnissen des AiF-Forschungsvorhabens 16520BG „Isolierung, chemische Modifizierung und Nutzung von Arabinoxylan“ (Schwikal et al. 2013) auf, die zeigen, dass die Zugabe von Xylan eine Viskositäts-Reduktion von Stärkeformulierungen bewirkt.

Entgegen der Annahme, dass alle Arabinoxylane eine Absenkung der Viskosität hervorrufen, zeigen WX2, WX5 und HX diese Wirkung nicht (Abb. 20). Die Tatsache, dass die Weizenarabinoxylane, die alle aus der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH stammen, sich derart unterschiedlich verhalten, war überraschend. Daher war eine eingehendere Betrachtung der verwendeten Arabinoxylane erforderlich, um die Ursache für das unterschiedliche Verhalten aufzuklären.

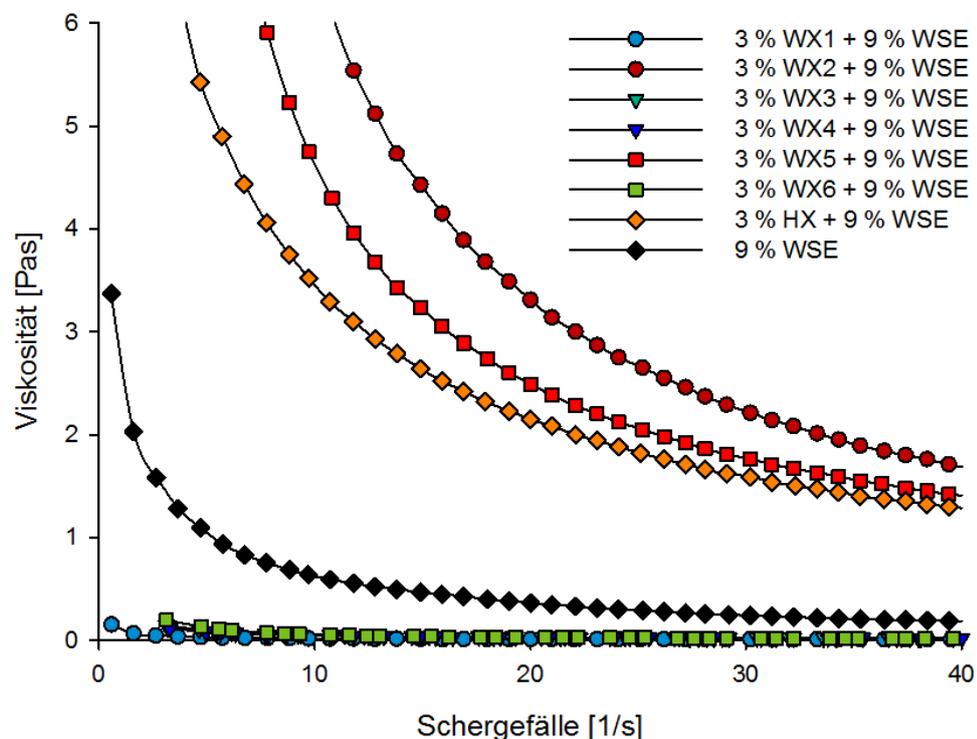


Abbildung 20: Viskosität von Arabinoxylan-Stärke- und reiner WSE-Referenz-Lösungen bei 64°C

In der Literatur wurde eine hohe Grenzviskosität bei Fraktionen von Weizen-Arabinosylanen mit hohen Molmassen, einem hohen A/X-Verhältnis, einem hohen An-

teil an Feruloyl-Resten und einem geringen Gehalt zweifach substituierter Xylose-Bausteine beobachtet (Izydorczyk und Biliaderis 1992b, 1993). Des Weiteren kann durch die Zugabe von hochmolekularem Arabinoxylan die Viskosität von Brotteig erhöht werden (Biliaderis et al. 1995). Übertragen auf das vorliegende Problem der unterschiedlichen Wirkung der untersuchten Arabinoxylane auf die Viskosität von Stärkeformulierungen, könnte man bei WX2, WX5 und HX eine höhere mittlere Molmasse als bei den anderen WX erwarten. Wie jedoch in Kapitel 3.1.1.3 vorgestellt wurde, ist dies nicht zutreffend. Darüber hinaus liegen alle Arabinoxylane mit ihren mittleren Molmassen (M_w) in einem Bereich von 22.000 bis 102.000 g/mol und gehören daher zu den niedermolekularen Arabinoxylanen (Biliaderis et al. 1995). Außerdem zeigt die Formulierung mit WX4-Zusatz eine starke Absenkung der Viskosität (Abb. 20), obwohl dieses WX mit 102.000 g/mol das höchste M_w aller untersuchten Arabinoxylane besitzt. Dagegen zeigt HX, das Produkt mit dem geringsten M_w von 22.000 g/mol, keine Absenkung der Viskosität. Das unterschiedliche Verhalten der Xylan-Stärke-Formulierungen kann also nicht anhand der mittleren Molmassen der Arabinoxylane erklärt werden.

Auch die in Kapitel 3.1.1.1 vorgestellten monomeren Zusammensetzungen der Arabinoxylane und die daraus berechneten A/X-Verhältnisse geben keinen Aufschluss über die Wirkungsweisen der verschiedenen Xylane. Wie oben vorgestellt, ist eine Voraussetzung für eine hohe Grenzviskosität der Arabinoxylane ein hohes A/X-Verhältnis. Die untersuchten WX zeigen jedoch alle annähernd gleiche A/X-Verhältnisse; diese liegen zwischen 0,64 und 0,69. Das untersuchte HX, das in Stärkeformulierungen keinen reduzierenden Effekt auf die Viskosität ausübt, hat im Gegensatz zum WX ein deutlich niedrigeres A/X-Verhältnis (0,11). Der Arabinogalactan-Gehalt der Arabinoxylane kann ebenso keine Ursache für das unterschiedliche Verhalten der WX sein. Denn der in den WX enthaltene Anteil von bis zu 20% ist zwar hoch, kann aber nicht mit der Wirkung der WX auf Stärkeformulierungen in Einklang gebracht werden: WX ohne absenkende Wirkung beispielsweise enthalten 17,5% (WX2) und 14,8% (WX5) Arabinogalactan, wohingegen WX1 21,7% und WX6 14,0% Arabinogalactan enthalten, aber durchaus die Viskosität der Stärkeformulierung senken.

Ein hoher Gehalt an Ferulasäure kann laut Literaturangaben zu einer hohen Grenzviskosität und der Bildung von gut vernetzten Gelen führen (Izydorczyk und Biliaderis 1992a, b, 1993). Diese Annahmen stehen jedoch im Gegensatz zu den generell geringen Ferulasäure-Gehalten. Zudem enthalten WX2, WX5 und HX mit 0,006 bis 0,007% den geringsten Ferulasäure-Gehalt aller untersuchten Xylane, wirken jedoch nicht viskositätssenkend. Im Gegensatz dazu reduzieren WX4 und WX6 die Viskosität der Formulierungen, obwohl sie mit jeweils 0,014% den höchsten Ferulasäure-Anteil ent-

halten. Die Ferulasäure-Substituenten der Xylane (Kapitel 3.1.1.5) liefern daher ebenfalls keinen Grund für die oben beschriebenen Wirkungen der Arabinoxylane auf die Stärkeformulierungen.

Eine Unterscheidung der Arabinoxylane anhand ihrer spezifischen Ladungsdichte in Xylane mit und ohne absenkende Wirkung auf die Viskosität der Stärkeformulierung erweckt den Anschein, als ob die Ladungsdichte eine Ursache oder ein Indikator sein könnte. Die nicht Viskosität reduzierenden Xylane WX2 und WX5 sind mit $-122,8$ und $-128,1 \mu\text{eq/g}$ zwar deutlich anionischer als die Xylane WX1, WX3, WX4 und WX6. Die Probe WX4 weist jedoch eine Ladungsdichte von $-107,0 \mu\text{eq/g}$ auf und zeigt trotzdem eine die Viskosität reduzierende Wirkung (Kapitel 3.1.1.4). Im Vergleich zu den WX-Proben wurde für HX eine starke anionische Ladungsdichte von $-418,0 \mu\text{eq/g}$ ermittelt. Diese ist auf die in HX enthaltenen 4-O-Methylglucuronsäure-Substituenten zurückzuführen. Bei Untersuchungen mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie an extrahiertem und gebleichtem Arabinoxylan aus Haferspелzen konnte festgestellt werden, dass im Xylan 8 bis 10 mol-% Arabinofuranosen und 2 mol-% 4-O-Methylglucuronsäure enthalten sein kann (Puls et al. 2006). Substituenten wie Ferulasäure und *p*-Cumarsäure werden während einer alkalischen Extraktion verseift und spielen daher für eine Charakterisierung von alkalisch isolierten Xylanen eine untergeordnete Rolle (Saake et al. 2004).

Bei der Betrachtung der in den Xylanen frei vorliegenden Glucose (Kapitel 3.1.1.6) wird deutlich, dass WX-Proben ohne einen reduzierenden Effekt auf die Viskosität der Stärkeformulierung deutlich mehr frei vorliegende Glucose (ca. 6%) beinhalten als die anderen WX. WX, die ein Absinken der Viskosität hervorrufen, enthalten dagegen nur 0,9 bis 4,4% frei vorliegende Glucose. Dabei ist der Wert für WX3 mit 4,4% deutlich höher als in den anderen effektiven WX (Abb. 19). In HX, das keine absenkende Wirkung auf die Formulierung hat, wurde jedoch keine frei vorliegende Glucose gefunden. Daher kann auch kein eindeutiger Zusammenhang des Anteils frei vorliegender Glucose mit der Wirkungsweise der Xylane aufgezeigt werden. Die anorganischen Bestandteile (Kapitel 3.1.1.2) der Arabinoxylane zeigen ebenso keine Tendenz, die mit der Senkung der Viskosität der Stärkeformulierung korreliert werden kann. Der aus den Stickstoffwerten berechnete Protein-Gehalt ist jedoch für alle WX-Proben mit 7,5 bis 15,9% im Vergleich zum HX (1,9%) sehr hoch.

Die Ursache für die unterschiedliche Wirkung der Arabinoxylane auf Stärkeformulierungen kann anhand der diskutierten Ergebnisse zu Zusammensetzung, Verunreinigungen und Molmassendaten nicht abschließend festgestellt werden. Der verhältnismäßig hohe Protein-Gehalt der Weizenxylane kann jedoch als Indiz für eine starke Verunreinigung der WX-Proben mit Proteinen gesehen werden.

3.1.2 Eigenschaften von isoliertem Arabinogalactan

Die untersuchten Arabinoxylane bestehen aus bis zu 22% Arabinogalactan (Kapitel 3.1.1.1), das damit ein wesentlicher Bestandteil der Xylane ist. Für eine bessere Charakterisierung der Arabinoxylane und zur Aufklärung der unterschiedlichen Wirkungsweisen der Xylane wurde das enthaltene Arabinogalactan isoliert und untersucht.

Für die Isolierung des Arabinogalactans ist zunächst ein enzymatischer Abbau des Xylans notwendig. Um ein möglichst reines Arabinogalactan zu isolieren, wurden Abbau-Versuche mit sieben verschiedenen Xylanase-Präparaten durchgeführt (Kapitel 2.1.4). Die Abbau-Produkte wurden anschließend mittels SEC untersucht (Kapitel 2.2.6.1). Die Molmassenverteilungen wurden als Auswahlkriterium für das bei der Isolierung des Arabinogalactans verwendete Xylanase-Präparat genutzt. In Abbildung 21 sind als Beispiel die Molmassenverteilungen des WX1 nach enzymatischem Abbau mit NS22036, Biogasy XL und CellicTec2 dargestellt. Zusätzlich wird die Verteilungskurve eines Blindwertes des WX1 ohne Enzym-Zusatz gezeigt. Alle Inkubationen wurden in einem Essigsäure/Ammoniumacetat-Puffer (pH 4,5) bei einer Temperatur von 45°C durchgeführt. Als Inkubationszeiten wurden 24, 48 und 72 Stunden ausgewählt.

Die Molmassenverteilungen des in Abbildung 21 dargestellten WX1-Blindwertes (WX1-B) unterscheiden sich von der in Abbildung 17 gezeigten Verteilungskurve des WX1. Durch die Inkubation des WX1 bei pH 4,5 und 45°C kommt es bei dem Blindwert auch ohne Enzym-Zusatz zu einem Abbau des Xylans. Dieser Effekt ist bei allen drei Inkubationszeiten zu beobachten.

Der enzymatische Abbau des Xylans bei 24-stündiger Inkubationsdauer ist an der Veränderung des Xylan-Peaks zwischen 1.000 und 100.000 g/mol zu erkennen (Abb. 21). Der hochmolekulare Anteil bei ca. 50.000 g/mol wird sowohl in der Menge als auch in der Molmasse durch die enzymatische Behandlung reduziert. Parallel sind niedermolekulare und oligomere Abbauprodukte durch einen neuen Peak bei ca. 1.000 g/mol zu erkennen. Die hier gezeigten Abbauprodukte haben in diesem Bereich den gleichen Verlauf und zeigen mit Ausnahme des mit NS22036 degradierten Produkts auch bei den niedermolekularen Bestandteilen eine ähnliche Verteilung. Im Vergleich zu den anderen Präparaten bewirkt NS22036 nach 24-stündiger Inkubation im Bereich von 100 bis 1.000 g/mol einen breiteren Abbau in niedermolekulare Bestandteile.

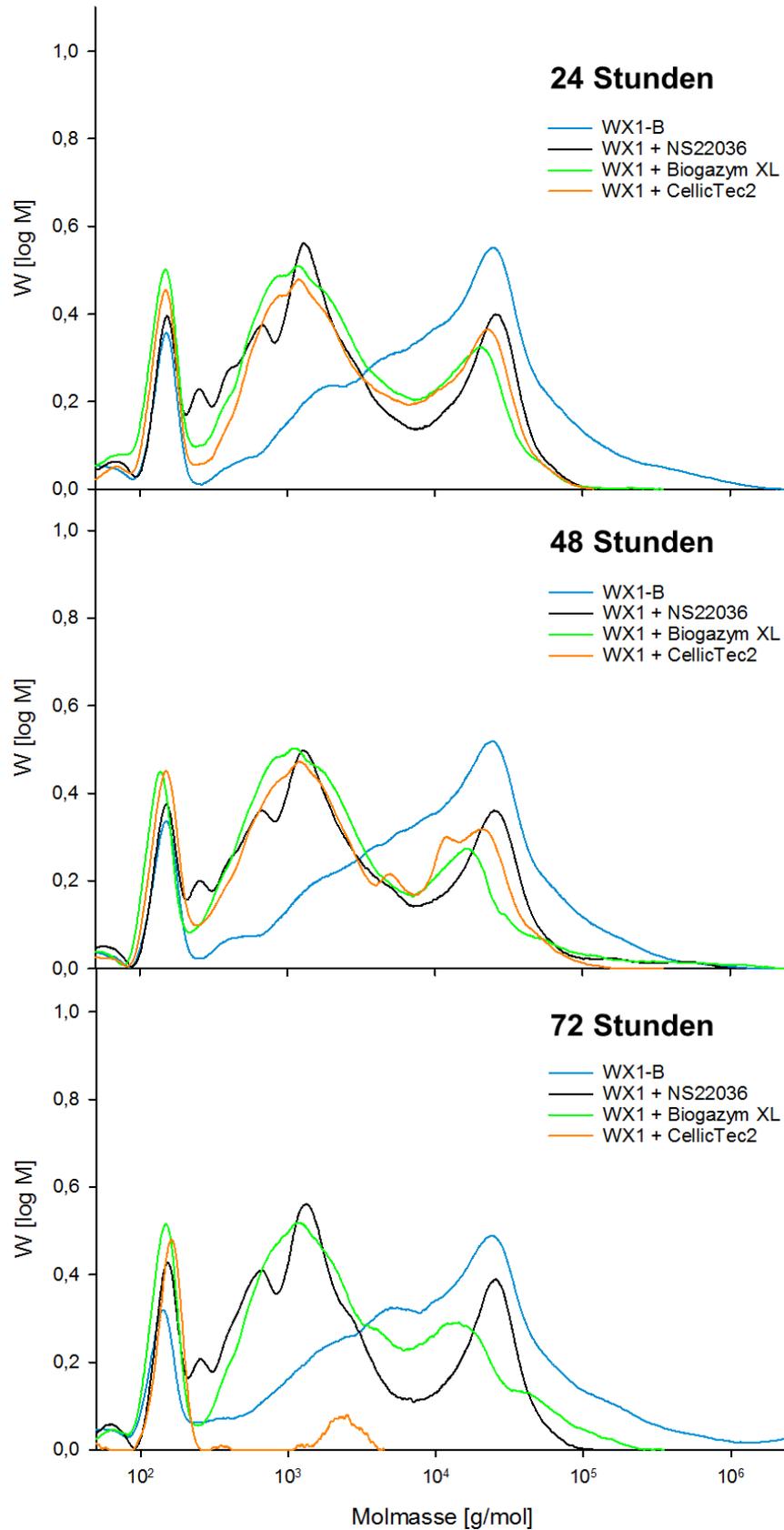


Abbildung 21: Einfluss von Xylanase-Präparaten auf den Abbau von Xylan. Molmassenverteilung von WX1 nach 24, 48 und 72 Stunden. WX1-B = Arabinoxylan-Blindwert, pH 4,5, 45°C

Nach einer Inkubationszeit von 48 Stunden zeigt die Molmassenverteilungskurve des mit NS22036 inkubierten WX1 wie schon bei 24-stündiger Inkubation einen etwas breiteren niedermolekularen Peak im Bereich von 100 bis 1.000 g/mol. Mit Biogazym XL und CellicTec2 werden hingegen nach 48 Stunden die höhermolekularen Bestandteile des Xylan-Peaks im Bereich von 1.000 und 100.000 g/mol stärker degradiert als bei der Inkubation mit NS22036.

Nach einer 72-stündigen Inkubation zeigt die Molmassenverteilungskurve des mit NS22036 behandelten Xylans keinen nennenswerten zusätzlichen Abbau. Bei dem mit Biogazym XL abgebauten WX1 geht der Anteil von Bestandteilen mit einer mittleren Molmasse in Bereich von 1.000 und 100.000 g/mol im Vergleich zum 48-Stunden-Abbau erneut zurück. Die stärkste enzymatische Degradierung bewirkt die 72-Stunden-Inkubation mit CellicTec2; die Abbauprodukte enthalten keine hochmolekularen Bestandteile und ebenfalls so gut wie keine niedermolekularen Bestandteile. Daher muss davon ausgegangen werden, dass es durch die 72-stündige Inkubation mit CellicTec2 zu einem massiven Abbau aller enthaltenen Kohlenhydrate gekommen ist.

Für die Isolierung des Arabinogalactans ist wünschenswert, dass das Xylan in niedermolekulare Bestandteile gepalten wird, ohne dass ein Abbau der Arabinogalactan-Fraktion erfolgt. Hier schien das Produkt nach 24-stündiger Inkubation mit NS22036 am meistversprechenden. Die Abbauprodukte im Bereich von 100 bis 1.000 g/mol, waren für dieses Präparat stärker abgebaut und der hochmolekulare Peak zeigt auch bei längerer Inkubationszeit keinen zusätzlichen Abbau. Dies lässt vermuten, dass das Arabinogalactan intakt bleibt. Daher wurde das NS22036-Präparat für die Isolation der Arabinogalactane gewählt. Die Inkubation wurde, wie oben vorgestellt, in einem Essigsäure/Ammoniumacetat-Puffer (pH 4,5) bei 45°C für 24 Stunden durchgeführt. Im Anschluss daran wurden die Enzyme denaturiert. Für die eigentliche Isolierung des Arabinogalactans wurden die Proben 7 Tage lang in bi-dest. Wasser dialysiert, um die Abbauprodukte zu entfernen (Kapitel 2.1.4.1). Im Anschluss wurden die Proben zentrifugiert, um denaturierte Bestandteile abzutrennen. Der Zentrifugations-Überstand wurde abschließend per Gefriertrocknung getrocknet.

Abbildung 22 zeigt die Molmassenverteilungen der Behandlungsschritte zur Isolation des Arabinogalactans aus WX1. Die mit NS22036 behandelten Produkte zeigen im Vergleich zur Ausgangsprobe den Anstieg der enthaltenen niedermolekularen Bestandteile. Durch die Dialyse der WX1-NS22036-Mischung konnten diese niedermolekularen Anteile vollständig entfernt werden; daher zeichnet sich AG1 durch eine vergleichsweise enge Molmassenverteilung aus.

Der Effekt der Dialyse des Produktes ist auch bei einem Vergleich der mittleren Molmassen (M_w) und Dispersitäten (\mathfrak{D}) deutlich zu erkennen (Tab. 14). So wurde für WX1-B ein M_w von 72.000 g/mol eine extrem hohe \mathfrak{D} von 88 bestimmt.

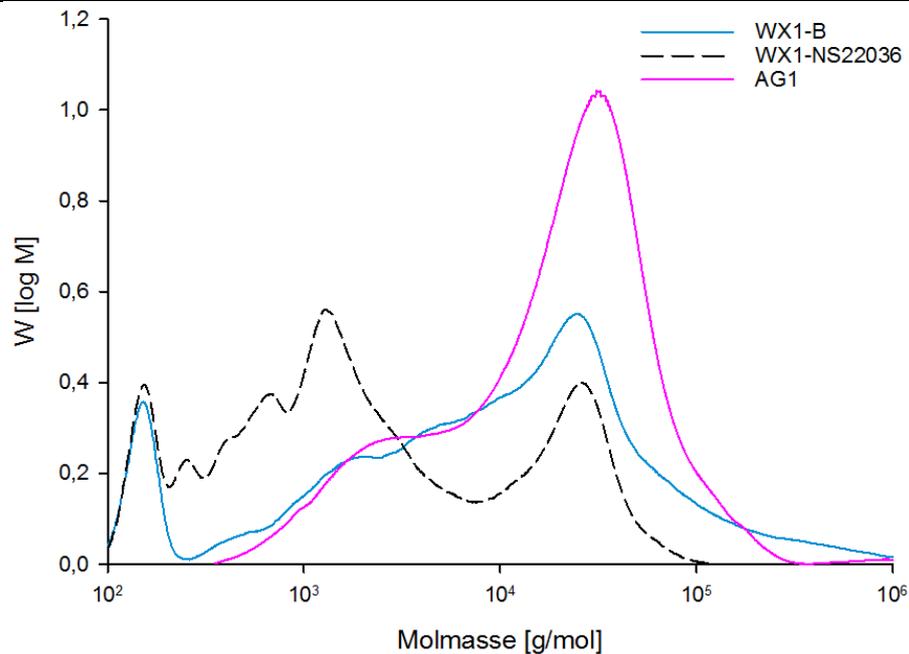


Abbildung 22: Verfolgung der AG-Isolierung aus WX1 anhand der Molmassenverteilung. WX1-B = Arabinoxylan-Blindwert, WX1-NS22036 = Arabinoxylan nach 24 Stunden Xylanase-Behandlung, AG1 = Arabinogalactan nach der Dialyse

Diese hohe \mathfrak{D} zeigt die sehr breite Verteilung der Molmassen des WX1-Blindwertes von monomeren bis zu sehr hochmolekularen Verbindungen, bei dem es durch die Behandlung bei 45°C und pH 4,5 schon zu einem Abbau der vorliegenden Moleküle kommt.

Tabelle 14: Mittlere Molmassen (M_w) und Dispersitäten (\mathfrak{D}) nach verschiedenen Abbau- und Isolierungs-Stufen

| | Abbau- und Isolierungs-Produkte | | |
|------------------------------|---------------------------------|-------------|--------|
| | WX1-B | WX1-NS20036 | AG1 |
| M_w [g/mol] | 72.000 | 17.000 | 30.000 |
| \mathfrak{D} [M_w/M_n] | 88,0 | 51,0 | 4,4 |

Die Dispersität von WX1-NS22036 ist mit 51 etwas geringer als die des WX1-B, bewegt sich aber auf einem sehr hohen Niveau. Durch den gezielten Abbau der hochmolekularen Strukturen und die Bildung niedermolekularer Komponenten ist das Gewichtsmittel der Molmasse von WX1-NS22036 mit 17.000 g/mol wesentlich geringer als das M_w von WX1-B. Für derartig heterogene Verteilungen sind die Verteilungskurven in jedem Fall aussagefähiger als die mittleren Molmasse oder die Dispersität.

Durch die Dialyse des Abbauproduktes werden niedrigmolekulare Anteile aus dem Produkt entfernt; zurück bleibt ein relativ homogenes Produkt. Die mittlere Molmasse des AG1 ist mit 30.000 g/mol durch die Entfernung der niedermolekularen Bestandteile größer als die des WX1-NS22036. Die Dispersität ist dabei mit 4,4 deutlich geringer als für die anderen Proben.

3.1.2.1 Molare Masse von Arabinogalactan

Nach der in Kapitel 2.1.4.1 beschriebenen Methode wurden die Arabinogalactane (AG) aus allen Xylanen isoliert. In Abbildung 23 sind die Molmassenverteilungen der Arabinogalactane dargestellt. Während sich die Kurven der aus den WX isolierten Arabinogalactane kaum voneinander unterscheiden lassen, verläuft die Molmassenverteilungskurve des aus HX isolierten AGH deutlich flacher über einen Bereich von 1.000 bis ca. 1.000.000 g/mol. Die Kurven der Arabinogalactane AG1 bis einschließlich AG6 zeichnen sich hingegen durch einen kleinen Peak im mittleren molekularen Bereich von 1.000 bis 10.000 g/mol und einem deutlichen Peak im hochmolekularen Bereich von 10.000 bis 100.000 g/mol aus. Bei AG6 ist der Peak zwischen 1.000 bis 10.000 g/mol im Vergleich zu den anderen aus WX isolierten AG etwas stärker und der Hauptpeak dafür etwas weniger ausgeprägt. Der größte hochmolekulare Peak wurde bei AG4 ermittelt.

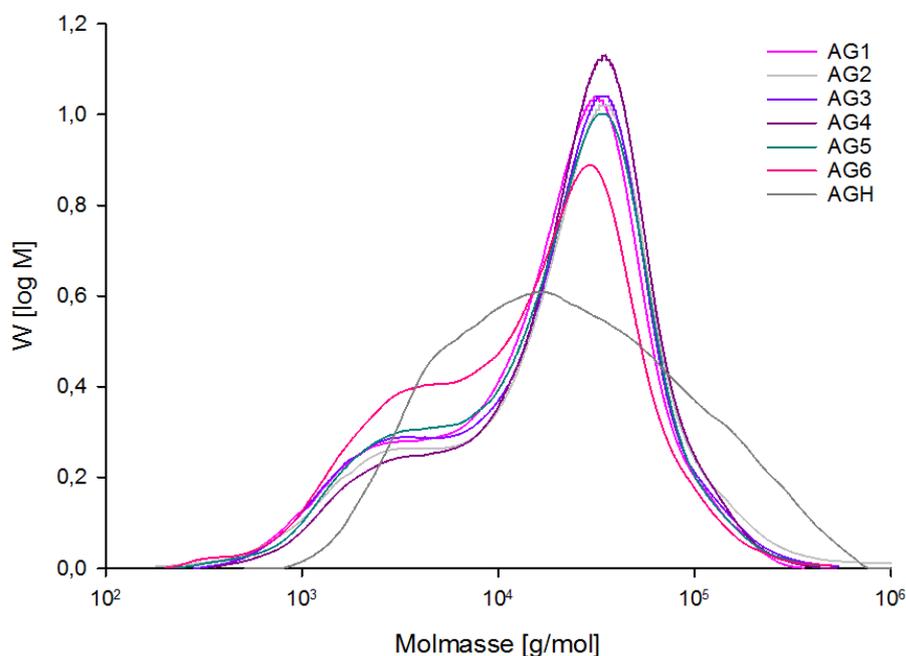


Abbildung 23: Molmassenverteilungskurven der isolierten Arabinogalactane

Tabelle 15 zeigt die Gewichtsmittel der Molmassen und die dazugehörigen Dispersitäten der aus den Arabinoxylanen isolierten Arabinogalactanen. Das Gewichtsmittel der Molmasse des AGH ist mit 55.000 g/mol fast so groß wie das für das Ausgangs-

material ermittelte M_w , bei dem die Begleitstoffe mit einbezogen wurden (Tab. 11). Ohne Betrachtung der Begleitstoffe ist das M_w des HX (22.000 g/mol) niedriger als das des isolierten AGH. Dieser Effekt kann mit dem enzymatischen Abbau des Xylans und der Entfernung niedermolekularer Bestandteile durch die anschließende Dialyse erklärt werden. Dafür spricht der Vergleich der Molmassenverteilungen des HX (Abb. 17) und des AGH (Abb. 23). Die Kurve des AGH ist deutlich flacher und gleichmäßiger verteilt als die Kurve des HX, wodurch es bei der Bestimmung des M_w zu einem höheren Wert kommt als bei der M_w des HX ohne die Begleitsubstanzen.

Tabelle 15: Mittlere Molmassen (M_w) und Dispersitäten (\bar{D}) der isolierten Arabinogalactane

| | Arabinogalactan | | | | | | |
|--|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | AG1 | AG2 | AG3 | AG4 | AG5 | AG6 | AGH |
| M_w [g/mol] | 30.000 | 36.000 | 32.500 | 34.000 | 31.000 | 26.000 | 55.000 |
| \bar{D} [M_w/M_n] | 4,4 | 5,0 | 4,6 | 3,9 | 4,3 | 4,7 | 5,4 |

Die M_w der aus den WX isolierten Arabinogalactane liegen in einem Rahmen von 26.000 (AG6) bis 36.000 g/mol (AG2) und sind damit generell niedriger als die Werte der Ausgangsxylane (Tab. 11). Für AG4 wurde ein M_w im mittleren Bereich von 34.000 g/mol ermittelt, obwohl das Ausgangsmaterial WX4 mit 102.000 g/mol das höchste M_w aller WX aufwies (Tab. 11).

3.1.2.2 Kohlenhydrat-Zusammensetzung der Arabinogalactane

Die Anteile monomerer Kohlenhydrate in den Arabinogalactanen wurden, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, nach einer einstufigen sauren Hydrolyse mittels Borat-AEC bestimmt. Die daraus hervorgehenden Ergebnisse sind in Tabelle 16 aufgeführt. Wie erwartet sinkt durch die enzymatische Aufreinigung der Xylose-Gehalt (Xyl) für Produkte aus Weizenxylanen von ca. 30 bis 38% (Tab. 8) auf 9,1 bis 16%. Das aus Haferspelenxylan isolierte AGH enthält im Gegensatz dazu mit 27,6% noch einen sehr hohen Anteil Xylose, was sich mit dem ebenfalls höheren Xylose-Gehalt des HX (70,8%) im Vergleich zu den Xylose-Anteilen der WX (30,9 – 37,1%) erklären lässt (Tab. 8).

Der Arabinose-Anteil (Ara) bleibt im Verhältnis dazu annähernd auf dem Niveau der Ausgangsxylane. Jedoch steigt der Anteil der enthaltenen Galactose bei den AG der Weizenxylane auf ca. 27 bis 41%. Mit 8,3% wurde für das AGH viermal so viel Galactose bestimmt wie im Ursprungsmaterial. Der Glucose-Anteil im AGH zeigt im Vergleich zum HX ebenfalls einen deutlichen Anstieg von 5,5% (HX) auf 18,9% (AGH). Dagegen sinken die Glucose-Anteile der AG aus Weizenxylan auf 0,5 bis 3,9% (Tab. 16). Der Hydrolyse-Rückstand der AG sinkt durch die Zentrifugation der Abbau-

produkte und die Verwendung des daraus resultierenden Zentrifugations-Überstandes deutlich.

Tabelle 16: Kohlenhydrat-Zusammensetzung von Arabinogalactan-Hydrolysaten nach einstufiger saurer Hydrolyse mittels AEC

| Arabino galactan | Xyl | Ara | Gal | Glc | andere Zucker [°] | Rückstand |
|---------------------|----------|------|------|------|----------------------------|-----------|
| | [% abs.] | | | | | [%] |
| AG1 | 14,3 | 32,9 | 39,9 | 1,0 | 0,8 | 0,0 |
| AG2 | 15,0 | 29,8 | 39,2 | 1,3 | 1,1 | 0,1 |
| AG3 | 13,9 | 36,4 | 36,3 | 0,5 | 0,6 | 0,1 |
| AG4 | 9,1 | 30,1 | 40,5 | 0,8 | 0,7 | 0,5 |
| AG5 | 12,0 | 33,3 | 35,3 | 0,7 | 0,4 | 0,1 |
| AG6 | 15,5 | 32,5 | 26,8 | 3,9 | 2,2 | 0,4 |
| AGH | 27,6 | 12,0 | 8,3 | 18,9 | 0,1 | 9,8 |

[°] Beinhalten Rhamnose und Mannose

Im Gegensatz dazu steht der Anstieg des Rückstandes bei dem aus HX isolierten AGH. Hier steigt der Wert von 3,4% abs. (HX) auf 9,8% abs. (AGH). Der Gehalt von Kohlenhydraten wie Rhamnose und Mannose (andere Zucker) bleibt für alle AG im Vergleich zu ihren Ausgangsmaterialien unterdessen unverändert.

Tabelle 17: Berechnung der AG-Anteile basierend auf Literaturangaben

| Arabinogalactan | Xyl | Ara | Gal | AG [°] |
|-----------------|----------|------|------|-----------------|
| | [% abs.] | | | [%] |
| AG1 | 14,3 | 32,9 | 39,9 | 66,7 |
| AG2 | 15,0 | 29,8 | 39,2 | 65,7 |
| AG3 | 13,9 | 36,4 | 36,3 | 60,9 |
| AG4 | 9,1 | 30,1 | 40,5 | 67,8 |
| AG5 | 12,0 | 33,3 | 35,3 | 59,1 |
| AG6 | 15,5 | 32,5 | 26,8 | 44,9 |
| AGH | 27,6 | 12,0 | 8,3 | 12,6 |

[°] Die Berechnungsgrundlage ist in Kapitel 2.2.8.1 dargestellt.

Durch den enzymatischen Abbau des Xylans und die Dialyse kommt es zu einer Verschiebung der Monosaccharide. In den Produkten ist mehr Galactose und weniger Xy-

lose enthalten (Tab. 17). Dementsprechend steigt auch der berechnete Arabinogalactan-Gehalt der Produkte. So erreichen aus Weizenxyylan isolierte AG Arabinogalactan-Werte von 44,9 (AG6) bis 67,8% (AG4). Sie sind damit um das ca. Dreifache höher als in den Weizenxylenen. Ein ähnlicher Effekt lässt sich auch bei AGH (12,6%) und HX (3,0%) erkennen. Der AG-Gehalt ist generell in HX deutlich geringer als im WX.

3.1.2.3 Anorganische Bestandteile und Proteingehalt von Arabinogalactan

Durch die enzymatische Behandlung und anschließende Dialyse konnte der Schwefelgehalt (S) der AG im Vergleich zu ihren Ursprungsstoffen verringert werden. Die Werte liegen jetzt teilweise unterhalb der Nachweisgrenze oder im Bereich des Blindwertes (Tab. 18). Die gemessenen Stickstoff- (N) und Kohlenstoff-Gehalte (C) sind ebenfalls niedriger als die der Ursprungsmaterialien, wobei die isolierten AG deutlich weniger Stickstoff enthalten als die verwendeten Arabinoxylane. Für AG2 wurden in der Elementaranalyse zum Beispiel ein Stickstoff-Anteil von 1,0% ermittelt, das Arabinoxylan WX2 enthält dagegen noch 5,9% Stickstoff.

Tabelle 18: Ergebnisse der Elementaranalyse und Protein-Gehalt der Arabinoxylane

| Arabinogalactan | Elementaranalyse [%] | | | | Protein° [%] |
|-----------------|----------------------|------|-----|-----|-----------------|
| | N | C | H | S | |
| AG1* | 1,1 | 43,0 | 6,5 | 0,1 | 5,8 |
| AG2** | 1,0 | 42,8 | 6,4 | 0,2 | 5,3 |
| AG3** | 1,0 | 42,5 | 6,5 | 0,2 | 5,1 |
| AG4 | 2,0 | 42,8 | 6,6 | 0,3 | 10,5 |
| AG5 | 2,0 | 43,3 | 6,5 | 0,3 | 10,7 |
| AG6 | 2,0 | 42,8 | 6,6 | 0,3 | 10,8 |
| AGH | 0,2 | 43,1 | 6,0 | - | 1,2 |

* S < Nachweisgrenze, Messwert fehlerbehaftet

** S nur im Bereich des Blindwertes

° Die Berechnungsgrundlagen sind im Kapitel 2.2.8.4 dargestellt.

Der Unterschied bei den Kohlenstoff-Anteilen ist hingegen nicht ausgeprägt (Tab. 18), da sich die C-, H- und O-Gehalte der Kohlenhydrate nicht nennenswert unterscheiden. Die Unterschiede der enthaltenen N- und S-Anteile können mit den in den Arabinoxylanen vorliegenden Lignin- und Asche-Gehalte zusammenhängen. Durch den niedrigeren Stickstoff-Anteil der AG werden bei der Berechnung der Protein-Gehalte ebenfalls geringere Werte als bei den Ausgangsmaterialien ermittelt. Für die WX sind

die Werte noch verhältnismäßig hoch. Allgemein kommt es also durch die Isolierung des Arabinogalactans hinsichtlich des Stickstoff- und Schwefel-Gehaltes zu einer Aufreinigung der Proben.

3.1.2.4 Spezifische Ladungsdichte von Arabinogalactan

Bei der Bestimmung der spezifischen Ladungsdichte der AG wurde als Titrationsmittel das kationische Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) verwendet. Die Messung erfolgte im neutralen pH-Bereich, da dieser Bereich den möglichen Bedingungen als Zusatzstoff in Stärkeformulierungen entspricht.

Tabelle 19: Spezifische Ladungsdichte der isolierten Weizen-Arabinogalactane

| | Arabinogalactan | | | | | | |
|--|-----------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | AG1 | AG2 | AG3 | AG4 | AG5 | AG6 | AGH |
| Spezifische Ladungsdichte [$\mu\text{eq/g}$] | - 92,8 | - 101,6 | - 86,0 | - 50,9 | - 63,8 | - 34,1 | -779,4 |

Alle AG weisen anionische Ladungsdichten zwischen -34,1 und -102 $\mu\text{eq/g}$ auf. AG2 ist hier mit -101,6 $\mu\text{eq/g}$ anionischer als alle anderen AG. AGH weist mit -779,4 $\mu\text{eq/g}$ die höchste spezifische Ladungsdichte der Arabinogalactane auf. Im Vergleich zu den Ursprungsmaterialien (Tab. 12) werden die anionischen Ladungen von AG2, AG4, AG5 und AG6 reduziert, während die anionischen Ladungen von AG1, AG3 und AGH größer werden. Demnach stehen im isolierten AG1, AG3 und AGH mehr und in AG2, AG4, AG5 und AG6 weniger saure Gruppen zur Reaktion mit dem Poly-DADMAC zur Verfügung als in den Ausgangsxylenen (Everett 1992, Titze 2012).

3.1.2.5 Ferulasäure-Gehalt der isolierten Produkte

Der Ferulasäure-Anteil (Tab. 20) der isolierten Produkte nimmt mit Ausnahme des AG1 bei allen AG gegenüber dem Gehalt in den Ausgangs-Arabinoxylenen zu (Tab. 13).

Tabelle 20: Ferulasäure-Gehalt der Arabinogalactane nach Verseifung

| | Arabinogalactan | | | | | | |
|------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | AG1 | AG2 | AG3 | AG4 | AG5 | AG6 | AGH |
| Ferulasäure [%] | 0,012 | 0,008 | 0,012 | 0,017 | 0,010 | 0,015 | 0,008 |

Für die Produkte wurden Ferulasäure-Werte von 0,008 (AG2, AGH) bis 0,017% (AG4) gefunden. Den mengenmäßig höchsten Anstieg des Ferulasäure-Gehaltes im Vergleich zu dem Gehalt des Ursprungsmaterials konnte für den AG3 ermittelt werden; hier stieg der gemessene Anteil von 0,008 auf 0,012%. Ferulasäure ist in der Regel mit

der OH-Gruppe an der C2- oder C5-Position von α -L-Arabinofuranose-Resten verestert. Es ist denkbar, dass mit Ferulasäure veresterte Strukturen schlechter durch das NS22036-Präparat enzymatisch abgebaut werden können, wodurch es zu einer Anreicherung dieser α -L-Arabinofuranose-Reste in den AG kommt.

3.1.2.6 Rheologische Untersuchungen von Arabinogalactan

Zur Klärung, ob das jeweilige Arabinogalactan die gleiche Wirkung auf die Viskosität von Stärkeformulierungen wie sein Ursprungsmaterial hat, wurden vom TITK rheologische Untersuchungen durchgeführt. Ähnlich wie bei den Versuchen mit Xylan und Stärke (Kapitel 3.1.1.7) wurden enzymatisch behandelte Stärkeformulierungen (WSE) mit einer Konzentration von 9% Stärke sowie jeweils 3% Arabinogalactan eingesetzt.

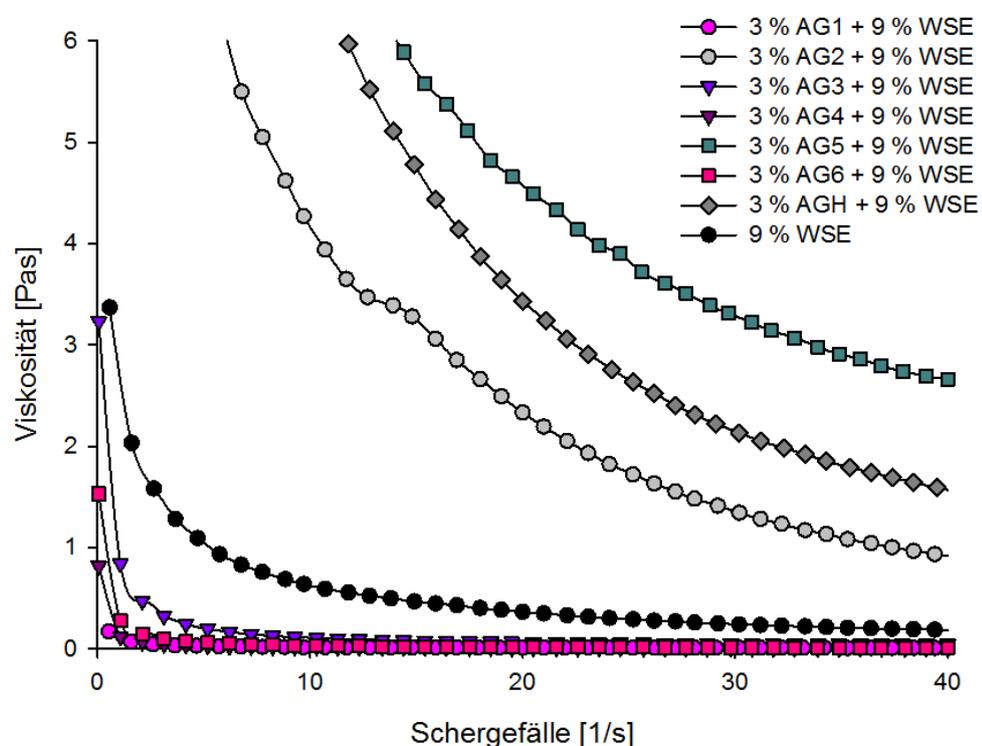


Abbildung 24: Viskosität von Arabinogalactan-Stärke- und reiner WSE-Referenz-Lösung bei 64°C

In Abbildung 24 ist zu sehen, dass Formulierungen mit Zusatz der Arabinogalactane AG2, AG5 und AGH eine höhere Viskosität ausweisen als Formulierungen mit den anderen Arabinogalactanen. Die Arabinogalactane ohne absenkende Wirkung verhalten sich demnach wie ihre Ursprungsmaterialien WX2, WX5 und HX (Abb. 20).

Alle aus WX isolierten Arabinogalactane weisen ein niedrigeres M_w als ihre Ursprungsxylane auf (Kapitel 3.1.1.3 und 3.1.2.1) und bewegen sich in einem Bereich von 26.000 (AG6) und 36.000 g/mol (AG2). AG2 ohne die Viskosität senkende Wirkung auf die Formulierungen hat mit 36.000 g/mol zwar das höchste Gewichtsmittel der

Molmassen aller aus WX isolierten Arabinogalactane, AG5, das die Viskosität ebenfalls nicht reduziert, liegt mit 31.000 g/mol jedoch genau im Mittelfeld der für Weizen-Arabinogalactan ermittelten Molmassen. Das M_w des AGH ist je nach Betrachtung ca. gleich groß oder größer als das M_w des Ursprungsxylans. AGH liegt mit 55.000 g/mol jedoch noch unter den M_w von Weizenxylanen wie WX3 und WX4 die eine viskositäts-senkende Wirkung auf Stärkeformulierungen aufweisen. Daher scheint das Gewichtsmittel der Molmassen der Arabinogalactane keinen Einfluss auf die Viskosität der Stärkeformulierungen zu haben.

Genauso wenig Aufschluss über die wirkenden Effekte gibt eine Betrachtung der monomeren Zusammensetzung (Kapitel 3.1.2.2) der Arabinogalactane. So handelt es sich bei AG1 zwar um ein Arabinogalactan mit einer absenkenden Wirkung auf die Viskosität der Stärkeformulierung, jedoch enthält es mit 39,9% fast genauso viel Galactose wie AG2 mit 39,2%, welches keine Absenkung bewirkt. Zudem enthält das aus dem HX isolierte AGH mit 8,3% im Verhältnis zu den aus WX isolierten AG deutlich weniger Galactose (Tab. 16), zeichnet sich aber nicht durch eine Viskositäts-Verringerung aus.

Bei der in den Arabinogalactanen enthaltenen Ferulasäure ist die gleiche Tendenz wie bei den Arabinoxylanen zu erkennen (Kapitel 3.1.1.5 und 3.1.2.5). AG2, AG5 und AGH enthalten mit 0,008 bis 0,010% den geringsten Ferulasäure-Gehalt aller untersuchten Arabinogalactane. Trotzdem bewirkt ihr Zusatz zu Formulierungen eine höhere Viskosität als die Zugabe der anderen Arabinogalactane. Dies widerspricht, wie schon bei ihren Ursprungs-Xylanen, der Annahme, dass ein hoher Ferulasäure-Anteil eine hohe Grenzviskosität hervorruft (Izydorczyk und Biliaderis 1992a, b, 1993).

Während bei den Arabinoxylanen noch eine Unterscheidung von Xylanen mit und ohne absenkende Wirkung auf die Viskosität von Stärkeformulierungen mittels der spezifischen Ladungsdichte möglich war (Kapitel 3.1.1.7), lassen sich die isolierten Arabinogalactane dadurch nicht zuordnen. Die Arabinogalactane mit senkender Wirkung liegen mit ihren Ladungsdichten in einem Bereich von -34,1 bis -92,8 $\mu\text{eq/g}$. Für AG2, welches keinen verringernden Effekt auf die Viskosität der Formulierung hat, wurde hingegen eine spezifische Ladungsdichte von -101,6 $\mu\text{eq/g}$ ermittelt. Dieser Wert ist damit anionischer und befindet sich außerhalb des Bereiches der anderen Arabinogalactane. Demgegenüber steht die spezifische Ladungsdichte von AG5 mit -63,8 $\mu\text{eq/g}$, welches die Viskosität ebenfalls nicht reduziert, aber im Rahmen der Ladungsdichte der viskositätssenkenden Arabinogalactane liegt. Aus diesem Grund kann das unterschiedliche Verhalten der isolierten Arabinogalactane nicht mit der spezifischen Ladungsdichte erklärt werden.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse und die Berechnung des Protein-Anteils der Arabinogalactane (Tab. 18) helfen ebenfalls nicht, einen Wirkmechanismus zu erkennen. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefel-Gehalte der untersuchten Arabinogalactane lassen keine Einteilung in Produkte mit und ohne senkende Wirkung auf die Viskosität von Stärkeformulierungen zu. Der Stickstoff-Gehalt aller aus Weizenxylan isolierten Arabinogalactane bewegt sich in einem Rahmen von 1,0 bis 2,0%. Lediglich im AGH befindet sich mit 0,2% deutlich weniger Stickstoff. Der berechnete Protein-Gehalt der Arabinogalactane aus Weizenxylan ist im Vergleich zum AGH (1,2%) immer noch sehr hoch. Eine Differenzierung anhand des enthaltenen Proteins in die Viskosität senkende und nicht senkende Arabinogalactane ist wiederum nicht möglich. AG1, AG2 und AG3 enthalten zum Beispiel alle 5-6% Protein: AG1 und AG3 haben einen Viskosität absenkenden Effekt, AG2 jedoch nicht.

Anhand der bis zu diesem Zeitpunkt diskutierten Ergebnisse kann ausgeschlossen werden, dass die absenkende Wirkung der Arabinoxylane mit den Strukturen der Arabinogalactan-Komponenten in Verbindung steht.

3.1.3 Eigenschaften der Xylan-Derivate

Die mechanischen Eigenschaften von Papier können durch die Zugabe von Arabinoxylan verbessert werden (Kapitel 1.4.3.2) (Ramírez et al. 2008, Köhnke et al. 2009, Schwikal et al. 2011, Deutsche et al. 2014). Die Wirkung der Xylane wird dabei unter anderem von ihrer molekularen Struktur beeinflusst (Schönberg et al. 2001, Kabel et al. 2007, Ramírez et al. 2008); diese kann durch Derivatisierungsreaktionen zusätzlich optimiert werden (Schwikal et al. 2011, Schwikal et al. 2013, Deutsche et al. 2014). Zur Verbesserung der anwendungsorientierten Eigenschaften wurden daher vom TITK an den Arabinoxylanen Derivatisierungen durchgeführt.

Um für die Arabinoxylane die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden, wurde zunächst der Einfluss der Natronlaugen-Konzentration und der Lösungs-Bedingungen (Aufkochen) auf die Reaktion untersucht. Die im ersten Schritt, mit 2,3-Epoxypropyltrimethyl-ammoniumchlorid (EPTA) in einem Verhältnis von 1:1 zu den vorliegenden Anhydroxylose-Einheiten (AXE) vorgenommen Synthesen sollten zu einer besseren Unterscheidung der untersuchten Bedingungen anhand des Substitutionsgrades (DS) der 24 Xylan-Derivate beitragen (Kießler et al. 2018).

2-Hydroxypropyltrimethylammonium-Xylan,

R = H oder $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{Cl}^-$

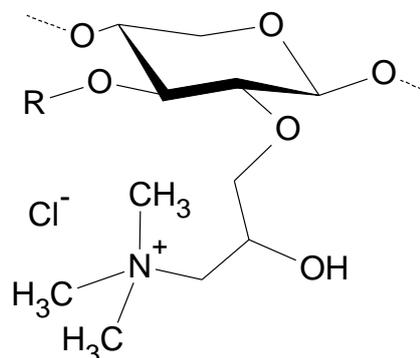


Abbildung 25: Hydroxypropyltrimethylammonium-Xylan (HPMAX) nach Umsetzung von Arabinoxylan mit EPTA nach Schwikal (2007)

Aufgrund der ermittelten Aktivierungsbedingungen der Xylane wurden Synthesen für niedrigsubstituierte kationische Xylan-Derivate mit den Arabinoxylanen WX2, WX3, WX4, WX5 und WX6 durchgeführt. Die Reaktion des jeweiligen WX erfolgte dabei mit einem abgestuften molaren Verhältnis von 1:0,05; 1:0,1; 1:0,15 und 1:0,2 von AXU:EPTA (Kießler et al. 2018). Insgesamt wurden so 20 niedrigsubstituierte Xylan-Derivate erzeugt. Alle 44 kationischen 2-Hydroxypropyltrimethylammonium-Xylane (HPMAX) (Abb. 25) wurden anhand ihres DS-Wertes, ihrer organischen und anorganischen Bestandteile sowie ihrer Ladungsdichte und Wirkung auf die Viskosität von Stärkeformulierungen charakterisiert. Die ermittelten Ergebnisse der kationisierten Produkte werden aufgrund ihres Umfangs und der Tatsache, dass nur WX3 für die Höhers-

kalierung und den Einsatz bei der Leimung von Wellpappenrohropapieren in ausreichender Menge zur Verfügung stand (Kießler et al. 2018), nachfolgend an den Derivaten des Arabinoxylans WX3 (Tab. 21) diskutiert. Die Daten aller weiteren kationisierten Arabinoxylane sind in Anhang 3 (Tab. 40) aufgeführt.

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen von WX3 wurden NaOH-Konzentrationen von 2% (kWX3-a), 4% (kWX3-b, kWX3-c) und 6% (kWX3-d) verwendet. Zusätzlich wurde überprüft, wie sich ein Aufkochen der Xylane auf die Kationisierung der Produkte auswirkt (Kießler et al. 2018). Daher wurden die Xylan-Derivate kAX3-a, kAX3-b und kAX3-d vor der Reaktion aufgekocht (Tab. 21).

Tabelle 21: Reaktionsbedingungen der an WX3 zur Optimierung durchgeführten Derivatisierungen

| HPMAX | Arabinoxylan | Reaktionsbedingungen | | |
|--------|--------------|----------------------|----------|------------|
| | | AXE:EPTA | NaOH [%] | aufgekocht |
| kWX3-a | WX3 | 1:1 | 2 | + |
| kWX3-b | | 1:1 | 4 | + |
| kWX3-c | | 1:1 | 4 | - |
| kWX3-d | | 1:1 | 6 | + |
| kWX3-e | | 1:0,05 | 6 | - |
| kWX3-f | | 1:0,1 | 6 | - |
| kWX3-g | | 1:0,15 | 6 | - |
| kWX3-h | | 1:0,2 | 6 | - |

Die Ergebnisse der Elementaranalyse und die daraus berechneten DS-Werte der Xylan-Derivate werden in Tabelle 22 im Vergleich zu denen des Ausgangsxylans WX3 aufgeführt. Der Stickstoff-Gehalt (N) der kationisierten Xylane kWX3-a bis einschließlich kWX3-d nimmt mit höherer NaOH-Konzentration zu und liegt mit 3,3 bis 4,7% deutlich über dem Stickstoff-Gehalt des WX3 (1,4%). Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalte sind bei diesen Xylan-Derivaten ca. 1% höher als beim WX3. Im Gegensatz dazu sinkt der Schwefel-Gehalt der kWX3-a bis kWX3-d gegenüber dem Ursprungsxylan. Der erhöhte Stickstoff-Anteil wie auch der höhere Kohlenstoff-Gehalt lassen sich durch die Verknüpfung des 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (EPTA) mit den Xylopyranose-Bausteinen des Xylans erklären (Abb. 25). Je höher der DS des erzeugten HPMAX, desto höher ist der Anteil des durch die Reaktion gebundenen Stickstoffes.

Der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) wird bei der Derivatisierung von Polymeren als Maß für die substituierten Hydroxylgruppen genutzt. An einer AXE des Xylopyranose-Grundgerüsts von Xylan stehen in der Regel zwei sekundäre Hydroxylgruppen für Reaktionen zur Verfügung (Abb. 25), sofern an diese keine anderen Substituenten wie z.B. Arabinose verknüpft sind (Schwikal 2007). Nach Schwikal et al. (2006) werden für die Berechnung des DS-Wertes der Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt der mit EPTA derivatisierten Produkte verwendet (Kapitel 2.2.8.5), wobei vom Stickstoff-Gehalt des Derivats der Stickstoff-Anteil des Ausgangsxylans subtrahiert wird.

Tabelle 22: Elementarzusammensetzung und DS-Werte der WX3-Derivate im Vergleich zum Ausgangsxylan

| Xylan | Elementarzusammensetzung [%] | | | | DS [°] |
|---------|------------------------------|------|-----|-----|-----------------|
| | N | C | H | S | |
| WX3 | 1,4 | 44,6 | 6,4 | 0,7 | - |
| kWX3-a | 3,3 | 45,8 | 7,2 | 0,3 | 0,26 |
| kWX3-b | 4,5 | 46,0 | 7,6 | 0,2 | 0,53 |
| kWX3-c | 4,5 | 45,4 | 7,7 | 0,2 | 0,53 |
| kWX3-d* | 4,7 | 45,4 | 7,7 | 0,2 | 0,57 |
| kWX3-e | 1,4 | 42,1 | 6,3 | 0,5 | 0,01 |
| kWX3-f | 1,7 | 42,2 | 6,3 | 0,5 | 0,04 |
| kWX3-g | 2,0 | 40,1 | 6,0 | 0,4 | 0,08 |
| kWX3-h | 2,3 | 40,3 | 6,1 | 0,4 | 0,12 |

[°] Die Berechnungsgrundlagen werden in Kapitel 2.2.8.5 gezeigt.

Die in Tabelle 22 gezeigten DS-Werte spiegeln die unterschiedlichen Stickstoff-Anteile der Derivate wider. Für kWX3-a wurde ein DS von 0,23 berechnet. Da es im Vergleich zu kWX3-d, kWX3-c und kWX3-d am wenigsten Stickstoff enthält, hat kWX3-a damit auch den niedrigsten DS. Die Derivate kWX3-b und kWX3-c weisen einen DS von 0,53 aus. Das WX3-Derivat mit dem höchsten DS-Wert (kWX3-d, DS 0,57) wurde mit dem höchsten Zusatz von NaOH (6%) und einem Lösen des WX3 durch Aufkochen erzeugt.

Aufgrund des hohen DS-Werts von kWX3-d wurden weitere Umsetzungen mit 0,05, 0,10, 0,15 und 0,20 EPTA je AXE und einer NaOH-Konzentration von 6% durchgeführt. Auf das Aufkochen der Xylane vor der Reaktion wurde hier jedoch verzichtet (Tab. 21). Bei den unter diesen Reaktionsbedingungen erzeugten WX3-Derivaten handelt es sich um die Proben kWX3-e bis einschließlich kWX3-h. Der Stickstoff-Gehalt dieser Deri-

vate steigt mit zunehmendem EPTA je AXE von 1,4% (kWX3-e) bis auf 2,3% (kWX3-h). Beim Kohlenstoff-Gehalt bilden sich mit einem Anteil von ca. 42% Kohlenstoff bei kWX3-e und kWX3-f sowie ca. 40% bei kWX3-g und kWX3-h zwei Gruppierungen heraus. Weniger stark ausgeprägt setzt sich diese Tendenz bei den Wasserstoff- und Schwefel-Gehalten fort (Tab. 22).

Durch das geringere Verhältnis von EPTA zu AXE bei den Derivatisierungen der Produkte kWX3-e bis einschließlich kWX3-h werden hier im Vergleich zu den Derivaten kWX3-a bis einschließlich kWX3-d geringere DS-Werte erzielt. Diese Ergebnisse sind dadurch bedingt, dass dem AXE weniger EPTA und damit weniger Substituenten für eine Reaktion an den Hydroxylgruppen zur Verfügung stehen. Die DS-Werte steigen daher mit Zunahme des vorliegenden EPTA von 0,01 (kWX3-e) auf 0,12 (kWX3-h).

Bei der Kohlenhydratanalyse der HPMAX mittels Borat-AEC nach einstufiger saurer Hydrolyse trat bei jedem Chromatogramm ein neuer unbekannter Peak bei geringer Retentionszeit auf. Wie in Abbildung 26 zu erkennen ist, nimmt die Größe dieser Peaks bei den jeweiligen Derivaten der Ausgangsxylane mit steigendem DS zu.

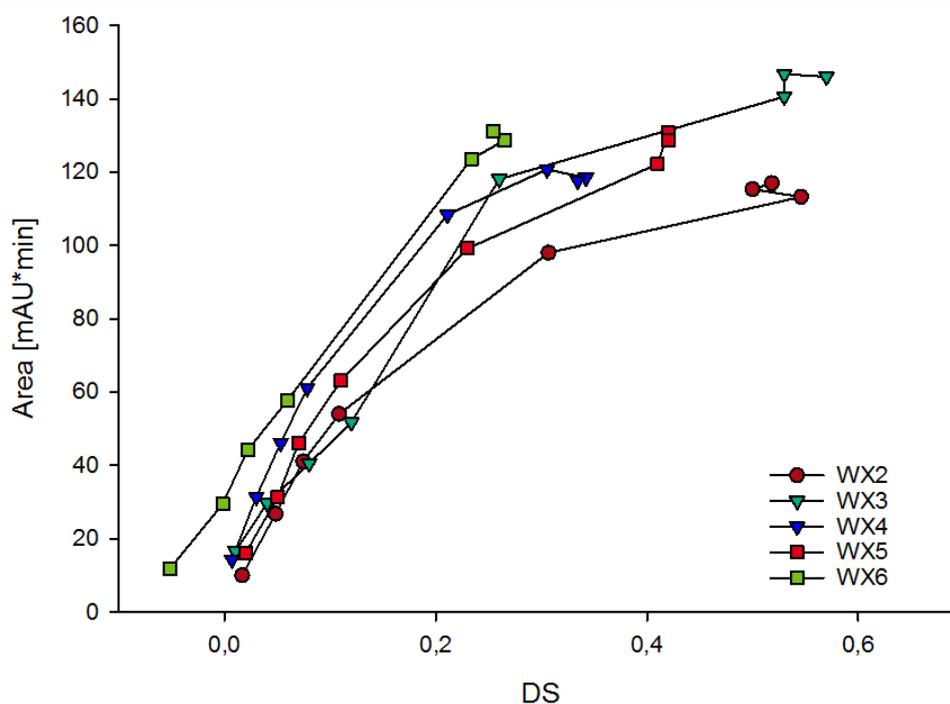


Abbildung 26: Größe (mAU*min) des Peaks der kationischen Abbauprodukte (nach ca. 9,3 min Retentionszeit) in Abhängigkeit vom DS-Wert der Proben WX2 bis WX6

Daher kann die Annahme getroffen werden, dass es sich bei diesem Peak um kationisierte Mono- oder auch Dimere handelt, die durch die einstufige saure Hydrolyse entstehen. Da die kationischen Produkte von der Anionenaustauscher-Säule „abgestoßen“ werden, eluieren sie zuerst von der Säule.

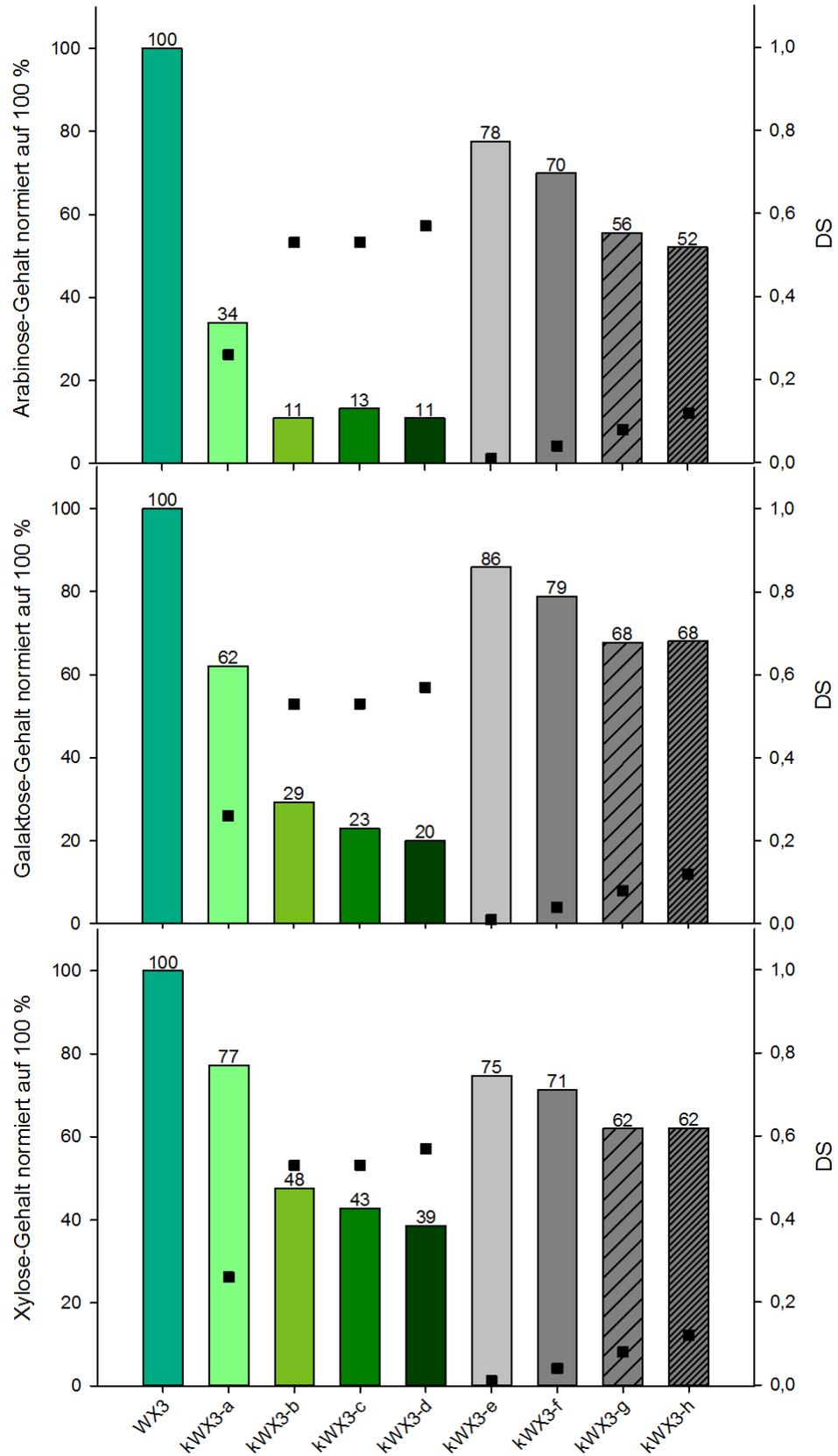


Abbildung 27: Xylan-Derivate und ihre Kohlenhydrat-Gehalte im Vergleich zum Ausgangsxylan WX3 (normiert auf 100%) und den anhand der Stickstoff-Gehalte berechneten DS-Werten

Stellvertretend für die bei der Borat-AEC ermittelten Kohlenhydrate sind in Abbildung 27 der Arabinose-, Galactose- und Xylose-Gehalt des WX3 und der WX3-Derivate dargestellt. Die Daten der kationischen Xylane wurden dafür auf den jeweiligen Gehalt der Monomere im Ausgangsxytan bezogen und auf 100% normiert (WX3). Gleichzeitig ist in Abbildung 27 der jeweilige DS (Kapitel 2.2.8.5) der HPMAX angegeben. Mit Hilfe dieser Darstellung soll verdeutlicht werden, welche monomeren Bestandteile des Xylans in welchem Ausmaß substituiert werden.

Besonders bei den kationischen Xylanen kWX3-a bis einschließlich kWX3-d (grün) mit einem AXE:EPTA-Verhältnis von 1:1 ist zu sehen, dass mit steigendem DS die ermittelten Kohlenhydrat-Anteile der HMPAX sinken. Da der bestimmbare Arabinose-Anteil der Derivate mit zunehmendem DS stärker abnimmt, als es bei der Galactose und der Xylose der Fall ist, kann angenommen werden, dass vorrangig die Arabinose-Substituenten des Arabinoxylans und des Arabiogalactans derivatisiert werden. Im Anschluss daran erfolgt die Kationisierung der Galactose- und Xylan-Grundgerüste. Durch die bevorzugte Derivatisierung der Arabinose ist es nicht möglich zu bestimmen, in welchem Maße die Substitution im AX und AG erfolgt.

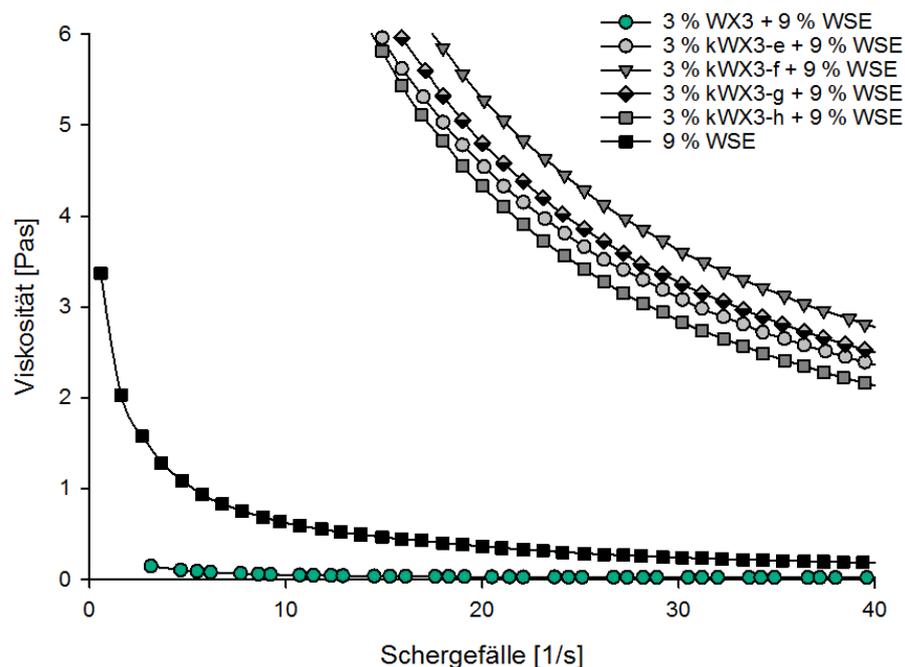


Abbildung 28: Die Viskosität ausgewählter Xylan-Derivate in WSE-Mischungen im Vergleich zur Viskosität der WX3-WSE-Mischung und reiner WSE bei 64°C

Zur weiteren Charakterisierung der kationischen Xylane wurden vom TITK rheologische Untersuchungen von Mischungen aus 9% enzymatisch behandelten Stärkeformulierungen (WSE) mit 3% des jeweiligen Derivats durchgeführt. Abbildung 28 zeigt stellvertretend für alle Derivate die dabei ermittelten Ergebnisse der HPMAX kWX3-e bis

einschließlich kWX3-h sowie die ihres Ausgangsxylans WX3 und einer Stärkeformulierung (WSE) ohne Xylan-Zusatz.

Wie bereits in Kapitel 3.1.1.7 vorgestellt wurde, handelt es sich bei WX3 um ein Arabinoxylan, für das eine die Viskosität senkende Wirkung auf Stärkeformulierungen nachgewiesen werden konnte. Die mit EPTA umgesetzten WX3-Produkte verlieren jedoch diese Wirkung, und die Viskosität der Mischungen liegt deutlich über der von WSE ohne Zusatz (Abb. 28). Dieser Effekt lässt sich bei allen erzeugten Derivaten feststellen und spricht dafür, dass durch den Derivatisierungs-Prozess die die Viskosität senkenden Bestandteile entfernt oder deaktiviert werden.

3.1.3.1 Charakterisierung ausgewählter Xylan-Derivate

Für einen Einsatz der kationisierten Xylane in Stärkeformulierungen bei der Leimung von Wellpappenrohpa-pieren im Technikums-Maßstab wurden am TITK Derivatisierungen im 1 kg-Maßstab vorgenommen. Da das Ausgangsxylan WX3 in großen Mengen zur Verfügung stand, wurden die Umsetzungen mit diesem Xylan durchgeführt. Die verwendeten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 23 zu sehen. Die Umsetzung aller drei kationischen Xylane erfolgte nach dem Aufkochen der WX3-Lösung bei einer NaOH-Konzentration von 4%. Das AXE:EPTA-Verhältnis steigert sich von 1:0,05 (kAX1) auf 1:0,1 (kAX2) bis hin zu 1:0,15 (kAX3).

Tabelle 23: Reaktionsbedingungen der im 1 kg-Maßstab durchgeführten Derivatisierungen

| Xylan-Derivate | Arabinoxylan | Reaktionsbedingungen | | |
|----------------|--------------|----------------------|----------|------------|
| | | AXE:EPTA | NaOH [%] | aufgekocht |
| kAX1 | WX3 | 1:0,05 | 4 | + |
| kAX2 | | 1:0,1 | 4 | + |
| kAX3 | | 1:0,15 | 4 | + |

Anders als die im Labormaßstab erzeugten HPMAX konnten bei kAX1, kAX2 und kAX3 mittels Borat-Anionenaustauschchromatographie (Borat-AEC) mehr Xylose, Arabinose und Galactose als im Ausgangsxylan nachgewiesen werden (Tab. 24). So liegt der durchschnittliche Xylan-Anteil der Derivate mit 41,7% deutlich über dem Wert des WX3 mit 37,1%. Der Arabinose-Gehalt der kationischen Xylane kAX1 und kAX2 befindet sich auf ähnlichem Niveau wie der des WX3 (30,6%); allein kAX3 enthält mit ca. 28% weniger Arabinose. Die Ergebnisse der in den Derivaten enthaltenen Galactose variieren von 8,6% (kAX3) bis 9,2% (kAX1) und sind damit höher als der Galactose-Anteil im WX3 (7,6%). Im Gegensatz dazu stehen die Glucose-Anteile der kationisierten Xylane. Diese sind mit 0,7% bei kAX3 bis 1,7% bei kAX1 deutlich niedriger als der Anteil im

Ausgangsxylan. Der bei im Labormaßstab erzeugten HMPAX beobachtete Rückgang der Kohlenhydrat-Anteile mit steigendem DS (Abb. 27), zeigt sich bei kAX1, kAX2 und kAX3 nur für Arabinose, Galactose und Glucose.

Tabelle 24: Analyse von Hydrolysaten der kationisierten Arabinoxylane nach einstufiger saurer Hydrolyse mittels AEC im Vergleich zum Ausgangsxylan

| Xylan | Monomer-Gehalt [% abs.] | | | | | Rückstand |
|-------|-------------------------|------|-----|-----|----------------------------|-----------|
| | Xyl | Ara | Gal | Glc | andere Zucker [°] | |
| WX3 | 37,1 | 30,6 | 7,6 | 6,8 | 0,8 | 1,4 |
| kAX1 | 40,3 | 30,9 | 9,2 | 1,7 | 0,3 | 0,4 |
| kAX2 | 43,6 | 30,6 | 8,9 | 1,1 | 0,2 | 0,5 |
| kAX3 | 41,3 | 28,1 | 8,6 | 0,7 | 0,2 | 0,5 |

[°] Beinhaltet Rhamnose und Mannose

Die niedrigen Glucose-Anteile (Tab. 24) werden durch einen während des Derivatisierungs-Prozesses eintretenden Reinigungs-Effekt hervorgerufen, der zusätzlich zu einer Reduzierung der Hydrolyse-Rückstände der kationisierten Xylane führt. Das Sinken des Kohlenhydrat-Gehaltes mit steigendem DS und die These, der primären Kationsierung von Arabinose-Substituenten (Abb. 27), könnten erklären, warum sich der Arabinose-Anteil der Derivate im Vergleich zum Xylose- und Galactose-Gehalt auf einem ähnlichen Niveau, wie der Gehalt des WX3 befinden. Daher kann der im Vergleich zum WX3 hohe Xylose- und Galactose-Anteil der Derivate mit dem in Relation dazu geringen Arabinose- und Glucose-Gehalt erklärt werden.

Tabelle 25: Ergebnisse der Elementaranalyse, des Protein-Gehalts und des DS-Wertes der derivatisierten Arabinoxylane

| Arabinoxylan | Elementaranalyse [%] | | | |
|--------------|----------------------|------|-----|-----|
| | N | C | H | S |
| WX3 | 1,4 | 44,6 | 6,4 | 0,7 |
| kAX1 | 1,2 | 42,4 | 6,3 | 0,6 |
| kAX2 | 1,3 | 43,9 | 6,6 | 0,4 |
| kAX3 | 1,6 | 44,7 | 6,9 | 0,4 |

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse der Derivate kAX1, kAX2 und kAX3 im Vergleich zu ihrem Ausgangsxylan aufgeführt. Der in den untersuchten Materialien enthaltene Kohlenstoff (C) variiert bei den Derivaten zwischen 42,4 und 44,7%

und liegt damit im Durchschnitt etwas unter dem Kohlenstoff-Gehalt des Ausgangsxylans WX3. Die ermittelten Werte der Derivate bezüglich des enthaltenen Wasserstoffes (H) und des Schwefels (S) entsprechen annähernd den Ergebnissen für WX3. Der Stickstoff-Anteil der Derivate kAX1 und kAX2 ist mit 1,2 und 1,3% niedriger und bei kAX3 mit 1,6% etwas höher als der Gehalt des WX3. Demnach kommt es trotz Umsetzung des WX3 mit 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (EPTA) bei kAX1 und kAX2 nicht zu einem Anstieg des Stickstoff-Gehaltes. Es kann daher angenommen werden, dass es durch die Derivatisierung bei kAX1 und kAX2 zu einer Reinigung des Xylans im Hinblick auf die im Material enthaltenen Proteine kommt.

Aufgrund der hohen Protein-Verunreinigungen und des Reinigungs-Effekts bei der Aufarbeitung der Derivate, ist eine Berechnung des DS-Wertes, beruhend auf dem Stickstoff-Gehalt nach Schwikal et al. (2006), nicht möglich. Hier kommt es beispielsweise durch das Subtrahieren des Stickstoff-Gehaltes des HPMAX vom Stickstoff-Anteil des Ausgangsxylans (Kapitel 2.2.8.5) bei den Derivaten kAX1 und kAX2 zu einem negativen DS (Tab. 26).

Tabelle 26: Vergleich der DS-Werte, basierend auf Stickstoff-Gehalt und Ladungsdichte aus der Polyelektrolyttitration

| | Arabinoxylan | Xylan-Derivate | | |
|--|--------------|----------------|--------|-------|
| | WX3 | kAX1 | kAX2 | kAX3 |
| DS° nach Schwikal et al. (2006)° | - | -0,01 | -0,005 | 0,03 |
| spezifische Ladungsdichte [µeq/g] | - 80,89 | 187,7 | 476,1 | 743,0 |
| DS* | - | 0,03 | 0,07 | 0,11 |

° Die Berechnungsgrundlagen werden in Kapitel 2.2.8.5 gezeigt.
* Die Berechnungsgrundlagen sind in Kapitel 2.2.8.6 dargestellt.

Daher wurde in Zusammenarbeit mit der TITK und der PTS eine alternative Berechnungsmethode des DS-Wertes, basierend auf der spezifischen Ladungsdichte, entwickelt. Diese Berechnungsmethode ohne die Einbeziehung der bestimmten Kohlenstoff- und Stickstoff-Anteile der HPMAX und des Stickstoff-Gehaltes des Ausgangsxylans umgeht somit das durch die Protein-Verunreinigungen entstandene Problem. Die Methode kombiniert die Berechnung der durchschnittlichen molaren Masse einer Anhydro-Einheit der Xylan-Derivate mit der Berechnung der spezifischen Ladungsdichte (Kapitel 2.2.8.6).

Die DS-Werte können insbesondere bei niedrigen Funktionalisierungsgraden aus der spezifischen Ladungsdichte berechnet werden, wie an den in Tabelle 26 gezeigten Ergebnissen erkennbar ist. Bei einer spezifischen Ladungsdichte von $187,7 \mu\text{eq/g}$ wurde für kAX1 zum Beispiel ein DS von 0,03 berechnet. Für kAX2 mit einer Ladungsdichte von $476,1 \mu\text{eq/g}$ liegt der DS bei 0,07. Das kAX3 mit der höchsten Ladungsdichte von $743,0 \mu\text{eq/g}$ hat demnach mit 0,11 auch den höchsten DS-Wert. Während der zur Ermittlung der spezifischen Ladungsdichte durchgeführten Polyelektrolyttitration (Tab. 26) lag der pH-Wert bei ca. pH 5,7 und wurde nicht extra eingestellt.

Durch die Bestimmung der spezifischen Ladungsdichte mittels Polyelektrolyttitration, deren Messprinzip auf der direkten Messung der Oberflächenladung der Polymere beruht, ist eine Beeinflussung der Messergebnisse und des daraus berechneten DS-Wertes durch den pH-Wert zu erwarten. Aus diesem Grund wurden mit WX3, kAX1, kAX2 und kAX3 zusätzliche Polyelektrolyttitrationen bei pH-Werten von 2, 4, 6, 8 und 10 durchgeführt (Kapitel 2.2.4.1). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und die mit den jeweiligen Ladungsdichten berechneten DS-Werte der Derivate werden in Abbildung 29 gezeigt.

Partikel des Arabinoxylans WX3 haben wie alle in dieser Arbeit untersuchten Arabinoxylane eine anionische Ladungsdichte. Bei den Polyelektrolyttitrationen mit unterschiedlichen pH-Werten konnte festgestellt werden, dass mit zunehmendem pH-Wert die gemessene Ladungsdichte anionischer wird (Abb. 29). Eine Ausnahme ist der für pH 4 gemessene Wert. Bei der Polyelektrolyttitration des WX3 bei pH 2 wurde eine spezifische Ladungsdichte von $-37 \mu\text{eq/g}$ und bei pH 10 von $-116 \mu\text{eq/g}$ ermittelt.

Der beschriebene Anstieg der Ladungsdichte kann im Zusammenhang mit den Carbonsäuren der Protein-Verunreinigungen des WX3 stehen. Proteine bestehen aus α -Aminosäuren, bei denen Carboxy- und Amino-Gruppen α -ständig an ein C-Atom gebunden vorliegen (Abb. 30). Aminosäuren liegen in saurer Lösung aufgrund der basischen Eigenschaften von primären Amino-Gruppen (Protonierung) als Kationen vor. Bei alkalischen Bedingungen wird die Carbonsäure der Aminosäure deprotoniert und es entsteht ein anionisches Carboxylat-Ion, welches durch die Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiert wird. In neutraler Lösung liegen α -Aminosäuren als Zwitterionen vor. Diese entstehen dadurch, dass die Amino-Gruppe von der eigenen Carboxy-Gruppe protoniert wird (Abb. 30) (Mortimer und Müller 2003, Christen et al. 2015).

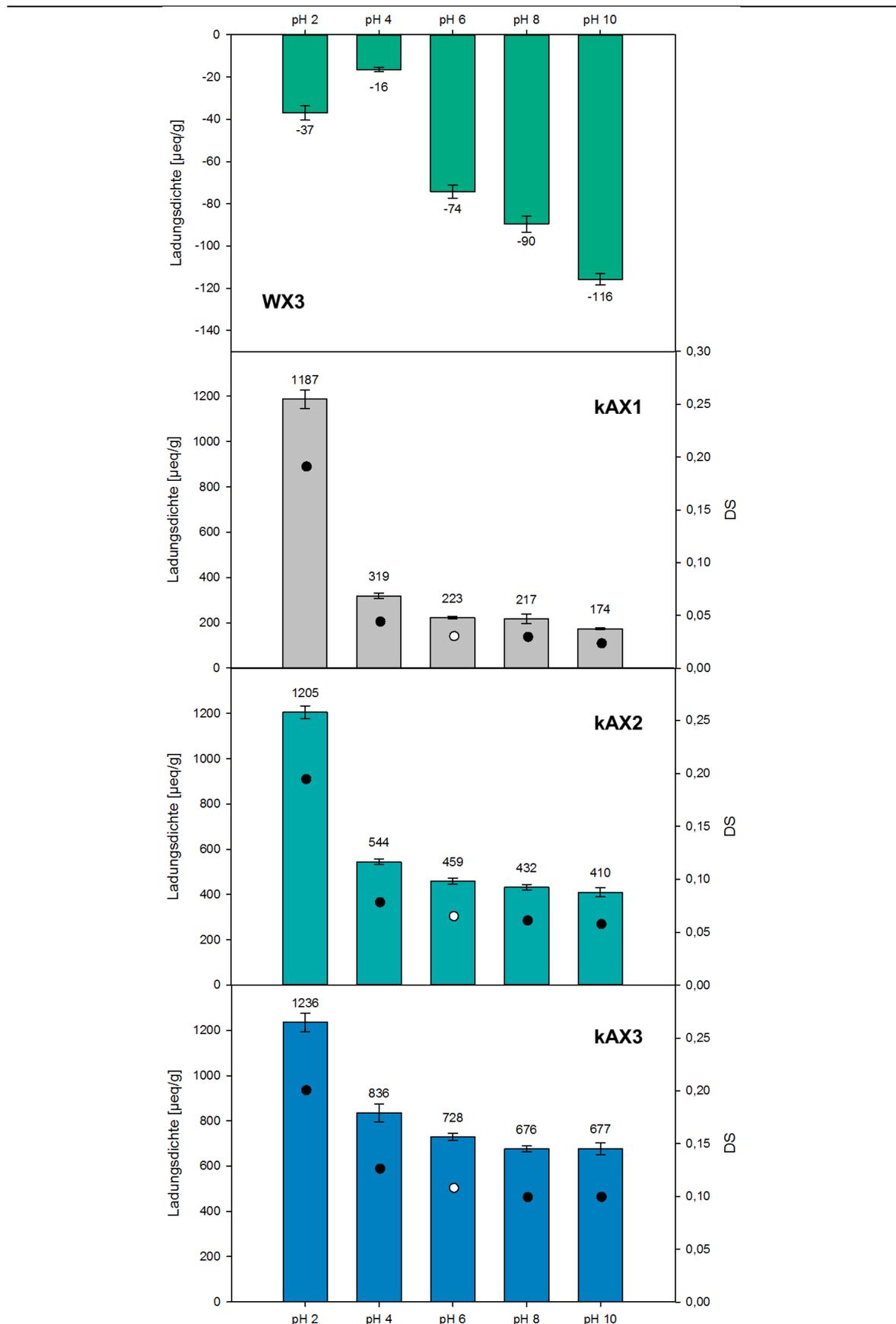


Abbildung 29: Spezifische Ladungsdichten von WX3 kAX1, kAX2 und kAX3 bei unterschiedlichen pH-Werten und mit auf der Ladungsdichte basierenden DS-Werten

Es kann daher angenommen werden, dass es im alkalischen Milieu zu einer vollständigen Deprotonierung der Carbonsäuren der in WX3 enthaltenen Protein-Verunreinigungen kommt und diese als anionische Carboxylat-Ionen vorliegen. Durch diese elektronegativen Substituenten kann die Säurestärke (Acidität) der Protein-Verunreinigungen mit steigendem pH-Wert zunehmen (Mortimer und Müller 2003, Christen et al. 2015), was einen höheren Verbrauch des kationischen Titrationsmittels (Poly-DADMAC) bis zum Ausgleich der Oberflächenladung bedeuten würde. Demnach lassen sich die Unterschiede der ermittelten Ladungsdichten bei pH 6 und pH 10 (Abb. 29) durch das Vorliegen einer größeren Menge anionischer Carboxy-Gruppen unter alkalischen Bedingungen erklären.

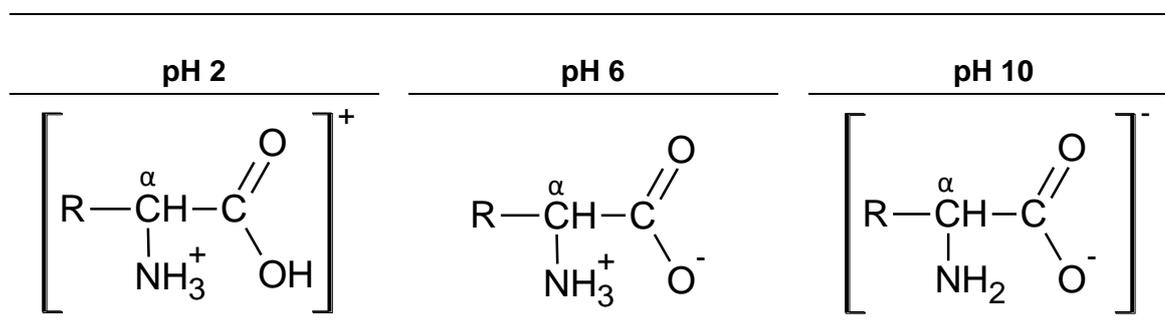


Abbildung 30: α -Aminosäuren in saurer (pH 2), neutraler (pH 6) und basischer (pH 10) Lösung, R = α -Aminosäuren nach Mortimer und Müller (2003)

Die pH-Abhängigkeiten der Ladungsdichten kationischer Xylane verhalten sich fast entgegengesetzt zu den Ladungsdichten des anionischen WX3. Für alle drei untersuchten Derivate wurde die höchste spezifische Ladungsdichte bei pH 2 bestimmt. Die unterschiedlichen Umsetzungsbedingungen (Tab. 23) der derivatisierten Xylane scheinen hier keinen signifikanten Einfluss auf die kationische Ladungsdichte zu haben. Die spezifische Ladungsdichte bewegt sich bei pH 2 in einem Bereich von 1.187 bis 1.236 $\mu\text{eq/g}$.

Bei pH-Werten von 4, 6, 8 und 10 wird jedoch eine Differenzierung der einzelnen HPMAX ersichtlich, die mit den unterschiedlichen Umsetzungsbedingungen korreliert. Generell sinken bei den vorgestellten Derivaten die Ladungsdichten deutlich im Vergleich zu den bei pH 2 ermittelten Werten. Beispielsweise erreicht kAX1 bei pH 4 eine Ladungsdichte von 319 $\mu\text{eq/g}$ (Abb. 29). Das weitere Absenken der Ladungsdichte mit steigendem pH-Wert ist für die folgenden Werte weniger stark ausgeprägt: die Ladungsdichte sinkt von 319 $\mu\text{eq/g}$ auf 174 $\mu\text{eq/g}$. Für kAX2 mit einer Umsetzung mit AXE:EPTA von 1:0,1 (Tab. 23) wurden bei pH 4, 6, 8 und 10 im Vergleich zu kAX1 höhere Ladungsdichten ermittelt. Diese gehen von 544 $\mu\text{eq/g}$ bei pH 4 auf 410 $\mu\text{eq/g}$ bei pH 10 zurück. Die höchsten Ladungsdichten konnten hier bei den Untersuchungen mit

kAX3 bestimmt werden: die Ladungsdichte sinkt von 836 $\mu\text{eq/g}$ (pH 4) auf 677 $\mu\text{eq/g}$ (pH 10) ab.

Aufgrund des amphoterer Charakters der Protein-Verunreinigungen ist es wahrscheinlich (Christen et al. 2015), dass es sich bei den bei pH 6 ermittelten Ladungsdichten der kAX um die Ladungsdichte handelt, die der Menge der eingeführten kationischen Substituenten entspricht. Dafür spricht zudem, dass die quartären Amino-Gruppen des erzeugten 2-Hydroxypropyltrimethylammonium-Xylans (Abb. 25) nicht in Abhängigkeit vom pH-Wert protonieren, sondern eine konstante Ladung über den gesamten pH-Bereich tragen. Für die korrekte Berechnung der DS-Werte der HPMAX, basierend auf der spezifischen Ladungsdichte (Kapitel 2.2.8.6), eignen sich daher nur die im neutralen Bereich ermittelten Messergebnisse. Bei den in Tabelle 26 und in Abbildung 29 für pH 6 angegeben spezifischen Ladungsdichten von WX3, kAX1, kAX2 und kAX3 sowie bei den auf deren Grundlage berechneten DS-Werten, handelt es sich somit um die korrekten DS-Werte der Derivate. Damit sind die Bestimmungen der DS-Werte anhand der Ladungsdichte und auch die in den Kapiteln 3.1.1.4 und 3.1.2.4 für AX und AG diskutierten Ladungsdichten als zuverlässig zu betrachten.

3.2 Charakteristika von Stärkeformulierungen

Im Folgenden werden die Eigenschaften xylanhaltiger Stärkeformulierungen vorgestellt und diskutiert. Im Mittelpunkt stehen hier die unterschiedlichen Wirkungsweisen der verwendeten Weizenxylane (WX) und die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse in den Technikumsmaßstab.

3.2.1 Untersuchung xylanhaltiger Formulierungen im Labormaßstab

Um die unterschiedliche Wirkung der WX auf die Viskosität von Stärkeformulierungen aufzuklären, wurden Stärkesuspensionen (WS1) erzeugt, welche nach der Zugabe des jeweiligen WX gekocht ($> 100^{\circ}\text{C}$) oder nicht gekocht wurden ($< 100^{\circ}\text{C}$). Eine Probenentnahme erfolgte direkt nach dem Abkühlen der Formulierungen und nach 8, 12 und 24 Stunden Inkubationszeit (Kapitel 2.2.7). Anschließend wurden die in den Formulierungen enthaltenen reduzierenden Zucker mittels Sumner-Test photometrisch nachgewiesen (Sumner und Graham 1921, Hostettler et al. 1951). Anhand dieser Versuche sollte geklärt werden, welchen Einfluss die Temperatureinwirkung (< 100 , $> 100^{\circ}\text{C}$) bei der Herstellung der Suspensionen auf die nachfolgende Entstehung reduzierender Zucker hat und ob der viskositätssenkende Effekt einiger WX möglicherweise durch einen enzymatischen Abbau der Stärkemoleküle hervorgerufen wird.

Für die reine WS1-Referenz-Formulierung ($< 100^{\circ}\text{C}$) wurde, unabhängig vom Zeitpunkt der Probenentnahme ein Gehalt reduzierender Zucker von 0,4% ermittelt. WS1-Formulierungen mit WX1 (viskositätssenkend) enthalten, unabhängig von der Temperatur (< 100 , $> 100^{\circ}\text{C}$) während der Probenvorbereitung, den höchsten Gehalt reduzierender Zucker (Abb. 31). Bei beiden Herstellungsvarianten kommt es zu einem Anstieg der reduzierenden Zucker über die Dauer der Inkubation. So steigt in der gekochten WX1-WS1-Formulierung der Gehalt innerhalb von 24 Stunden von 16,6 auf 29,3%. In der bei 100°C gelösten Proben beträgt der Zuckeranteil je nach Inkubationszeit 18,6 bis 35,0%. Der Anteil reduzierender Zucker ist bei der nicht gekochten WX1-WS1-Formulierung generell höher als bei der gekochten Variante. Beide Formulierungen liegen mit dem Gehalt reduzierender Zucker zudem deutlich über dem für reine WS1-Formulierung ermittelten, was auf einen massiven enzymatischen Abbau der Stärke hinweist.

Bei den WS1-Formulierungen mit viskositätsreduzierenden WX4- oder WX6-Zusätzen ist der Gehalt reduzierender Zucker geringer als bei WX1-WS1-Formulierungen, jedoch kommt es auch hier mit der Dauer der Inkubation zu einem Anstieg. Der Anteil reduzierender Zucker bewegt sich bei beiden gekochten Mischungen in einem Bereich von ca. 2,8 bis 9,7%.

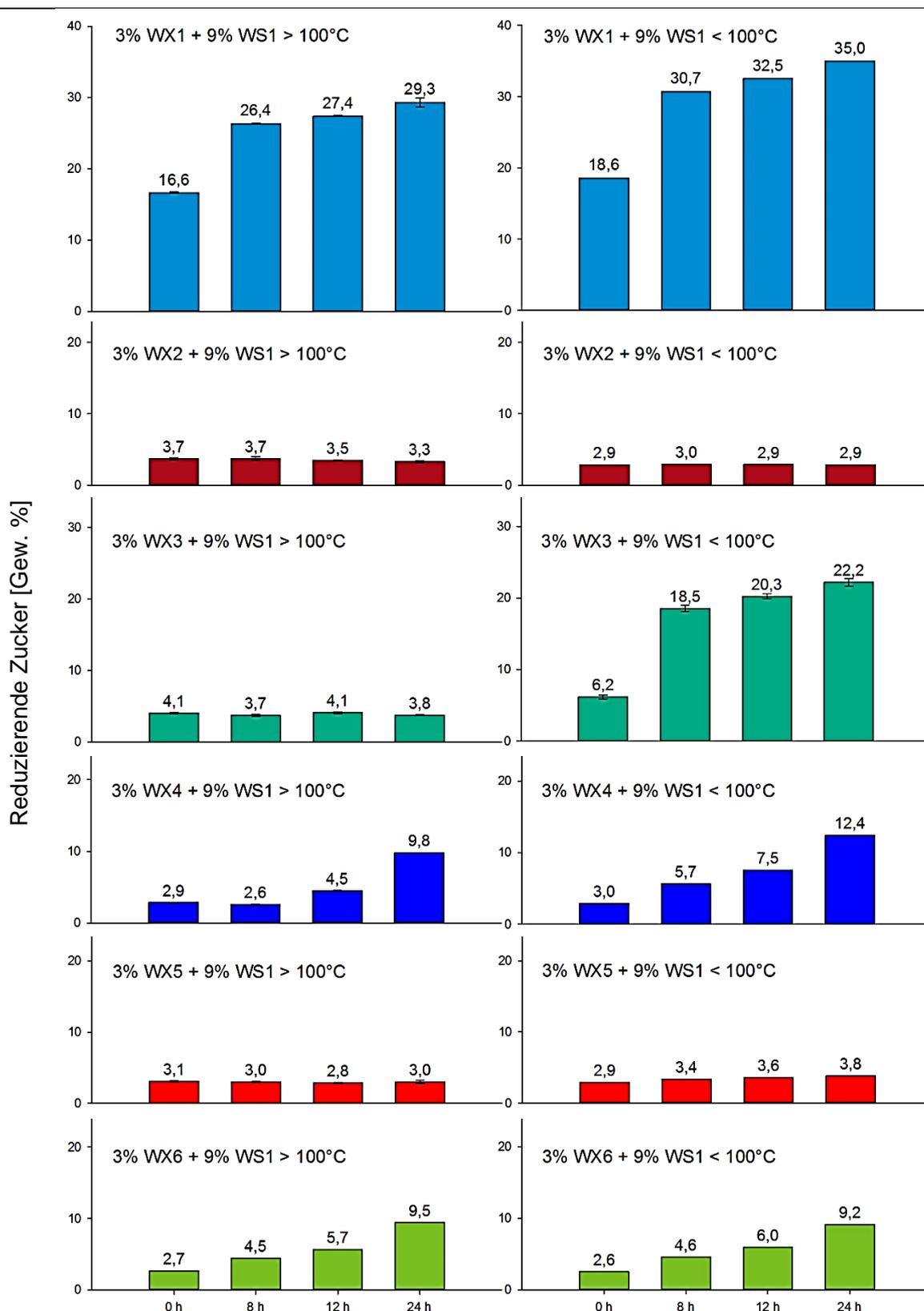


Abbildung 31: Einfluss der Temperatureinwirkung auf die Bildung reduzierender Zucker in Formulierungen mit jeweils 3% WX und 9% WS1 nach 0, 8, 12 und 24 Stunden Inkubationszeit

Der Gehalt reduzierender Zucker in ungekochten WX6-WS1-Formulierungen unterscheidet sich nicht von dem der gekochten Mischungen (Abb. 31). Dagegen steigen die Werte bei ungekochten WX4-WS1-Mischungen von 3,0 auf 12,4%.

Stärkeformulierungen mit dem nicht viskositätssenkenden WX2 oder WX5 enthalten im Vergleich zu Mischungen mit WX1, WX4 oder WX6 deutlich weniger reduzierende Zucker. Die Anteile bewegen sich bei gekochten WX2-WS1-Formulierungen in einem Rahmen von 3,3 und 3,7%, nicht gekochte enthalten ca. 3% reduzierende Zucker. Gekochte WX5-WS1-Mischungen enthalten durchschnittlich ungefähr 3% reduzierende Zucker, bei ungekochten Formulierungen liegen die Anteile etwas höher (Abb. 31). Im Gegensatz zu WS1-Formulierung mit WX1, WX4 und WX6 gibt es bei Mischungen mit WX2 und WX5 keine Korrelation zwischen den enthaltenen reduzierenden Zuckern und der Dauer der Inkubation.

Die bei Inkubationen mit WX3 ermittelten Ergebnisse unterscheiden sich deutlich von den bis jetzt diskutierten WX. Der Anteil reduzierender Zucker liegt bei gekochten Stärkeformulierungen mit WX3 in einem Rahmen von 3,7 bis 4,1%. Der Anteil reduzierender Zucker befindet sich damit auf einem ähnlichen Niveau wie bei Formulierungen mit WX2 oder WX5 und zeigt keine Veränderung in Abhängigkeit von der Inkubationszeit. Dieses Ergebnis war insofern unerwartet, da es bei WX3 trotzdem zu einer Senkung der Viskosität der Stärkeformulierung kommt und bei WX2 und WX5 nicht. Bei nicht gekochten WX3-WS1-Formulierungen steigt der Anteil reduzierender Zucker jedoch innerhalb von 24 Stunden Inkubation von 6,2 auf 22,2%. Der deutliche Anstieg reduzierender Zucker bei nicht gekochten WX3-WS1-Mischungen weist auf einen enzymatischen Abbau der Stärke durch Enzyme hin, der bei der gekochten Formulierung durch die Denaturierung der Enzyme in einem deutlich geringeren Ausmaß stattfindet.

Bei Formulierungen mit WX1, WX4 oder WX6 hingegen scheint die Temperatureinwirkung nur zu einer unwesentlichen Denaturierung der enthaltenen Protein-Verunreinigungen zu führen, da bei beiden Herstellungsvarianten ein enzymatischer Abbau der Stärke erfolgt, auch wenn dieser für die Variante $> 100^{\circ}\text{C}$ bei WS1-Formulierungen mit WX1 oder WX4 etwas reduziert ist. Dagegen scheint eine thermische Behandlung bei WX2-WS1- und WX5-WS1-Mischungen keinen Einfluss auf die Enzymaktivität zu haben. Die Anteile reduzierender Zucker beider Varianten unterscheiden sich kaum voneinander, liegen aber trotzdem über dem der reinen WS1-Formulierung. Aufgrund der Ergebnisse und dem deutlichen Anstieg der reduzierenden Zucker in WX-WS1-Formulierungen im Vergleich zu reiner WS1-Suspension (0,4%) muss davon ausgegangen werden, dass sich die in den WX enthaltenen Stärke ab-

bauenden Enzyme aufgrund ihrer Aktivität und der vorliegenden Menge in den einzelnen WX unterscheiden.

Zur Bestätigung der These, dass der viskositätssenkende Effekt durch einen enzymatischen Abbau der Stärke durch die Kontamination der WX mit Enzymen bewirkt wurde, wurden von allen erzeugten WX-WS-Formulierungen die Molmassen mittels SEC (Tab. 27) ermittelt (Kapitel 2.2.6.2). In Abbildung 32 sind als Beispiele die Elutionskurven der gekochten und nicht gekochten Mischungen von WX1, WX2 und WX3 mit WS1 ohne Inkubationszeit und nach 24 Stunden Inkubation im Vergleich zu einer reinen gekochten Stärkeformulierung (WS1) dargestellt. Da die RI-Elutionskurve der reinen Stärkeformulierung nach ca. 67 min auf Grund von ionischen Verunreinigungen in den negativen Bereich geht, wurde für die Bestimmung der Molmasse dieser Probe eine Integrationsgrenze von 40 – 67 min ausgewählt.

Alle Elutionskurven (Abb. 32) der WX1-WS1-Formulierungen zeigen einen vollständigen Abbau der hochmolekularen Bestandteile. Dies bestätigt die These der Enzym-Verunreinigung, die weder bei Temperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$ noch bei Temperaturen $> 100^{\circ}\text{C}$ in nennenswertem Maße denaturiert wird, und stimmt daher mit den Ergebnissen der reduzierenden Zucker überein (Abb. 31). Aufgrund des gänzlichen Abbaus von Amylose und Amylopektin (Kapitel 1.2.1.1 und 1.2.1.2) ist es wahrscheinlich, dass es sich bei den enzymatischen Verunreinigungen in WX1 um eine Mischung Stärke abbauender Enzyme handelt. So sind α -Amylasen beispielsweise in der Lage α -(1 \rightarrow 4)-Bindungen innerhalb von Amylose- und Amylopektin-Molekülen zu hydrolisieren und erzeugen damit Spaltprodukte (Oligosaccharide) mit neuen reduzierenden und nicht reduzierenden Endgruppen (Kapitel 1.2.3.1). Damit lässt sich der Anstieg reduzierender Zucker (Abb. 31) und der niedermolekulare Peak (60 bis 70 min) der Elutionskurven $> 100^{\circ}\text{C}$ und $< 100^{\circ}\text{C}$ ohne Inkubationszeit (Abb. 32) erklären. Eine vollständige Verzuckerung der Oligosaccharide wie sie bei WX1-WS1-Formulierungen mit 24-stündiger Inkubation zu sehen ist, kann zusätzlich durch Exo-1,4- α -D-Glucosidasen erfolgen. Diese Glucoamylasen trennen vom nicht reduzierenden Ende der Stärke-Bestandteile Glucose-Monomere ab; die Spaltung der α -(1 \rightarrow 6)-Verzweigungen im Amylopektin dauert dabei ca. 30mal länger als die der α -(1 \rightarrow 4)-Bindungen (Tegge 2004, Belitz et al. 2008, Fink et al. 2009).

Im Gegensatz zu den Elutionskurven der WX1-WS1-Proben weisen die Kurven der WX2-WS1-Formulierung mehr Bestandteile im hochmolekularen Bereich auf. Bei den gekochten Proben kommt es zu einer Verschiebung des Hauptpeaks und einem weiteren Peak im niedermolekularen Bereich (60 bis 70 min).

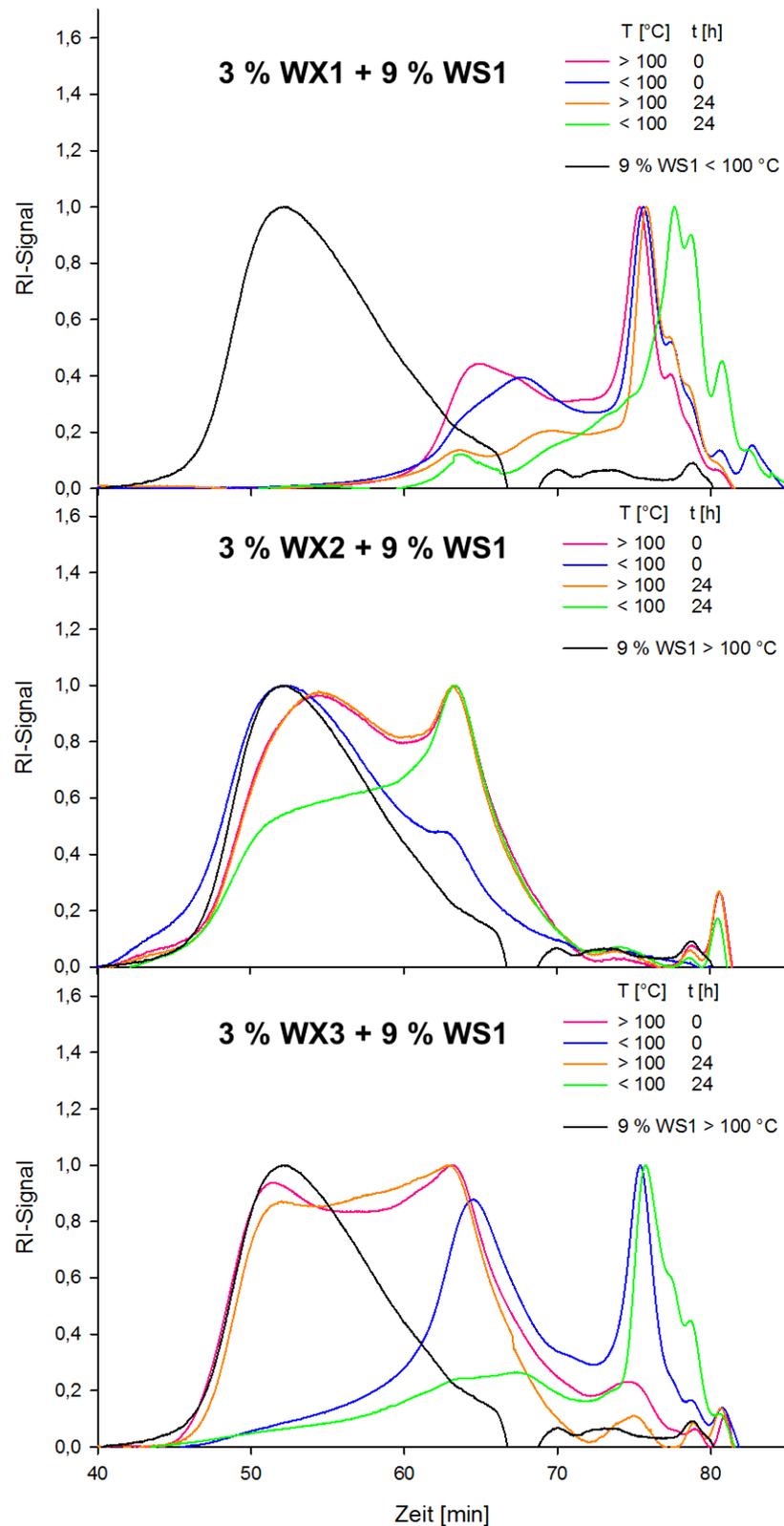


Abbildung 32: Einfluss der Temperatur beim Lösen auf die Elutionskurven von Xylan-Stärke-Formulierungen mit 3% WX1, WX2 oder WX3 und 9% WS1 nach 0 und 24 Stunden Inkubationszeit

Die Elutionskurve der ungekochten WX2-WS1-Proben mit 24-stündiger Inkubationszeit zeigt einen starken Rückgang der hochmolekularen Bestandteile und ebenfalls einen

Peak im Bereich von 60 bis 70 min. Die Veränderung im hochmolekularen Bereich der ungekochten WX2-WS1-Probe nach 24 Stunden Inkubation ist nicht konsistent und muss weiter untersucht werden. Die Verschiebung des Hauptpeaks der gekochten Mischungen können hingegen wie bei WX1 durch eine Mischung Stärke abbauender Enzyme hervorgerufen werden (Abb. 32). Dabei kann es durch die Spaltung der Amylose- und Amylopektin-Moleküle bei allen WX2-WS1-Mischungen zu einem leichten Anstieg der reduzierenden Zucker im Vergleich zu reiner WS1-Lösung (0,4%) gekommen sein (Abb. 31). Voraussetzung dafür wäre jedoch eine im Vergleich zu WX1 geringere Enzym-Kontamination des WX2 oder eine niedrigere Aktivität der enzymatischen Verunreinigungen. Eine geringere Enzym-Kontamination kann aufgrund des berechneten Protein-Anteils (Tab. 10) von WX1 (8,2%) und WX2 (8,6%) ausgeschlossen werden.

Die Elutionskurven der bei Temperaturen von $> 100^{\circ}\text{C}$ und $< 100^{\circ}\text{C}$ behandelten WX3-WS1-Formulierungen unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Kurven der gekochten Proben haben Ähnlichkeit mit denen der gekochten WX2-WX1-Formulierungen und zeichnen sich jeweils durch einen Peak im hoch- (45 bis 55 min) und einem im niedermolekularen (60 bis 70 min) Bereich aus. Bei den ungekochten Formulierungen ist hingegen ein ausgeprägter Rückgang der hochmolekularen Bestandteile zu erkennen, was auf einen intensiven enzymatischen Abbau der Stärke schließen lässt. Die Unterschiede der Elutionskurven der gekochten und nicht gekochten WX3-WS1-Formulierungen bestätigen die Ergebnisse der reduzierenden Zucker (Abb. 31). Hier wurde bei den nicht gekochten Proben ein Anstieg der reduzierenden Zucker mit der Dauer der Inkubationszeit durch den enzymatischen Abbau der Stärke festgestellt. Die WX3-WS1-Probe mit einer Behandlung von $< 100^{\circ}\text{C}$ und ohne Inkubationszeit zeichnet sich, ähnlich wie bei Mischungen mit WX2, durch einen niedermolekularen Peak im Bereich von 60 bis 70 min aus. Bei der Mischung mit 24-stündiger Inkubation fehlt dieser Peak.

In Tabelle 27 sind die Gewichtsmittel der Molmassen (M_w) und Wiederfindungsraten der WX-WS1-Formulierungen im Vergleich zur WS1 aufgeführt. Die Gewichtsmittel der Molmassen wurden durch einen externen Fit der durch Größen-Ausschluss-Chromatographie (SEC) ermittelten Daten erzeugt (Kapitel 2.2.6.2). Dies war aufgrund der molekularen Inhomogenität der xylanhaltigen Stärkeformulierungen notwendig, da die Auswertungssoftware für die Lichtstreuung der SEC-Anlage nicht für Proben mit derart breiten Verteilungen geeignet ist. Trotzdem sind die M_w nicht zuverlässig, da die Proben sehr breit verteilt sind und für niedermolekulare Fraktionen keine bzw. nur wenige Lichtstreuungssignale vorhanden sind. Zusätzlich variieren die Wiederfindungsraten der Mischungen sehr stark, was auf unterschiedlich lösliche und unlösliche Anteile

hinweist. Dennoch werden in Tabelle 27 die M_w aufgeführt, um die Größenordnungen zu zeigen, auch wenn ein vertiefter Vergleich einzelner Versuche oft nicht sinnvoll ist.

Tabelle 27: Einfluss der Temperatur beim Lösen auf Gewichtsmittel der Molmassen und Wiederfindungsrate von Xylan-Stärke-Formulierungen mit 3% WX1, WX2 oder WX3 und 9% WS1 nach 0 und 24 Stunden Inkubationszeit

| Formulierungen | Temperatur | Inkubation | M_w | Wiederfindung |
|----------------|------------|------------|-----------|---------------|
| | [°C] | [h] | [g/mol] | [%] |
| WS1 | < 100 | 0 | 6.500.000 | 78 |
| | > 100 | 0 | < 50.000 | 97 |
| WX1 + WS1 | < 100 | 0 | 63.000 | 82 |
| | > 100 | 24 | 150.000 | 97 |
| | < 100 | 24 | < 50.000 | 112 |
| WX2 + WS1 | > 100 | 0 | 3.700.000 | 56 |
| | < 100 | 0 | 3.500.000 | 60 |
| | > 100 | 24 | 1.100.000 | 54 |
| | < 100 | 24 | 2.400.000 | 63 |
| WX3 + WS1 | > 100 | 0 | 1.230.000 | 101 |
| | < 100 | 0 | < 50.000 | 100 |
| | > 100 | 24 | 1.100.000 | 88 |
| | < 100 | 24 | < 50.000 | 97 |
| WX4 + WS1 | > 100 | 0 | 1.250.000 | 72 |
| | < 100 | 0 | 1.000.000 | 64 |
| | > 100 | 24 | < 50.000 | 90 |
| | < 100 | 24 | < 50.000 | 84 |
| WX5 + WS1 | > 100 | 0 | 1.860.000 | 57 |
| | < 100 | 0 | 1.430.000 | 128 |
| | > 100 | 24 | 650.000 | 64 |
| | < 100 | 24 | 1.100.000 | 95 |
| WX6 + WS1 | > 100 | 0 | 240.000 | 78 |
| | < 100 | 0 | 380.000 | 103 |
| | > 100 | 24 | < 50.000 | 89 |
| | < 100 | 24 | < 50.000 | 86 |

Mischungen aus WX1 und WS1 haben die niedrigsten M_w aller untersuchten Formulierungen. Dies bestätigt den starken enzymatischen Abbau der Stärke durch die Enzym-Verunreinigung des WX1. Die höchsten M_w aller untersuchten Mischungen wurden mit

3.700.000 g/mol ($< 100^{\circ}\text{C}$) und 3.500.000 g/mol ($< 100^{\circ}\text{C}$) für Stärkeformulierungen mit WX2 (keine viskositätsreduzierende Wirkung) ohne Inkubationszeit ermittelt (Tab. 27), was den Befund der reduzierenden Zucker (Abb. 31), die für WX2 den geringsten Stärke-Abbau zeigen, bestätigt. Nach 24-stündiger Inkubationsdauer konnte jedoch auch bei WX2-WS1-Formulierungen ein Rückgang der M_w festgestellt werden.

Die gekochten Proben der WX3-WS1-Mischungen besitzen Molmassen von 1.230.000 g/mol (0 h Inkubation) und 1.100.000 g/mol (24 h Inkubation). Damit hat die Inkubationszeit bei gekochten Formulierungen keinen Einfluss auf die Molmasse und es kann davon ausgegangen werden, dass es durch das Aufkochen der WX3-WS1-Proben zu einer Deaktivierung der enzymatischen Verunreinigungen kommt. Da sich der Anteil reduzierender Zucker dieser Mischungen nicht von denen der gekochten WX2-WS1-Formulierungen unterscheidet, sich jedoch ein viskositätssenkender Effekt einstellt, ist es möglich, dass der enzymatische Abbau durch unterschiedliche Enzym-Verunreinigungen hervorgerufen wird. Die Messung reduzierender Zucker ist jedoch nur für niedermolekulare Fragmente zuverlässig und kann Moleküle in Bereichen von $\geq 1.000.000$ g/mol nicht erfassen. Daher kann es durch die unterschiedlichen M_w der WX2-WS1- und WX3-WS1-Formulierungen zu einer Beeinflussung des ermittelten Gehaltes reduzierender Zucker gekommen sein. Bei nicht gekochten WX3-WS1-Formulierungen werden für die Proben mit und ohne Inkubationszeit im Gegensatz dazu jeweils Molmassen von < 50.000 ermittelt, was auf eine vollständige Verzuckerung der Stärke hinweist.

Bei xylanhaltigen Stärkeformulierungen mit WX4 und WX6 sinkt, unabhängig von einer Temperaturbehandlung, das Gewichtsmittel der Molmassen der Proben nach einer 24-stündigen Inkubation auf < 50.000 g/mol. Jedoch sind die Ergebnisse der WX4-WS1-Mischungen ohne Inkubationszeit deutlich höher als die der WX6-WS1-Formulierungen. Formulierungen mit WX5-Zusatz (ohne viskositätsreduzierende Wirkung) liegen ohne Inkubationszeit mit ihrem M_w bei 1.860.00 g/mol ($> 100^{\circ}\text{C}$) und 1.430.00 g/mol ($< 100^{\circ}\text{C}$). Wie schon bei den WX2-WS1-Mischungen sind die Ergebnisse der Formulierungen nach 24 Stunden Inkubation geringer.

Die SEC-Untersuchung (Abb. 32, Tab. 27) bestätigt damit, dass alle von der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH zur Verfügung gestellten Weizenxylane mit Enzymen verunreinigt sind. Sehr deutlich zeigt sich der enzymatische Abbau nach Zugabe der Präparate WX1, WX3, WX4 und WX6, denen viskositätssenkende Eigenschaften zugesprochen werden. Bei den Xylanen WX2 und WX5, die keine viskositätssenkende Wirkung auf Stärkeformulierungen zu haben scheinen, ist der Abbau weniger ausgeprägt als bei den anderen WX-Präparaten; trotzdem sind auch hier enzymatische Ver-

unreinigungen vorhanden. Des Weiteren kann auf eine gewisse Temperaturstabilität der Enzymverunreinigungen geschlossen werden, da es bei allen Formulierungen, unabhängig von einem Kochen der Proben, nach längerer Inkubation zu einem mehr oder weniger starken molekularen Abbau der Stärke kommt (Tab. 27). Jedoch scheint die thermische Stabilität der enzymatischen Verunreinigungen der WX zu variieren. Die weitgehende Hydrolyse der Stärkebestandteile nach Inkubation mit WX1, WX4 und WX6, unabhängig von einer thermischen Behandlung der Formulierungen, setzt beispielsweise eine Temperaturstabilität der Enzym-Verunreinigungen voraus, wohingegen die Ergebnisse der gekochten WX3-WS1-Formulierungen gegen eine thermische Stabilität der Enzyme sprechen. Bei gekochten Mischungen von WX2- oder WX5-Zusatz scheint es nach längerer Inkubationszeit dagegen zu einem enzymatischen Abbau zu kommen, der sich jedoch nicht durch einen Anstieg der reduzierenden Zucker der Mischungen äußert. Daher kann davon ausgegangen werden, dass alle in den WX enthaltenen Enzym-Verunreinigungen Stärkemoleküle abbauen, sie sich jedoch aufgrund ihres Verhältnisses von zum Beispiel α -Amylasen zu Exo-1,4- α -D-Glucosidase und in ihrer thermischen Stabilität und dem Grad der Verunreinigung der WX unterscheiden, wodurch es zu unterschiedlichen Effekten auf die Viskosität der Stärkeformulierungen kommt.

Anhand der Temperaturstabilität der enzymatischen Verunreinigungen ließe sich zudem auch die viskositätsreduzierende Wirkung der Arabinogalactane AG1, AG3, AG4 und AG6 erklären (Kapitel 3.1.2.6). In ihnen müssten demnach trotz der Isolierung aus den WX und der damit einhergehenden thermischen Belastung beim Lösen der Weizenxylane und beim Deaktivieren der behandelten Proben immer noch Enzyme vorliegen, die zu einem Abbau der Stärkemoleküle in einer entsprechenden AG-Stärke-Formulierung führen.

Um die in den WX enthaltenen Enzyme effektiv zu denaturieren, wurden Lösungen mit WX1, WX2 und WX3 für 30 min bei 120°C im Autoklaven bei 1,2 bar behandelt und anschließend Stärkeformulierungen zugefügt. Proben der Mischungen wurden direkt nach dem Abkühlen und nach 8, 12 und 24 Stunden Inkubationszeit entnommen. Im Anschluss daran wurden wie bei den Mischungen mit unbehandelten WX die enthaltenen reduzierenden Zucker mittels Farbreaktion photometrisch nachgewiesen (Kapitel 2.2.7). In Abbildung 33 sind die Ergebnisse der Formulierungen mit nicht autoklavierten WX und autoklavierten WX dargestellt. Die Werte mit autoklavierten WX sind allgemein niedriger und lassen keinen Einfluss der Inkubationsdauer erkennen.

WX1a-WS1-Proben enthalten jedoch mehr reduzierende Zucker als Formulierungen mit WX2a und WX3a. Die Ergebnisse bewegen sich in einem Rahmen von 2,7 bis

2,9% reduzierende Zucker und sind um ein Vielfaches niedriger als die Ergebnisse der gekochten WX1-WS1-Proben (16,6 bis 29,3%). Zudem ist bei den Mischungen mit WX1a im Gegensatz zu denen mit WX1 keine Korrelation des Anteils reduzierender Zucker mit der Dauer der Inkubation gegeben. WS1-Formulierungen mit WX2a-Zusatz enthalten lediglich 0,3 bis 0,5% und Mischungen mit WX3a 0,3 bis 0,4% reduzierende Zucker und bewegen sich damit im Bereich der reinen WS1-Formulierung mit einem Anteil von 0,4%. Gekochte Formulierungen mit WX2 und WX3 enthalten dagegen im Durchschnitt 3,5 und 3,9% reduzierende Zucker (Abb. 33). Ein Einfluss der Inkubationslänge auf den Gehalt reduzierender Zucker liegt, wie bei den Stärkeformulierungen mit unbehandelten WX2 und WX3, nicht vor. Zudem kann ein Anstieg der reduzierenden Zucker aufgrund des Kochens der Stärkeformulierungen ausgeschlossen werden.

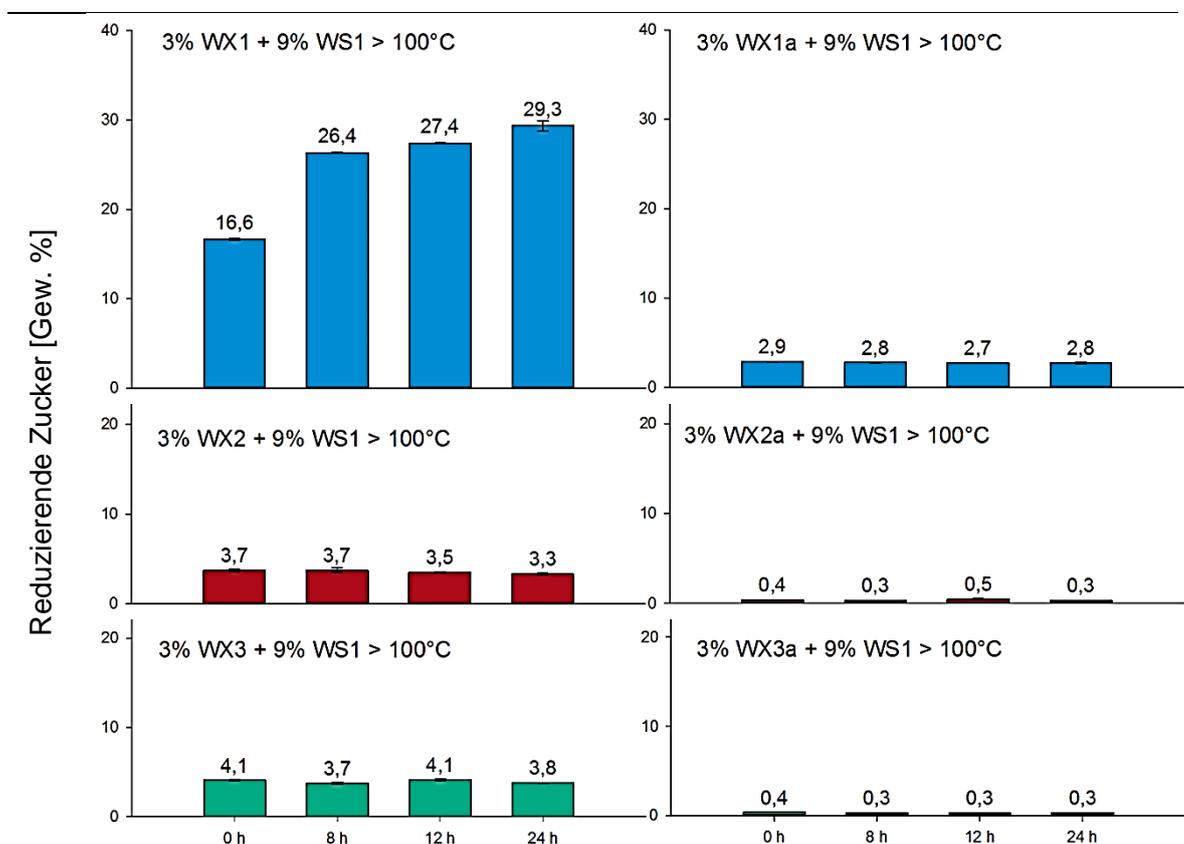


Abbildung 33: Wirkung autoklavierter (Index a, rechts) WX1-, WX2- und WX3-Lösungen und nicht autoklavierter WX1-, WX2- und WX3-Präparaten (links) auf die Bildung reduzierender Zucker in WS1-Formulierungen nach 0, 8, 12 und 24 Stunden Inkubationszeit (Lösevorschrift Kapitel 2.2.7)

Die niedrigen Anteile reduzierender Zucker in Stärkeformulierungen mit WX2a und WX3a zeigen, dass es durch das Autoklavieren der Weizenxylane bei 120°C zu einer vollständigen Denaturierung und damit Inaktivierung der enthaltenen Enzyme kommen kann. Hatte das Kochen bei WX1-WS1-Mischungen nur einen geringen Einfluss auf den enzymatischen Abbau der Stärke (Abb. 31), wurde durch das Autoklavieren des

WX1 eine deutliche Minderung der Enzym-Aktivität bewirkt. Da trotzdem noch reduzierende Zucker von durchschnittlich ca. 2,8% nachgewiesen werden konnten, kann immer noch eine enzymatische Wirkung der enthaltenen Verunreinigungen auf die Polymere vermutet werden, die möglicherweise während der Mischung beider Formulierungs-Komponenten zur Geltung kam (Kapitel 2.2.7).

Zur Bestätigung, dass der viskositätssenkende Effekt der WX vom enzymatischen Abbau der Stärke hervorgerufen wird, wurden vom TITK rheologische Untersuchungen mit Mischungen aus 9% enzymatisch behandelten Stärkeformulierungen (WSE) und jeweils 3% WX1a oder WX3a durchgeführt. Die in Abbildung 34 dargestellten Ergebnisse belegen, dass die viskositätsreduzierende Wirkung beider WX nach dem Autoklavieren nicht mehr der des jeweiligen Ausgangsxylans entspricht.

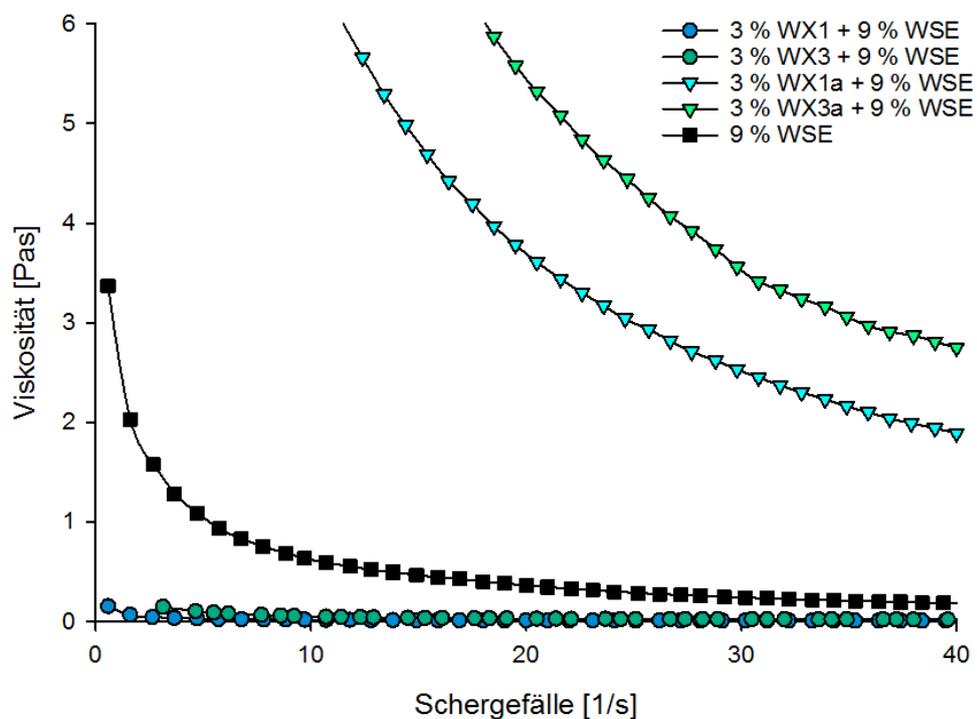


Abbildung 34: Vergleich der Viskosität bei 64°C von Xylan-Stärkemischungen mit autoklaviertem WX1a, WX3a und nicht behandeltem WX1, WX3

Formulierungen mit Zusatz von autoklaviertem WX haben eine höhere Viskosität als Mischungen mit nicht behandeltem WX und liegen zusätzlich noch über der Viskosität der reinen WSE. Der Umstand, dass die WX1a-WSE-Formulierung eine geringere Viskosität zeigt als die Formulierung mit WX3a, deckt sich mit den Untersuchungen der enthaltenen reduzierenden Zucker, bei denen die Zugabe von autoklaviertem WX1 immer noch einen gewissen Stärke-Abbau bewirkt. Das weist erneut auf die sehr hohe Stabilität der enthaltenen Enzyme hin.

3.2.2 Ursachen der enzymatischen Verunreinigung

Die bisher diskutierten Ergebnisse weisen darauf hin, dass die enzymatischen Verunreinigungen teilweise eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Zur Überprüfung dieser These war es notwendig, den Ursprung der enzymatisch aktiven Verunreinigungen in den zur Verfügung gestellten WX-Präparaten eingehender zu untersuchen. Bei einer genauen Betrachtung des patentierten Verfahrens zur Herstellung von Arabinoxylan aus dem Prozesswasser der Stärkeerzeugung ist zu erkennen (Abb. 35), dass das geklärte Prozesswasser nach der letzten Jet-Kocher-Stufe einer enzymatischen Aufarbeitung unterzogen wird (Roick 2009). Zur Verzuckerung der restlichen Stärkebestandteile wird dabei das Hydrolysat mit α -Amylase und Glucoamylase versetzt; gleichzeitig soll durch den Zusatz von Protease eine Proteolyse der α -Amylase und Glucoamylase erfolgen (Roick 2011). Im Anschluss an diese enzymatische Aufbereitung durchläuft der Prozessstrom keine weitere Koch-Stufe. Das Hydrolysat wird lediglich zentrifugiert, filtriert, eingedampft, mit Ethanol gefällt, gewaschen und abschließend getrocknet (Roick 2009, 2011).

Die zur Verfügung gestellten WX-Präparate entstammen einer Pilotanlage der Firma Jäckering. Vom Unternehmen wurden nur Informationen über das bei der Herstellung von WX3 verwendete Enzym-Präparat zur Verfügung gestellt. Angaben zu weiteren Daten wie die Menge des eingesetzten Enzyms und den Einsatz von Protease für die durchgeführte Proteolyse wurden nicht gemacht. Im Betrieb der Pilotanlage wurden im Laufe der Zeit unterschiedliche Enzym-Präparate eingesetzt. Zu Prozessparametern und eingesetzten Enzymen der anderen fünf WX wurden von der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH keine Auskunft gegeben.

Bei dem für die Herstellung von WX3 verwendeten Präparat Amylyve A30 handelt es sich um eine bakterielle α -Amylase (Amylyve A30) der Firma LYVEN mit hoher thermischer Stabilität, deren Temperaturoptimum in Gegenwart von 15 bis 35% Stärke zwischen 77 und 90°C liegt (Lyven 2010). Dieses Enzym eignet sich demnach für den Zusatz direkt nach der Jet-Kochung (110°C), bei dem der Prozessstrom noch eine hohe Temperatur (80°C) hat (Roick 2009). Da nicht geklärt werden konnte, welche Protease-Präparate für die Proteolyse eingesetzt wurden, kann über deren thermische Stabilität keine Aussage getroffen werden. Es ist jedoch denkbar, dass es durch die nach der Jet-Kochung im Prozessstrom herrschenden Temperaturen zu einer Inaktivierung der eingesetzten Protease gekommen ist oder dass die zugefügte Menge nicht ausreichend war, um die α -Amylase durch Proteolyse zu deaktivieren.

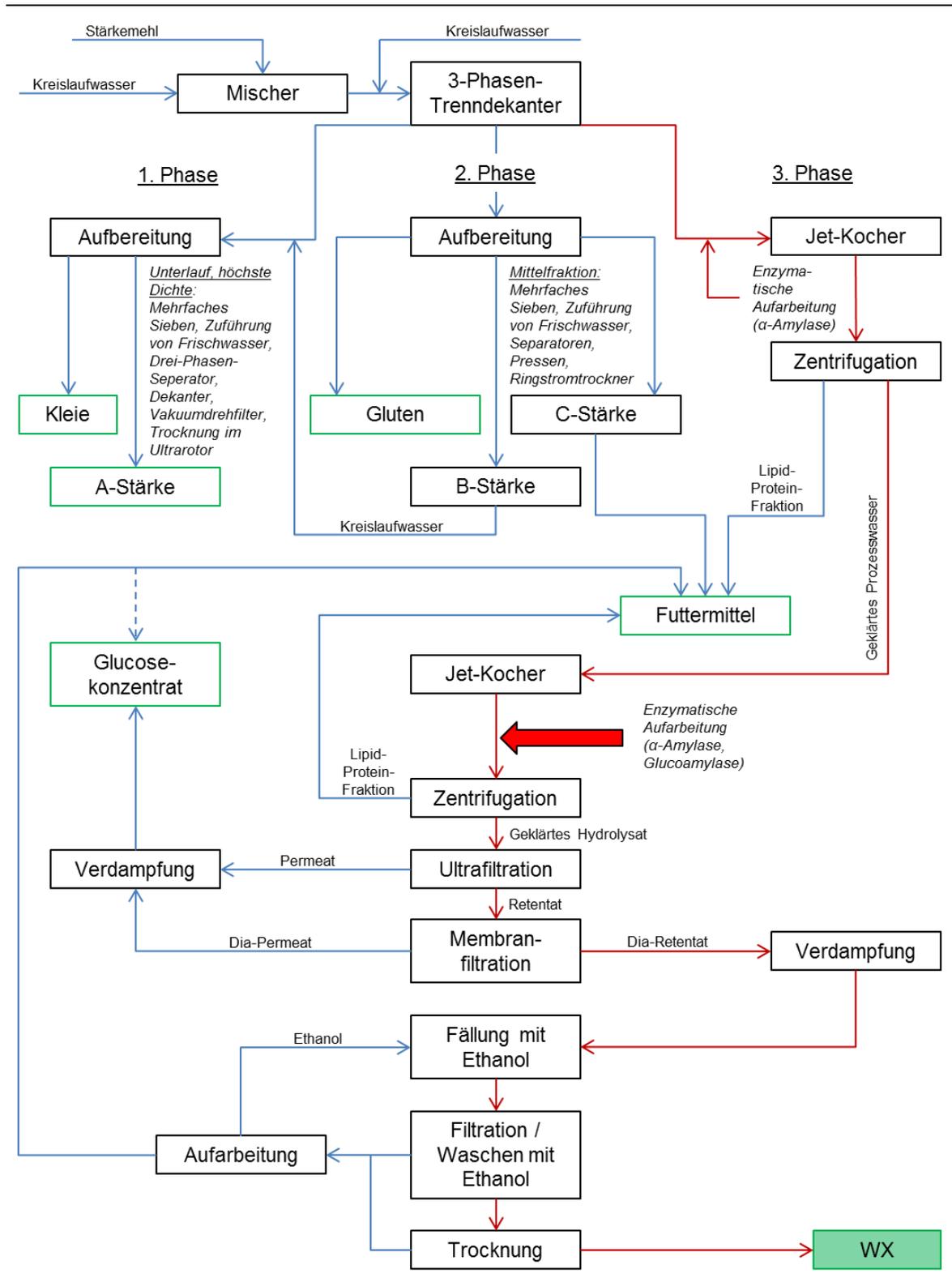


Abbildung 35: Prozessablauf der WX-Gewinnung der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) (nach Roick (2009))

Daher kann davon ausgegangen werden, dass die unterschiedlichen Wirkungen der WX-Produkte auf die Viskosität von Stärkeformulierungen auf einer Kombination aus

Art und Menge sowie unzureichender Denaturierung der verwendeten Enzyme beruhen.

3.2.2.1 Thermische Stabilität von Amylase in Gegenwart von WX

Bei einigen WX kam es auch nach dem Kochen von WX-WS-Mischungen zu einem weiteren enzymatischen Abbau der Stärkemoleküle bei längerer Verweilzeit (Kapitel 3.2.1). Daraus ergab sich die Hypothese, dass die WX-Proben eventuell die thermische Stabilität von Amylasen erhöhen können. Die Ergebnisse in Abbildung 36 zeigten, in welchem Maß das Vorhandensein von Xylan bei der Temperaturbehandlung die Aktivität der Amylase beeinflusst. Zur Untersuchung dieses Effektes wurden Lösungen mit WX2, bei dem es sich um ein WX ohne viskositätssenkende Wirkung handelt, mit dem Enzym-Präparat Amylyve A30 versetzt.

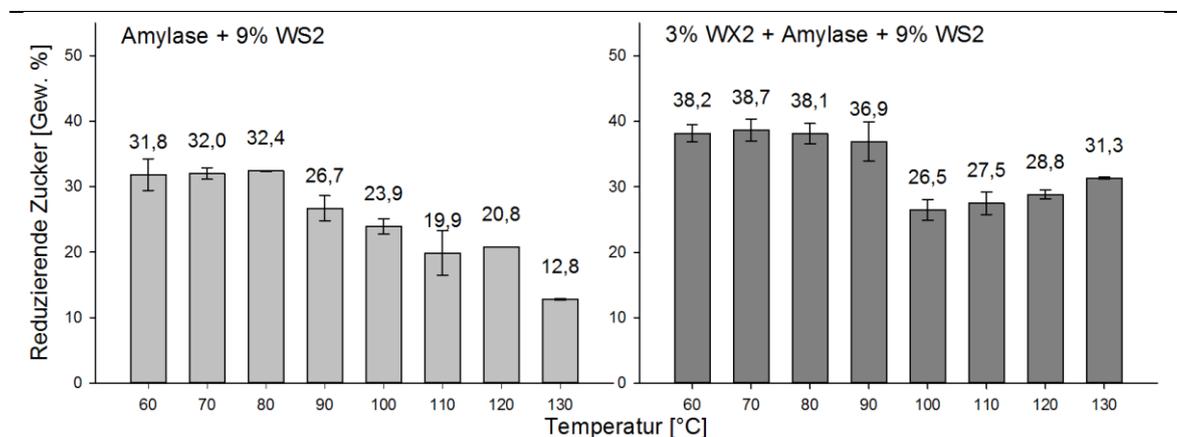


Abbildung 36: Einfluss von WX auf die thermische Stabilität von Amylase

Die einzelnen WX-Enzym-Mischungen wurden mit Temperaturen von 60 bis 130°C behandelt; nach dem Abkühlen wurde WS2 zugefügt. Nach 24 Stunden Inkubationszeit wurden die reduzierenden Zucker in der Lösung mittels Sumner-Test bestimmt. Als Referenz wurden Mischungen mit thermisch behandelten α -Amylase-Lösungen und WS2 untersucht (Kapitel 2.2.11.1).

Bei Stärkeformulierungen mit den thermisch behandelten Amylase-Lösungen bleibt der Gehalt reduzierender Zucker in den Proben bis zu einer Behandlungstemperatur von 80°C praktisch konstant (Abb. 36). Die gleichbleibend hohe Wirkung bis 80°C stimmt mit dem von Lyven (2010) angegebenen Temperaturoptimum von 70°C für Amylyve A30 überein. Bei den Formulierungen mit Enzym-Lösungen, die bei höheren Temperaturen behandelt wurden, geht der Gehalt reduzierender Zucker von 26,7% (90°C) auf 12,8% (130°C) zurück, was den Rückgang der Enzymaktivität belegt.

Bei Stärkeformulierungen, die mit thermisch behandelten Amylase-WX2-Lösungen versetzt wurden, bleiben die Anteile reduzierender Zucker bis zu einer Temperatur von

90°C konstant. Sie befinden sich mit 36,9 bis 38,7% auf einem etwas höheren Niveau als die Ergebnisse der Amylase-WS2-Formulierungen von 60 bis 80°C. Bei den folgenden Formulierungen mit behandelten Amylase-WX2-Lösungen sinkt der Gehalt reduzierender Zucker auf 26,5 bis 31,3% ab. Diese Werte liegen damit deutlich über denen der Stärkeformulierungen mit reiner thermisch behandelter Amylase.

Diese Ergebnisse sind damit ein Beleg dafür, dass das Enzym-Präparat Amylyve A30 von den WX-Präparaten der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH gegen thermischen Abbau stabilisiert wird.

3.2.3 Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse in den Technikumsmaßstab

Zur Untersuchung geeigneter Verfahrensbedingungen für die anschließende Leimung von Wellpappenrohpa-pieren wurden von der PTS Formulierungen im Technikumsmaßstab erzeugt und im Rahmen der vorgelegten Arbeit charakterisiert. Es wurde ausschließlich mit WX3 gearbeitet, da nur dieses Produkt in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Aufgrund des Mengenbedarfs wurde zudem nur mit ausgewählten Verfahrensbedingungen gearbeitet. Auf eine umfassende Optimierung der Prozessbedingungen musste verzichtet werden.

3.2.3.1 Jet-Koch-Vorversuche

Um die Prozessparameter zur Herstellung der xylanhaltigen Stärkeformulierungen für die Oberflächenleimung der Wellpappenrohpa-piere zu untersuchen, wurden zunächst in Vorversuchen verschiedene Jet-Kochungen (Tab. 28) durchgeführt.

Tabelle 28: Bedingungen der Jet-Kochungs-Vorversuche mit xylanhaltigen Stärkeformulierungen

| Bezeichnung | WS1/WX3-Verhältnis | Viskosität° [mPas] | Jet-Kochung |
|-------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------|
| VT-1/0 | 1/0 | - | |
| VT-10/1 | 10/1 | 106,0 | thermo-oxidativ 135°C |
| VT-6/1 | 6/1 | 100,4 | (Kapitel 2.1.5.2) |
| VT-3/1 | 3/1 | 104,8 | |
| VE-1/0 | 1/0 | 118,4 | |
| VE-10/1 | 10/1 | 54,1 | enzymatisch 3 min 80°C, |
| VE-6/1 | 6/1 | 43,5 | 12 min 130°C (Kapitel 2.1.5.3) |
| VE-3/1 | 3/1 | 38,4 | |

° Brookfield-Viskosität bei 7,5%, 50°C und 100 rpm

Bei der thermo-oxidativen Jet-Kochung kam es aufgrund der hohen Viskosität der reinen WS1-Formulierung (VT-1/0) zu Problemen, wodurch eine anschließende Bestimmung der Viskosität nicht durchgeführt werden konnte. Die Versuche mit WX3-WS1-Mischungen zeigten, dass es durch die extremen Bedingungen während der thermo-oxidativen Jet-Kochung zu einer Denaturierung der Amylase-Verunreinigungen des WX3 kommt. Die ermittelte Viskosität der Formulierungen VT-10/1, VT-6/1 und VT-3/1 befinden sich daher alle in einem Bereich von 100,4 bis 106,0 mPas (Tab. 28). Die im Vergleich zu VT-1/0 geringere Viskosität der thermo-oxidativ gekochten Mischungen

VT-10/1, VT-6/1 und VT-3/1 könnten jedoch auf einen enzymatischen Abbau der Stärke hinweisen, der eventuell noch während des Erhitzens der Probe eintritt.

Bei einer enzymatischen Jet-Kochweise (Kapitel 2.1.5.3) wurde die Stärke, wie zuvor beschrieben, teilweise von der im WX3 enthaltenen α -Amylase abgebaut (Kapitel 3.2.1). Daher konnte auf die Verwendung von weiteren Enzym-Präparaten zur Viskositäts-Reduzierung verzichtet werden. Die Viskosität der mit enzymatischer Kochweise erzeugten Formulierungen sinkt mit zunehmendem Xylan-Anteil von 54,1 mPas (WS1/WX3-Verhältnis 10/1) auf 38,4 mPas (WS1/WX3-Verhältnis 3/1). Bei VE-1/0 handelt es sich um eine Formulierung ohne WX3-Zusatz; diese erreicht ohne Amylase-Zusatz eine Viskosität von 118,4 mPas.

In Abbildung 37 werden die SEC-Elutionskurven der thermo-oxidativ und enzymatisch erzeugten Stärkeformulierungen mit WX3-Zusatz im Vergleich zu Kurven von Formulierung ohne WX3-Zugabe (VT-1/0 und VE-1/0) gezeigt. Im Gegensatz zu der in Abbildung 32 gezeigten Elutionskurve der reinen WS1-Suspension zeigen die Kurven der im Jet-Kocher gekochten WS1-Formulierungen (VT-1/0, VE-1/0) im Bereich zwischen 50 und 65 min eine Schulter, was auf einen thermischen Abbau der Stärkemoleküle hinweist (Abb. 37). Diese Schulter tritt bei der enzymatisch gekochten Formulierung (VE-1/0) deutlicher zu Tage als bei der thermo-oxidativ gekochten Formulierung (VT-1/0). Bei thermo-oxidativ gekochten Stärkeformulierungen mit WX3-Zusatz weisen die Kurven einen breiteren Verlauf als die Elutionskurven der Stärkeformulierung ohne WX3 auf. Besonders für VT-3/1, das den höchsten Anteil WX3 enthält, zeigt die Elutionskurve einen höheren Anteil von Bestandteilen im mittleren und niedermolekularen Bereich. Die Schulter bei ca. 65 min scheint dabei auch auf den Zusatz des Xylan-Produktes zurückzugehen. Aufgrund der im Vergleich zu reiner WS1-Formulierung (VT-1/0) breiteren Verteilungen der thermo-oxidativ gekochten WX3-WS1-Mischungen kann daher neben dem thermischen Abbau der Stärkemoleküle von einem enzymatischen Abbau durch die Amylase-Verunreinigungen des WX3 ausgegangen werden. Dies bestätigt die anhand der Viskosität (Tab. 28) postulierte These eines enzymatischen Stärke-Abbaus bei thermo-oxidativ gekochten WX3-WS1-Formulierungen.

Bei den nach dem enzymatischen Verfahren gekochten Mischungen mit WX3-Zusatz zeigen sich im Gegensatz zu den thermo-oxidativ gekochten Mischungen zwei ausgeprägte Peaks. Der Peak im hochmolekularen Bereich geht auf die hochmolekulare Stärke zurück (Abb. 37). Hier zeigt sich an der hochmolekularen Flanke (42 – 45 min) eine deutliche Verschiebung, die auf einen Abbau der Stärke hinweist. Der zweite Peak befindet sich im mittleren Molekularbereich und weist zum einen auf den Anteil des eingesetzten WX3 hin, zum anderen zeigt sich hier zusätzlich der enzymatische Abbau

der Stärkemoleküle. Im direkten Vergleich von VE-10/1, VE-6/1 und VE-3/1 wird anhand der zwei Peaks der zunehmende enzymatische Abbau der Stärke mit steigender WX3-Dosierung deutlich. Die SEC-Ergebnisse bestätigen damit den in Kapitel 3.2.1 festgestellten enzymatischen Abbau von Stärkemolekülen in WX3-WS1-Formulierungen.

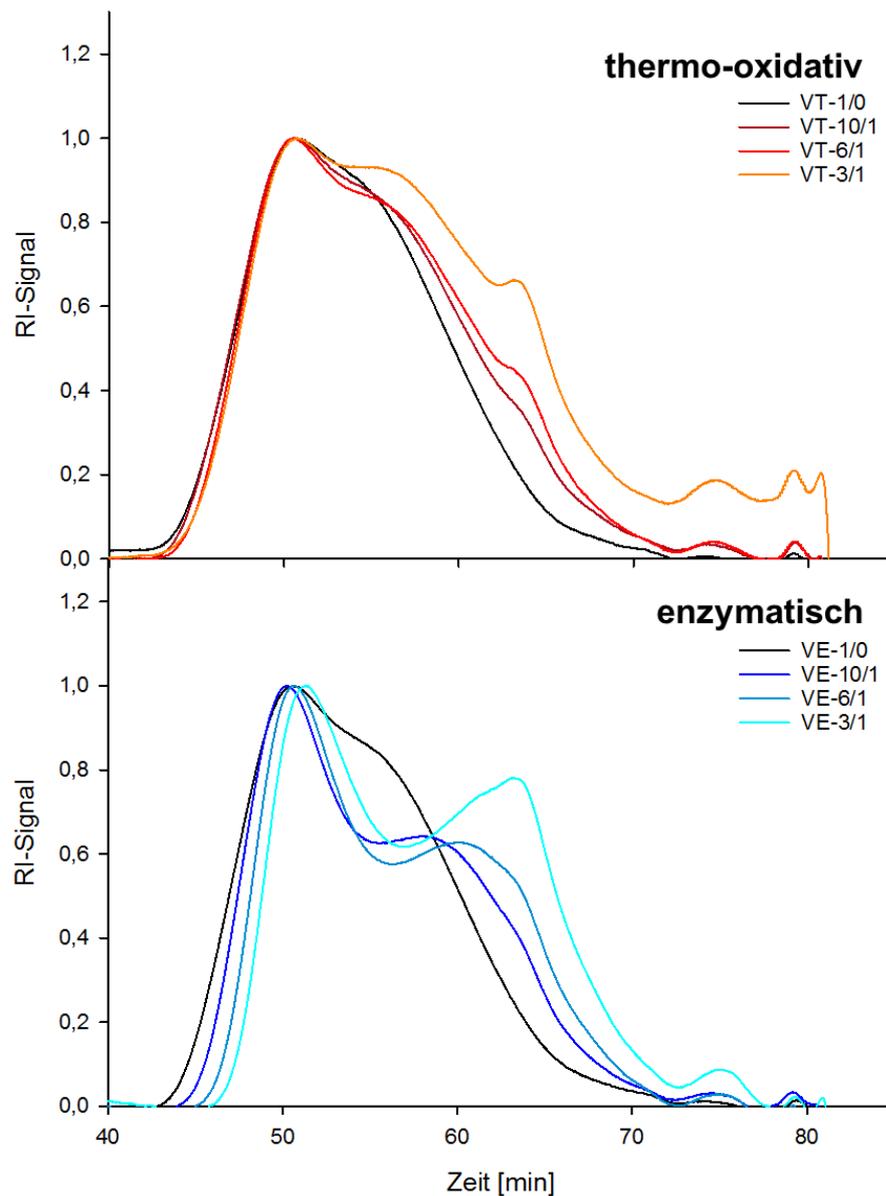


Abbildung 37: SEC-Elutionskurven von Formulierungen der Jet-Kochungs-Vorversuche mit verschiedenen WS1/WX3-Verhältnissen und thermo-oxidativer (VT) oder enzymatischer Kochweise (VE)

Allgemein kommt es bei der thermo-oxidativen und der enzymatischen Jet-Kochung zu einer Überlagerung von thermischem und enzymatischem Stärkeabbau, wobei der enzymatische Abbau bei der thermo-oxidativen Kochung wahrscheinlich im Zeitraum zwischen dem Mischen der WX3-WS1-Formulierung und der eigentlichen Jet-Kochung stattfindet. Im Vergleich zur thermo-oxidativen Jet-Kochung kommt es während des

ersten Schrittes der enzymatischen Jet-Kochung bei 80°C wahrscheinlich zu einem ausgeprägten Stärkeabbau durch die Amylase-Verunreinigungen des WX3. Erst das folgende Kochen bei 130°C denaturiert die enzymatischen Verunreinigungen und bewirkt zusätzlich einen thermischen Abbau der Stärke. Bei den in Abbildung 37 gezeigten SEC-Elutionskurven sind zudem Überlagerungen des WX3-Peaks und des Peaks der oligomeren Abbauprodukte der Stärke zu erkennen. Die Überlagerung der Peaks und die Interferenz von thermischem und enzymatischem Abbau machen es schwer, eine eindeutige Aussage über den Abbaumechanismus der Stärke zu treffen.

Zur weiteren Differenzierung der einzelnen Formulierungen wurden daher die Gewichtsmittel der Molmassen bestimmt (Tab. 29). Als Integrationsgrenzen wurden 42 und 72 min ausgewählt. Die M_w der beiden Stärkeformulierungen ohne WX3-Zusatz betragen 6.700.000 g/mol.

Tabelle 29: Einfluss der Koch-Bedingungen und des Xylan-Zusatzes auf die Molmasse M_w , die Dispersität und die Wiederfindungsrate von WX3-WS1-Formulierungen der Jet-Koch-Vorversuche

| Formulierung | Jet-Kochung | M_w | Wiederfindung |
|--------------|-----------------------------------|-----------|---------------|
| | | [g/mol] | [%] |
| VT-1/0 | | 6.700.000 | 82 |
| VT-10/1 | thermo-oxidativ 135°C | 6.500.000 | 90 |
| VT-6/1 | (Kapitel 2.1.5.2) | 5.400.000 | 87 |
| VT-3/1 | | 4.800.000 | 88 |
| VE-1/0 | | 6.700.000 | 90 |
| VE-10/1 | enzymatisch 3 min 80°C, | 4.600.000 | 99 |
| VE-6/1 | 12 min 130°C (Kapitel 2.1.5.3) | 3.100.000 | 94 |
| VE-3/1 | | 1.800.000 | 98 |

Die M_w der VT-Formulierungen sinken mit zunehmendem WX3-Anteil von 6.500.000 g/mol bei VT-10/1 auf 4.800.000 g/mol bei VT-3/1. Das Sinken des Gewichtsmittels der Molmassen dieser Mischungen wird zum Teil durch den steigenden Gehalt des Xylans mit seinem kleineren M_w bewirkt. Zusätzlich kommt es im Zeitraum zwischen dem Mischen der Formulierung bis zur eigentlichen thermo-oxidativen Jet-Kochung zum Abbau der Stärke durch die Enzym-Verunreinigungen. Dieser enzymatische Abbau ist mit steigendem WX3-Anteil ausgeprägter. Bei den enzymatisch gekochten VE-Formulierungen gehen die M_w ebenfalls mit zunehmendem WX3-Anteil zurück. Da es durch die enzymatische Jet-Kochung zu einer späteren Denaturierung der

Enzym-Verunreinigungen des WX3 kommt, können α -Amylase und Glucoamylase die Stärkemoleküle im ersten Schritt der Kochung abbauen. Dem entsprechend ist der Rückgang der M_w mit höherem WX3-Anteil und dem damit verbundenen höheren Gehalt der zugefügten enzymatischen Verunreinigungen stärker als bei den VT-Mischungen. Für VE-10/1 wurde daher ein Gewichtsmittel der Molmassen von 4.600.000 g/mol und für VE-3/1 von 1.800.000 g/mol ermittelt.

3.2.3.2 Jet-Kochung für die Leimpresse

Aufgrund der in Kapitel 3.2.3.1 diskutierten Ergebnisse wurden die Stärkeformulierungen für die Oberflächenleimung der Wellpappenrohapiere nach dem enzymatischen Jet-Koch-Verfahren erzeugt (Kapitel 2.1.5.3). Insgesamt stellte die PTS 10 verschiedene Formulierungen, die sich anhand ihrer Mischungs-Verhältnisse unterscheiden lassen (Tab. 30), zur weiteren Charakterisierung her.

Die xylanhaltigen Stärkeformulierungen J10/1, J6/1 und J3/1 unterscheiden sich anhand des WX3-Gehaltes. Dieser Unterschied wirkt sich auf die Viskosität der Mischungen aus. Für J10/1, das mit einem Stärke/Xylan-Verhältnis von 10/1 den niedrigsten Xylan-Anteil enthält, wurde mit 64,3 mPas die höchste Brookfield-Viskosität der xylanhaltigen Stärkeformulierungen ermittelt. Die Formulierung J3/1 dagegen, die mit einem Stärke/Xylan-Verhältnis von 3/1 den höchsten WX3-Gehalt enthält, zeichnet sich mit 39,1 mPas durch die niedrigste Viskosität aus. Zu diesem Effekt kommt es, da J3/1 durch den höheren WX3-Zusatz auch den höchsten Enzym-Anteil enthält, was einen stärkeren Abbau der Stärkemoleküle bewirkt.

Als Referenz zu den xylanhaltigen Stärkeformulierungen wurden Jet-Kochungen mit Stärke- und WX3-Formulierungen (J0/1) durchgeführt (Tab. 30). Als Brookfield-Viskosität für die reine WX3-Formulierung J0/1 wurden 74,0 mPas ermittelt. Da es für die spätere Oberflächenleimung notwendig ist, die Viskosität der reinen Stärkeformulierungen zu senken, wurden die Formulierungen mit unterschiedlichen Mengen eines Enzym-Präparates versetzt (Kapitel 2.1.5.3). JE-1 enthält hier mit 0,007% den geringsten Enzym-Zusatz und JE-3 mit 0,22% den höchsten, dementsprechend sinkt die Viskosität dieser Formulierungen von 84,5 mPas auf 51,6 mPas.

Zusätzlich sollten die Eigenschaften von Stärkeformulierungen mit kationisierten Weizenxylenen untersucht werden. Da der viskositätssenkende Effekt des WX3 durch die Derivatisierung verloren geht (Kapitel 3.1.3), wurde den Mischungen mit JkAX1, JkAX2 und JkAX3 (Tab. 30) ebenfalls ein Enzym-Präparat zur Viskositäts-Reduzierung hinzugegeben (Kapitel 2.1.5.3). Der JkAX1-Formulierung mit dem Derivat kAX1, das den niedrigsten DS von 0,03 hat, wurde mit 0,009% die größte Menge Enzym zugefügt. In

der Formulierung JkAX3 sind lediglich 0,004% Enzym enthalten. Die Brookfield-Viskosität der Stärkeformulierungen mit WX3-Derivaten ist durch die unterschiedliche Enzym-Dosierung für JkAX1 mit 64,0 mPas am geringsten und mit 85,0 mPas bei JkAX3 am höchsten.

Tabelle 30: Bedingungen von Jet-Kochungen xylanhaltiger Stärkeformulierungen für den Leimpresenauftrag

| Bezeichnung | Verhältnisse | Feststoffgehalt | Viskosität° |
|-------------|-----------------------------|-----------------|-------------|
| | | [%] | [mPas] |
| J10/1 | WS1/WX3 10/1 | 12,7 | 64,3 |
| J6/1 | WS1/WX3 6/1 | 13,5 | 43,7 |
| J3/1 | WS2/WX3 3/1 | 14,3 | 39,1 |
| J0/1 | WS/WX3 0/1 | 10,5 | 74,0 |
| JE-1 | WS2 1/0 + 0,007% Enzym | 12,1 | 84,5 |
| JE-2 | WS2 1/0 + 0,015% Enzym | 12,2 | 62,6 |
| JE-3 | WS2 1/0 + 0,022% Enzym | 10,9 | 51,6 |
| JkAX1 | WS1/kAX1 6/1 + 0,009% Enzym | 12,3 | 64,0 |
| JkAX2 | WS1/kAX2 6/1 + 0,007% Enzym | 12,8 | 76,0 |
| JkAX3 | WS1/kAX3 6/1 + 0,004% Enzym | 12,3 | 85,0 |

° Brookfield-Viskosität bei 7,5%, 50°C und 100 rpm

Die SEC-Elutionskurven der in Tabelle 30 aufgeführten Formulierungen werden im Vergleich zu der Kurve der Formulierung VE-1/0 (Kapitel 3.2.3.1) in Abbildung 38 aufgeführt. Die Kurvenverläufe von Mischungen mit WX3 beginnen im Vergleich zu der Kurve von VE-1/0 etwas später, was den Abbau hochmolekularer Stärke belegt. Wie schon bei den Elutionskurven der Vorversuche (Abb. 37) kommt es bei Stärkeformulierungen mit zunehmendem Xylan-Anteil zu einem weiteren Peak im Bereich niedriger Molmassen (55 – 65 min). Der niedermolekulare Peak der Mischungen mit WX3 kann als Indikator für die eingesetzte Xylan-Menge gesehen werden, da sich die Elutionskurve der reinen WX3-Formulierung J0/1 durch einen Peak bei ca. 65 min auszeichnet (Abb. 38). Bei den Formulierungen ohne WX3-Zusatz (JE-1, JE-2 und JE-3) verändert der unterschiedliche Enzym-Einsatz durch die Bildung eines weiteren Peaks nach 55 min den Verlauf der Kurven.

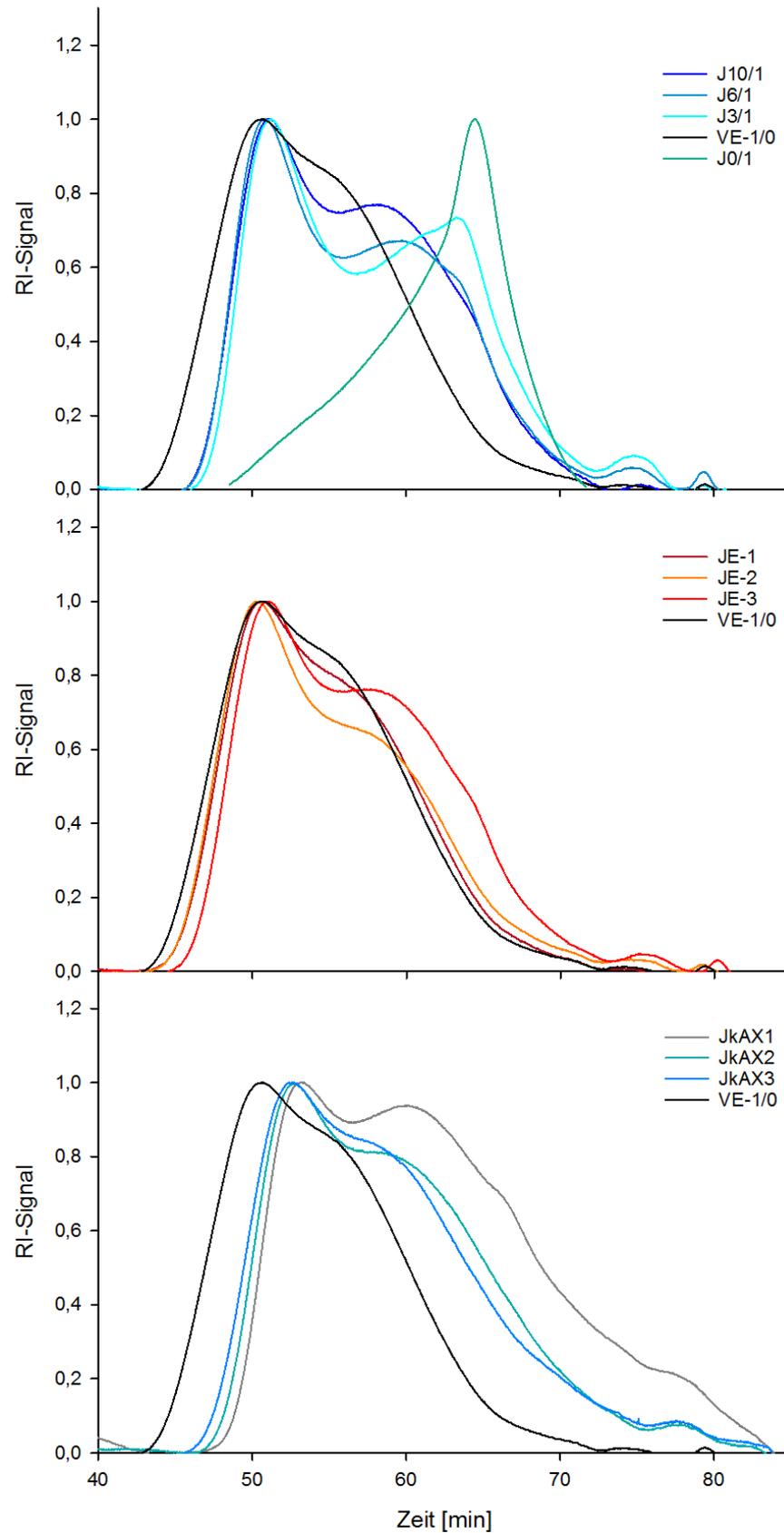


Abbildung 38: Elutionskurven von Formulierungen der Jet-Koch-Versuche mit WX3-, kAX1-, kAX2- oder kAX3-Zusatz und von nur enzymatisch abgebauten Stärkeformulierungen

Bei JE-3 mit dem höchsten Enzym-Zusatz von 0,022% ist der enzymatische Abbau der Stärke am deutlichsten zu erkennen und entspricht ungefähr dem bei Formulierungen mit WX3 zu erkennenden Abbau.

Wie bei den SEC-Elutionskurven von WX3-Formulierungen kommt es bei den Kurven von Mischungen mit WX3-Derivaten (JkAX1, JkAX2 und JkAX3) zu einer Verschiebung der Kurven. Der Verlauf der Elutionskurven ist im Vergleich zu dem Verlauf von der Stärkeformulierung (VE-1/0) breiter. Besonders JkAX1 zeichnet sich durch einen wesentlich breiteren Verlauf aus. Zudem wurde nach ca. 60 min ein ausgeprägter zweiter Peak detektiert, der durch den kAX1-Zusatz und den enzymatischen Abbau (0,009% Enzym) hervorgerufen wird (Abb. 38).

Tabelle 31: Gewichtsmittel der Molmassen, Dispersität und Wiederfindungsrate von Formulierungen der Jet-Kochungen für den Auftrag in der Leimpresse

| Formulierung | M_w | Wiederfindung |
|--------------|-----------|---------------|
| | [g/mol] | [%] |
| J10/1 | 4.000.000 | 65 |
| J6/1 | 3.150.000 | 73 |
| J3/1 | 2.200.000 | 79 |
| J0/1 | 116.000 | 61 |
| JE-1 | 5.600.000 | 71 |
| JE-2 | 5.970.000 | 78 |
| JE-3 | 4.190.000 | 84 |
| JkAX1 | 1.850.000 | 92 |
| JkAX2 | 3.500.000 | 79 |
| JkAX3 | 3.860.000 | 70 |

Die Gewichtsmittel der Molmassen der diskutierten Formulierungen sind in Tabelle 31 aufgeführt. Die M_w der WX3-Formulierungen nehmen wie erwartet mit zunehmendem WX3-Gehalt ab. So wurden für J10/1 mit dem geringsten Xylan-Gehalt 4.000.000 g/mol und für J3/1 mit dem höchsten Gehalt 2.200.000 g/mol bestimmt. Da es sich bei der Probe J0/1 um eine reine WX3-Formulierung handelt, wurde hier mit 116.000 g/mol das niedrigste M_w der untersuchten Formulierungen ermittelt. Diese Molmasse liegt jedoch deutlich über den in Tabelle 11 für WX3 aufgeführten Molmassen, was mit den bei der SEC-Analyse verwendeten Säulen mit einem Trennbereich von 100 bis

50.000.000 g/mol und der Mehrwinkel-Lichtstreuungsmessung (MALS) zusammenhängen kann (Kapitel 2.2.6.2). Diese SEC-Methode ist für das vergleichsweise niedermolekulare WX3 nicht uneingeschränkt geeignet wie die in Kapitel 2.2.6.1 beschriebene Methode der Trennung in DMSO/ H₂O/ LiBr und der Molmassenbestimmung über Viskosimetrie und universelle Kalibrierung. Daher ist die in Tabelle 31 gezeigte M_w gegenüber der realen Molmasse des WX3 erhöht. Trotzdem ist dieser Wert für die Vergleiche innerhalb dieses Kapitels relevant.

Die enzymatisch abgebauten Formulierungen ohne WX3-Zusatz bewegen sich mit ihren M_w in einem Rahmen von 4.190.000 bis 5.970.000 g/mol. JE-3 mit dem höchsten Enzym-Zusatz von 0,022% hat im Vergleich zu den beiden anderen Formulierungen mit 4.190.000 g/mol das niedrigste M_w . Bei den Formulierungen mit WX3-Derivaten kommt es aufgrund des Enzym-Einsatzes zu unterschiedlichen Molmassen. Sie bewegen sich in einem Bereich von 1.800.000 g/mol (JkAX1) bis 3.860.000 g/mol (JkAX3) und entsprechen in ihrer Reihenfolge der zugefügten Enzym-Menge.

3.3 Charakterisierung beleimter Wellpappenrohapiere

Von der PTS wurden die in Kapitel 3.2.3.2 charakterisierten Formulierungen für die Leimung von Wellpappenrohapiere der Firma Smurfit Kappa Hoya Papier und Karton GmbH verwendet. Im Folgenden werden die Eigenschaften dieser beleimten Papiere vorgestellt. In Tabelle 32 sind die zur Leimung eingesetzten Formulierungen, die Flächenmasse der Papiere, ihr Stärke-Gehalt und der daraus resultierende Stärke-Auftrag aufgeführt.

Tabelle 32: Flächenmasse und Stärke-Gehalt sowie Stärke-Auftrag geleimter Wellpappenrohapiere

| Papier | Formulierung | Flächenmasse | Stärke-Gehalt | Stärke-Auftrag° |
|--------|--------------|---------------------|---------------|-----------------|
| | | [g/m ²] | [%] | |
| P0 | - | 100,3 | 2,3 | - |
| P10/1 | J10/1 | 103,4 | 5,3 | 3,0 |
| P6/1 | J6/1 | 103,9 | 4,9 | 2,6 |
| P3/1 | J3/1 | 102,3 | 4,6 | 2,3 |
| P0/1 | J0/1 | 103,3 | 2,7 | 0,3 |
| PE-1 | JE-1 | 103,2 | 5,1 | 2,8 |
| PE-2 | JE-2 | 101,1 | 5,3 | 3,0 |
| PE-3 | JE-3 | 104,7 | 5,3 | 3,0 |
| PkAX1 | JkAX1 | 104,4 | 5,0 | 2,7 |
| PkAX2 | JkAX2 | 102,1 | 4,8 | 2,4 |
| PkAX3 | JkAX3 | 104,6 | 4,9 | 2,6 |

° Der Stärkegehalt von P0 wurde vom Stärke-Gehalt der beleimten Papiere subtrahiert.

Das unbeleimte Wellpappenrohpapier P0 hat eine Flächenmasse von 100,3 g/m² und einen Stärke-Gehalt von 2,3%. Bei der Stärke kann es sich um Stärke aus dem recycelten Altpapier oder um Massestärke, die während der Produktion des Wellpappenrohapiers zugesetzt wurde, handeln (Kapitel 1.3.5). Die Flächenmasse der Papiere P10/1, P6/1 und P3/1 steigen nach der Leimung im Vergleich zu der Flächenmasse von P0 auf 102,3 bis 103,9 g/m². P10/1, P6/1 und P3/1 wurden mit den Formulierungen J10/1, J6/1 oder J3/1 beleimt; diese enthalten unterschiedliche Stärke-Xylan-Zusammensetzungen (Tab. 30). Bei J10/1 zum Beispiel besteht die Formulierung aus

einem Stärke/Xylan-Verhältnis von 10/1, wohingegen J3/1 drei Teile Stärke und ein Teil Xylan enthält. Die verschiedenen Mischungsverhältnisse wirken sich auch auf den Stärke-Gehalt der beleimten Papiere aus; dieser nimmt nämlich mit zunehmendem Xylan-Anteil der aufgetragenen Formulierung ab. Daher wurde für P10/1 ein Stärke-Gehalt von 5,3% und für P3/1 ein geringerer Anteil von 4,6% ermittelt. Die Tendenz wurde auch bei dem berechneten Stärke-Auftrag der Papiere deutlich, der von 3% bei P10/1 auf 2,3% bei P3/1 sinkt.

Das Papier P0/1 wurde mit einer reinen WX3-Formulierung beleimt und erreicht eine Flächenmasse von 103,3 g/m². Der Stärke-Gehalt in diesem Papier ist durch die Leimung mit Xylan (WX3) mit 2,7% etwas höher als der Gehalt im Rohpapier P0, was rechnerisch einen Stärke-Auftrag von 0,3% zur Folge hat. Diese Steigerung um 0,3% wird vermutlich durch Schwankungen des Stärkegehaltes des Wellpappenrohpapieres hervorgerufen. Denn die Leimung mit dem WX3-Produkt, das lediglich einen Stärke-Gehalt von 0,2% (Abb. 19) enthält, kann nicht zu einer Erhöhung des Stärke-Anteils um 0,3% führen.

Bei den Papieren PE-1 bis PE-3 handelt es sich dagegen um Wellpappenrohpa-piere, die mit Stärke-Formulierungen ohne Xylan-Zusatz beleimt wurden. Die verwendeten Formulierungen unterscheiden sich jedoch aufgrund des enzymatischen Abbaus der Stärke. Der Enzym-Einsatz nimmt von PE-1 (0,007%) über PE-2 (0,015%) bis PE-3 (0,022%) zu. Die Abstufung der enzymatischen Behandlung der Stärke lässt sich anhand der Flächenmasse der Papiere PE-1 (103,2 g/m²), PE-2 (101,1 g/m²) und PE-3 (104,7 g/m²) nicht erkennen (Tab. 32). Für PE-2 und PE-3 wurde mit 5,3% der gleiche Stärke-Gehalt ermittelt, der Anteil in PE-1 ist dagegen mit 5,1% nur unwesentlich geringer. Der Stärke-Auftrag dieser Papiere bewegt sich daher in einem engen Bereich von 2,8 bis 3,0%.

Die Papiere PkAX1 bis PkAX3 wurden mit den Formulierungen JkAX1 bis JkAX3 beleimt. Diese Formulierungen setzten sich generell aus einem Stärke/Xylan-Derivat-Verhältnis von 6/1 zusammen und wurden zusätzlich mit unterschiedlichen Enzym-Konzentrationen behandelt (Tab. 30). Eine Auswirkung der DS-Werte der verwendeten Xylan-Derivate oder der unterschiedlichen enzymatischen Behandlung der Formulierungen lässt sich anhand der in Tabelle 32 gezeigten Daten nicht erkennen.

Es wurde zusätzlich durch zweistufige saure Hydrolyse und Borat-AEC (Kapitel 2.2.1) die Kohlenhydratzusammensetzung der Wellpappenpapiere bestimmt. Tabelle 33 zeigt die Ergebnisse bezogen auf die Flächenmasse der Papiere. Für das nicht geleimte Wellpappenrohpapier P0 wurde eine Zusammensetzung aus 9,4 g/m² Xylose, 0,5 g/m²

Arabinose, 0,6 g/m² Galactose, 60,7 g/m² Glucose und 4,5 g/m² Mannose ermittelt. Der Hydrolyse-Rückstand dabei betrug 14,5 g/m². Die bestimmten Xylose-Werte der meisten beleimten Papiere liegen unabhängig davon, ob eine xylanhaltige Stärkeformulierung oder eine reine Stärkeformulierung für die Leimung verwendet wurde, auf dem gleichen oder einem niedrigeren Niveau wie die Werte des Wellpappenrohpapers (P0). Eine Ausnahme davon stellt lediglich der Xylose-Anteil des mit einer Mischung aus Stärke und Xylan-Derivat beleimten PkAX2 dar, für das ein Xylose-Wert von 9,7 g/m² bestimmt wurde. Wie zu erwarten, wurde der höchste Xylose-Gehalt mit 10,0 g/m² bei dem mit reiner Xylan-Formulierung beleimten Papier P0/10 ermittelt (Tab. 33).

Tabelle 33: Kohlenhydratzusammensetzung (KH) von beleimten Papieren bezogen auf die Flächenmasse

| Papier | KH-Gehalt [g/m ²] bezogen auf die Flächenmasse [°] | | | | | |
|--------|---|-----|-----|------|-----|-----------|
| | Xyl | Ara | Gal | Glc | Man | Rückstand |
| P0 | 9,4 | 0,5 | 0,6 | 60,7 | 4,5 | 14,5 |
| P10/1 | 8,8 | 0,5 | 0,7 | 59,7 | 4,2 | 14,9 |
| P6/1 | 9,4 | 0,6 | 0,6 | 62,2 | 4,4 | 14,8 |
| P3/1 | 9,3 | 0,8 | 0,7 | 59,6 | 4,3 | 15,2 |
| P0/1 | 10,0 | 1,4 | 1,0 | 58,7 | 4,3 | 14,5 |
| PE-1 | 9,0 | 0,5 | 0,6 | 59,9 | 4,3 | 15,4 |
| PE-2 | 8,9 | 0,4 | 0,5 | 60,8 | 4,3 | 14,0 |
| PE-3 | 9,4 | 0,5 | 0,6 | 64,1 | 4,4 | 14,1 |
| PkAX1 | 9,3 | 0,7 | 0,8 | 59,4 | 4,4 | 16,8 |
| PkAX2 | 9,7 | 0,6 | 0,8 | 61,8 | 4,6 | 15,8 |
| PkAX3 | 9,3 | 0,7 | 0,8 | 58,9 | 4,4 | 17,7 |

[°] Die Berechnungsgrundlagen sind in Kapitel 2.2.8.3 dargestellt.

Der Arabinose-Anteil der ohne Xylan-Zusatz beleimten Papiere (PE-1, PE-2, PE-3) liegt bei ca. 0,5 g/m². Die Ergebnisse befinden sich damit auf dem gleichen Niveau wie der Arabinose-Gehalt des Wellpappenrohpapers (P0). Höhere Gehalte in einem Bereich zwischen 0,5 bis 0,8 g/m² wurden dagegen für mit xylanhaltigen Stärkeformulierungen beleimte Papiere bestimmt. Ähnlich wie bei der Xylose wurde der höchste Arabinose-Wert (1,4 g/m²) für das mit reiner Xylan-Formulierung beleimte Papier P0/10

ermittelt (Tab. 33). Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei der enthaltenen Galactose; hier wurde für P0/10 ein Ergebnis von 1 g/m^2 berechnet. Der Galactose-Anteil der mit Stärkeformulierung beleimten Papiere (PE-1, PE-2, PE-3) entspricht in etwa dem des Wellpappenroh-papiers, höhere Werte zwischen $0,6$ bis $0,8 \text{ g/m}^2$ wurden dagegen für die mit xylanhaltigen Stärkeformulierungen beleimten Papiere (P10/1, P6/1, P3/1, PkAX1, PkAX2, PkAX3) bestimmt.

Der Glucose-Anteil der untersuchten Papiere zeigt die größten Abweichungen aller gemessenen Kohlenhydrate und bewegt sich in einem Rahmen von $58,7$ bis $64,1 \text{ g/m}^2$. Eine Tendenz der Anteile, bezogen auf das Xylan/Stärke-Verhältnis der zur Leimung eingesetzten Formulierungen, ist nicht ersichtlich. Bei den mit reiner Stärkeformulierung beleimten Papieren steigt jedoch der ermittelte Glucose-Anteil mit höherem enzymatischem Abbau der Stärke von $59,9 \text{ g/m}^2$ (PE-1) auf $64,1 \text{ g/m}^2$ (PE-3). Die Papiere enthalten durchschnittlich $4,4 \text{ g/m}^2$ Mannose. Die höchsten Werte wurden für P0 ($4,5 \text{ g/m}^2$) und PkAX2 ($4,6 \text{ g/m}^2$), der niedrigste für P10/1 ($4,2 \text{ g/m}^2$) berechnet. Für die beleimten Papiere wurden Rückstände in einem Bereich von $14,0$ bis $17,7 \text{ g/m}^2$ ermittelt, wobei der Hydrolyse-Rückstand der mit Mischungen aus Stärke und Xylan-Derivaten beleimten Papiere mit Werten von $15,8$ bis $17,7 \text{ g/m}^2$ allgemein deutlich höher ist als die der anderen Papiere (Tab. 33).

Da es aufgrund der leichten Hydrolysierbarkeit der chemischen Struktur durch die Bedingungen während der zweistufigen sauren Hydrolyse (Kapitel 2.2.1.1) zu einem weitgehenden Abbau der enthaltenen Leimkomponenten gekommen ist, ist die in Tabelle 33 gezeigte Kohlenhydratzusammensetzung der beleimten Papiere größtenteils niedriger als die Ergebnisse des Wellpappenroh-papieres P0. Eine zweistufige saure Hydrolyse ist demnach keine optimale Vorbehandlungs-Methode zur Analyse der Kohlenhydratzusammensetzung beleimter Papiere. Bestätigt wird diese These durch die ermittelten Xylan-Anteile des P0/1; diese Werte entsprechen ebenso wenig dem eigentlichen Auftrag wie die Glucose-Gehalte der mit Stärkeformulierungen beleimten Papiere. Die höheren Hydrolyse-Rückstände der mit xylanhaltigen Formulierungen beleimten Papiere können mit dem Abbau des AX und der Stärke zusammenhängen, da die Furane, die als Abbauprodukte entstehen, mit dem enthaltenen Lignin kondensieren können (Sannigrahi et al. 2011, Rasmussen et al. 2014, Yoon et al. 2014, Aarum et al. 2018). Zudem kommt es durch die Leimung zu einer Verschiebung der Bezugsgröße (Flächenmasse).

3.3.1 Festigkeiten beleimter Wellpappenrohapiere

Bei der Oberflächenleimung von Wellpappenpapieren ist das Hauptziel die Steigerung von Festigkeitseigenschaften (Holik 2006, Ek et al. 2009c). Daher werden nachfolgend relevante Festigkeiten ausgewählter beleimter Wellpappenpapier-Papiere vorgestellt. Die Festigkeitsuntersuchungen wurden von der PTS durchgeführt. Abbildung 39 zeigt den Einfluss der für die Oberflächenleimung verwendeten Formulierungen auf die Berstfestigkeit der Papiere. Die Berstfestigkeit gibt den maximalen hydraulischen Druck vor dem Bruch eines Papiers an (Biermann 1996, Blechschmidt 2013). Bei der Bestimmung der Berstfestigkeit wirken auf das Papier gleichzeitig Zug-, Dehn-, Weiterreiß- und Biegekräfte (Blechschmidt 2013).

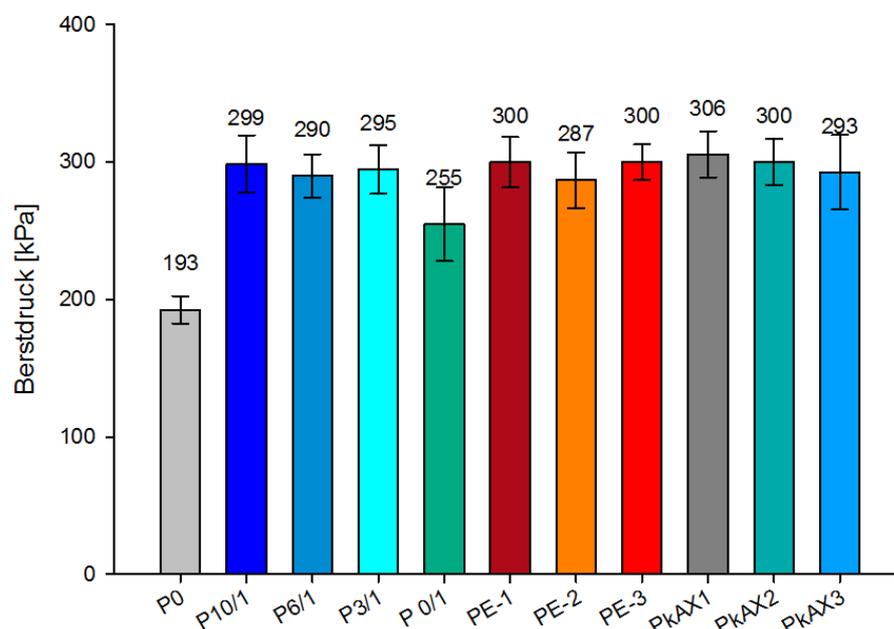


Abbildung 39: Einfluss der verwendeten Formulierungen auf die Berstfestigkeit der beleimten Wellpappenpapiere (Messung durch PTS nach DIN EN ISO 2758:2014-12)

Für das unbeleimte Wellpappenrohpapier P0 wurde ein Berstdruck von 193 kPa ermittelt. Das mit reiner Xylanformulierung beleimte P0/1 hat mit 255 kPa eine geringere Berstfestigkeit. Die Berstfestigkeit der mit stärkehaltigen Formulierungen beleimten Papiere (Abb. 39) liegen in einem Bereich von 287 bis 306 kPa. Die Ergebnisse zeigen keine signifikanten Unterschiede für die Formulierungen mit verschiedenen Xylan/Stärke-Verhältnissen (P10/1, P6/1, P3/1) oder mit unterschiedlich stark enzymatisch abgebauter Stärke (PE-1, PE-2, PE-3). Bei Papieren, die mit Mischungen aus derivatisiertem Xylan und Stärke beleimt wurden, sinkt der Berstdruck mit zunehmendem DS-Wert der Derivate ab. Diese Ergebnisse sind jedoch nicht signifikant und bewegen sich auf ähnlichem Niveau wie für Wellpappenpapiere, die mit Stärke enthaltenden Formulierungen beleimt wurden.

In Abbildung 40 sind die Ergebnisse des Stauchwiderstands (quer) dargestellt. Der Stauchwiderstand kann auch als Streifenstauchwiderstand (SCT) bezeichnet werden; dabei handelt es sich um eine auf die Probenbreite bezogene maximale Stauchbruchkraft (Blechsmidt 2013). Der Stauchwiderstand des nicht beleimten Wellpappen-Rohpapiers (P0) beträgt 1,4 kN/m. Wie bei der Berstfestigkeit erhielt man mit stärkehaltigen Mischungen beleimten Papiere (Abb. 40) höhere Festigkeiten. Dabei liegen die Ergebnisse für alle Stärke-Mischungen auf einem ähnlichen Niveau. Der Stauchwiderstand des mit reiner Xylanformulierung beleimten P0/1 ist mit 1,8 kN/m niedriger. Die geringen Unterschiede der Stauchwiderstände lassen darauf schließen, dass die genaue Zusammensetzung der verwendeten Stärkeformulierung einen geringeren Einfluss auf den Stauchwiderstand der Papiere hat als der durch die Oberflächenleimung bewirkte Masseauftrag.

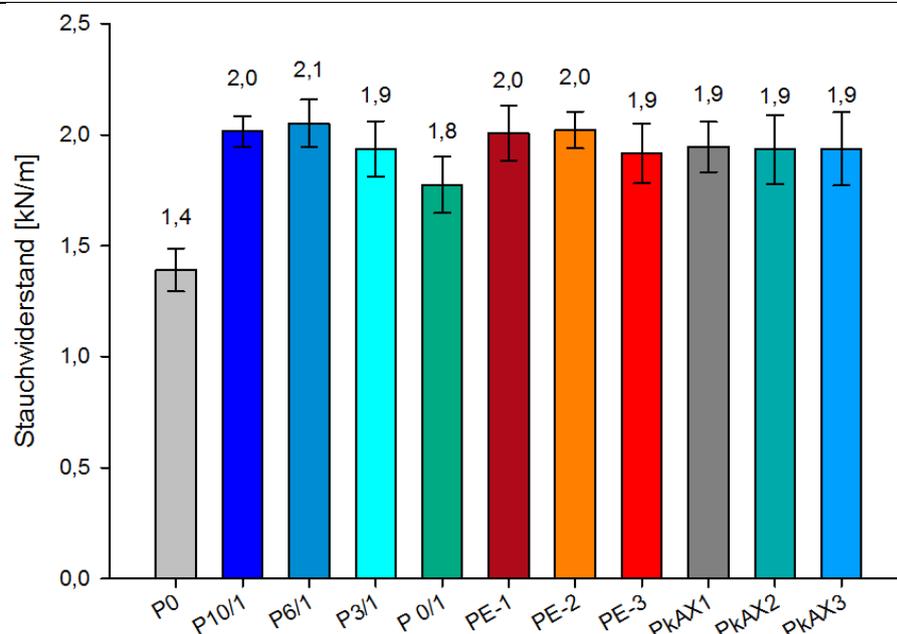


Abbildung 40: Effekte unterschiedlicher Formulierungen auf den Stauchwiderstand (SCT quer) der beleimten Wellpappenpapiere (Messung durch PTS nach DIN 54518:2004-03)

Bei mehrlagigen Papieren ist neben der Berstfestigkeit und des Stauchwiderstandes auch die Spaltfestigkeit von Bedeutung. Dabei handelt es sich um die Festigkeit, die die Faserschichten des Papiers zusammenhält (Fellers et al. 2012, Blechsmidt 2013). Die zur Quantifizierung der Delaminationsbeständigkeit der beleimten Papiere ermittelten Scott-Bond-Werte sind in Abbildung 41 aufgeführt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Berstfestigkeit und des Stauchwiderstandes zeigen die Ergebnisse der Scott-Bond-Messungen größere Unterschiede auf. Das Wellpappenrohpapier P0 erreichte einen Scott-Bond-Wert von 263 J/m^2 , dieser ist damit geringer als die Werte der beleimten Papiere. Die höchsten Ergebnisse wurden bei Papieren PE-1, PE-2 und

PE-3 ermittelt. Bei diesen Papieren wurden Formulierungen mit unterschiedlich stark enzymatisch abgebauter Stärke verwendet. Xylanhaltige Stärkeformulierungen liegen mit ihren Scott-Bond-Werten in einem Bereich von 348 bis 438 J/m². Die höchsten Werte wurden hier bei P3/1 mit dem höchsten Xylan-Anteil und bei PkAX2 mit dem Zusatz von kAX2 (DS 0,07) gemessen.

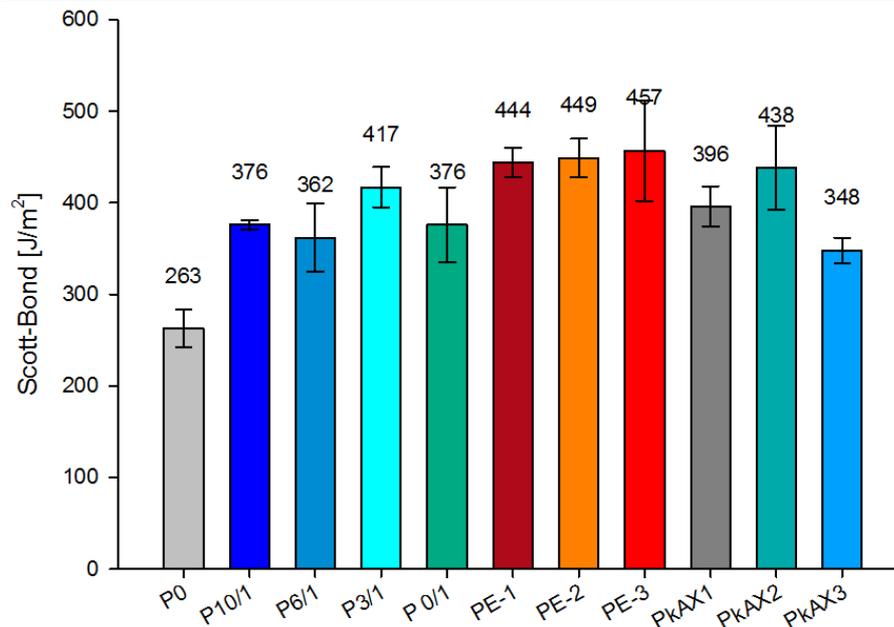


Abbildung 41: Wirkung unterschiedlicher Formulierungen auf den Scott-Bond-Wert (längs) der beleimten Wellpappenpapiere (Messung von der PTS nach Tappi T569 pm-00)

Die Festigkeiten der mit xylanhaltigen Formulierungen beleimten Papiere befinden sich entweder auf dem gleichen oder einem niedrigeren Niveau als die Festigkeiten der mit Stärkeformulierungen beleimten Papiere. Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass sich durch den Einsatz der hier untersuchten xylanhaltigen Stärkeformulierungen für die Oberflächenleimung von Wellpappenrohpapieren keine Vorteile im Vergleich zu einer Leimung mit reinen Stärkeformulierungen ergeben.

3.3.2 Recyclingverhalten der Papiere

Um das Verhalten der beleimten Wellpappenrohpagiere abzuschätzen, wurden die oben vorgestellten Papiere von der PTS erneut zerfasert und neue Papiere (Kapitel 2.1.6.2) erzeugt. Die recycelten Papiere wurden anschließend bezüglich des CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) des Wassers beim Recycling, ihrer Kohlenhydratzusammensetzung, dem Stärkegehalt und ihrer Festigkeitseigenschaften charakterisiert. Tabelle 34 zeigt die Flächenmasse der recycelten Papiere, ihren Stärke-Gehalt und den durch das Recycling hervorgerufenen Stärke-Verlust.

Die Flächenmassen der erzeugten Papiere variieren zwischen 77,2 und 79,5 g/m². Der Stärke-Gehalt für R-P0 und R-P0/1, deren Ursprungs-Papiere das Wellpappenrohpa-pier P0 und das mit reiner Xylanformulierung beleimte P0/1 sind, beträgt 1,4 und 1,5%. Da die Ausgangs-Papiere von R-P6/1, R-PE-3, R-PkAX1 und R-PkAX3 mit stärkehalti-gen Formulierungen beleimt wurden, enthalten die recycelten Papiere bis zu 1% mehr Stärke als R-P0 und R-P0/1. Im Vergleich zu den Stärke-Gehalten der Ursprungs-Papiere (Tab. 32) kommt es bei den mit Stärke oder mit xylanhaltigen Stärkeformulie-rungen beleimten Wellpappenpapieren durch das Recycling zu einem Stärke-Verlust von 2,5 bis 2,9%. Das unbeleimte Rohpapier (P0) und das mit Xylan beleimte Papier (P0/1) verlieren durch das Recycling bis zu 1,2% Stärke.

Der Einsatz von Xylan-Derivaten (PkAX1, PkAX3) hat keinen positiven Einfluss auf die Stärkefixierung während des Recyclings. Die hier ermittelten Stärke-Verluste erreichen ähnliche Größenordnungen wie die Verluste bei dem mit Stärkeformulierung (PE-3) oder Xylan/Stärke-Mischungen (P6/1) beleimten Papier (Tab. 34).

Tabelle 34: Flächenmasse und Stärke-Gehalt sowie Stärke-Verlust recycelter Papiere

| Recycling-Papier | Papier | Flächenmasse | Stärke-Gehalt | Stärke-Verlust [°] |
|------------------|--------|---------------------|---------------|-----------------------------|
| | | [g/m ²] | [%] | |
| R-P0 | P0 | 77,2 | 1,4 | 1,0 |
| R-P6/1 | P6/1 | 79,5 | 2,4 | 2,5 |
| R-P0/1 | P0/1 | 78,9 | 1,5 | 1,2 |
| R-PE-3 | PE-3 | 77,8 | 2,4 | 2,9 |
| R-PkAX1 | PkAX1 | 78,6 | 2,2 | 2,9 |
| R-PkAX3 | PkAX3 | 79,7 | 2,3 | 2,6 |

[°] Der Stärke-Gehalt der Ursprungs-Papiere (Tab. 32) wurde vom Stärke-Gehalt der re-cycelten Papiere subtrahiert.

Die in den Recycling-Papieren enthaltenen Kohlenhydrate wurden wiederum nach zweistufiger saurer Hydrolyse mittels Borat-AEC bestimmt (Kapitel 2.2.1). Die Ergeb-nisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 35, bezogen auf die Flächenmassen der Papiere, aufgeführt. Die recycelten Wellpappenpapiere enthalten demnach 7,0 bis 7,4 g/m² Xylose, wobei für R-PE-3 der geringste und für Papiere, deren Ursprungs-Papier mit xylanhaltigen Formulierungen beleimt wurde, die höchsten Xylose-Anteile ermittelt wurden. Die recycelten Papiere enthalten bis zu 0,4 g/m² Arabinose, 0,4 bis

0,5 g/m² Galactose und 3,4 bis 3,6 g/m² Mannose; die Werte liegen damit, unabhängig von der Leimung des ursprünglichen Papiers, auf einem ähnlichen Niveau.

Der ermittelte Glucose-Anteil bewegt sich in einem Rahmen von 45,6 bis 48,1 g/m². Hier wurde nach dem Recycling für das mit reiner Stärkelösung beleimte PE-3 der niedrigste Wert und für das mit xylanhaltiger Formulierung beleimte P6/1 der höchste Glucose-Gehalt bestimmt (Tab. 35). Der Hydrolyse-Rückstand der untersuchten Papiere liegt zwischen 10,5 und 11,4 g/m².

Tabelle 35: Kohlenhydratzusammensetzung (KH) von recycelten Papieren bezogen auf die Flächenmasse

| Papier | KH-Gehalt [g/m ²] bezogen auf die Flächenmasse [°] | | | | | Rückstand |
|---------|---|-----|-----|------|-----|-----------|
| | Xyl | Ara | Gal | Glc | Man | |
| R-P0 | 7,2 | 0,3 | 0,4 | 46,4 | 3,6 | 10,7 |
| R-P6/1 | 7,4 | 0,4 | 0,5 | 48,1 | 3,6 | 11,2 |
| R-P0/1 | 7,4 | 0,4 | 0,5 | 46,8 | 3,6 | 10,6 |
| R-PE-3 | 7,0 | 0,3 | 0,4 | 45,6 | 3,4 | 10,5 |
| R-PkAX1 | 7,3 | 0,4 | 0,4 | 47,4 | 3,6 | 11,4 |
| R-PkAX3 | 7,4 | 0,4 | 0,5 | 47,7 | 3,6 | 10,6 |

[°] Die Berechnungsgrundlagen sind in Kapitel 2.2.8.3 dargestellt.

Beim Vergleich der in Tabelle 35 dargestellten Ergebnisse fällt auf, dass die niedrigsten Xylose-, Glucose- und Mannose-Gehalte und der geringste Hydrolyse-Rückstand für R-PE-3 ermittelt wurden. Für das mit enzymatisch behandelte Stärkeformulierung beleimte PE-3 konnten nach dem Recyclingprozess demnach teilweise weniger monomere Bestandteile nachgewiesen werden als für das recycelte unbeleimte Wellpappenroh papier (P0). Der Einsatz derivatisierter Xylane für die Leimung der Wellpappenroh papiere scheint keinen signifikanten Einfluss auf den Anteil der ermittelten Kohlenhydrate zu haben. Da es durch die zweistufige saure Hydrolyse wahrscheinlich zu einem weitgehenden Abbau der Leimkomponenten gekommen ist, entsprechen die aufgeführten Ergebnisse nicht dem realen Monomer-Gehalt der recycelten Papiere (vgl. Kapitel 3.3).

Abbildung 42 zeigt die ermittelten CSB-Werte des für das Recycling der Papiere verwendeten Wassers. Der CSB soll hier als Parameter dienen, um die Belastung des

Kreislaufwassers bei der Altpapier-Herstellung abzuschätzen. Er gibt an, wieviel Sauerstoff für den chemisch oxidativen Abbau des vorliegenden organischen Materials benötigt wird (Blehschmidt 2013, Pohling 2015). In natürlichen Gewässern liegt der CSB-Wert zwischen 1 bis 5 mg/L; daher muss das von Papierfabriken in Gewässer eingeleitete Abwasser nach der Abwasserverordnung einen CSB-Wert von $\leq 3,0$ kg/t aufweisen (Pohling 2015, AbwV 2018). Da die Prozesswässer der Papierindustrie in der Regel intensiv geklärt werden müssen, ist eine geringe Vorbelastung des Wassers mit organischem Material erstrebenswert.

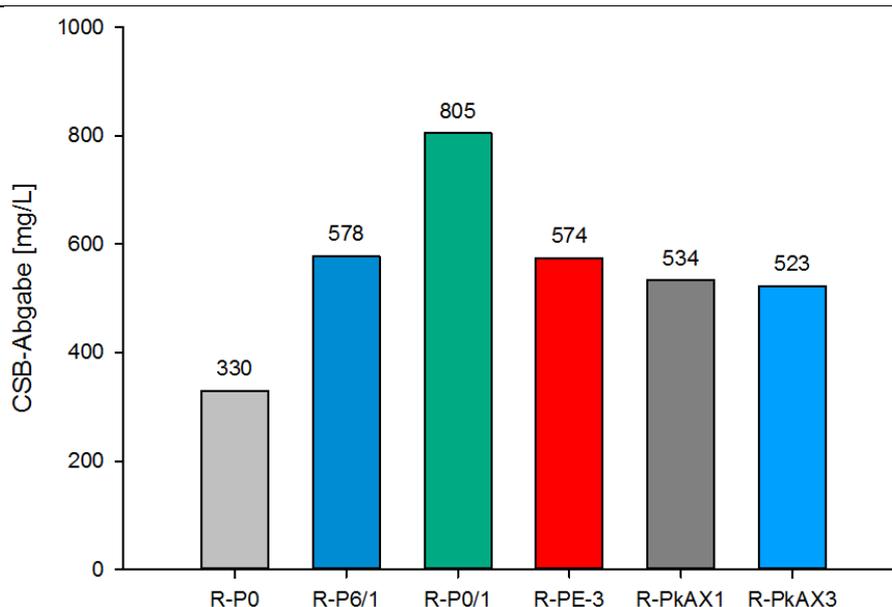


Abbildung 42: Einfluss der verwendeten Formulierungen auf die CSB-Abgabe der Wellpappenpapiere während des Recyclingprozesses (Messung von der PTS nach PTS-Methode RH-014/2015)

Die CSB-Werte der untersuchten Prozesswasser der Recycling-Papiere liegen in einem Bereich von 330 bis 805 mg/L. Der niedrigste Wert wurde während des Recyclings des unbeleimten R-P0 gemessen. Mit Stärke oder xylanhaltigen Stärkeformulierungen beleimte Wellpappenpapiere (R-P6/1 und R-PE-3) erreichen ähnliche CSB-Werte. Für R-PkAX1 und R-PkAX3, bei denen Mischungen aus Stärke und derivatisiertem Xylan für die Leimung verwendet wurden, betragen die CSB-Werte des Wassers 520 bis 540 mg/L. Die höchste CSB-Abgabe konnte bei dem mit reiner Xylanformulierung beleimten R-P0/1 festgestellt werden (Abb. 42). Der geringe Unterschied der CSB-Werte während des Recyclings von R-P6/1, R-PE-3, R-PkAX1 und R-PkAX3 spricht dafür, dass die Derivatisierung der Xylane keinen großen Einfluss auf die Fixierung von Stärke und Xylan auf den Fasern der Papiere hat.

Dafür sprechen auch die in Tabelle 34 aufgeführten Stärke-Verluste, die sich bei diesen Papieren in einem ähnlichen Rahmen bewegen. Damit kann davon ausgegangen

werden, dass die hier untersuchten Xylan-Derivate nicht zu einer Entlastung des Prozesswassers mit organischen Bestandteilen beitragen, wie sie beispielsweise durch den Einsatz von kationisierter Stärke bewirkt wird (Thomin und Heuten 1974, Nachtergaele 1989, Glittenberg 2012).

3.3.2.1 Einfluss des Recyclings auf die Papierfestigkeiten

Für eine bessere Charakterisierung des Einflusses der verwendeten Formulierungen auf das Recyclingverhalten der Wellpappenpapiere wurden Untersuchungen bezüglich der Papierfestigkeiten durchgeführt. In Abbildung 43 sind die Berstfestigkeiten der Recycling-Papiere dargestellt. Die Festigkeiten liegen in einem Bereich zwischen 169 bis 198 kPa; im Vergleich zu den Ausgangs-Papieren (Abb. 39) nimmt die Berstfestigkeit damit durch den Recyclingprozess bei allen Papieren ab. Durch die geringste Festigkeitsabnahme zeichnet sich das Wellpappenrohpapier R-P0 aus. Bei den beleimten Papieren sinkt der Berstdruck durch das Recycling um bis zu 114 kPa.

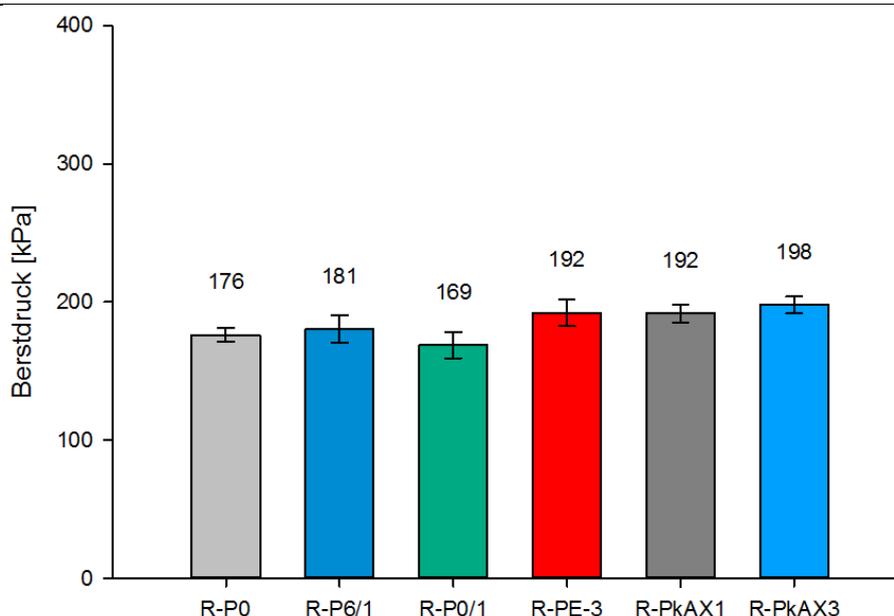


Abbildung 43: Ergebnisse der Berstfestigkeit ausgewählter recycelter Papiere (Messung durch PTS nach DIN EN ISO 2758:2014-12)

Für das Recycling-Papier R-P0/1, dessen Ursprungspapier mit reiner Xylanformulierung beleimt wurde, konnte mit 169 kPa die geringste Berstfestigkeit festgestellt werden. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der Einsatz von Xylan-Derivaten insofern einen positiven Einfluss auf die Berstfestigkeit des recycelten Papiers hat, als ähnliche Werte wie beim Einsatz von reiner Stärkeformulierung erreicht werden. Dennoch sind die Unterschiede der Berstfestigkeiten der recycelten Papiere nicht signifikant. Auch die Stauchwiderstände (SCT quer) der beleimten Wellpappenpapiere sinken nach dem Recycling ab und befinden sich ungefähr auf dem Niveau

des unbeleimten R-P0 (Abb. 44). Bei dem R-P0 lässt sich im Vergleich zum Ursprungspapier P0 keine Veränderung des Widerstandes feststellen (Abb. 40).

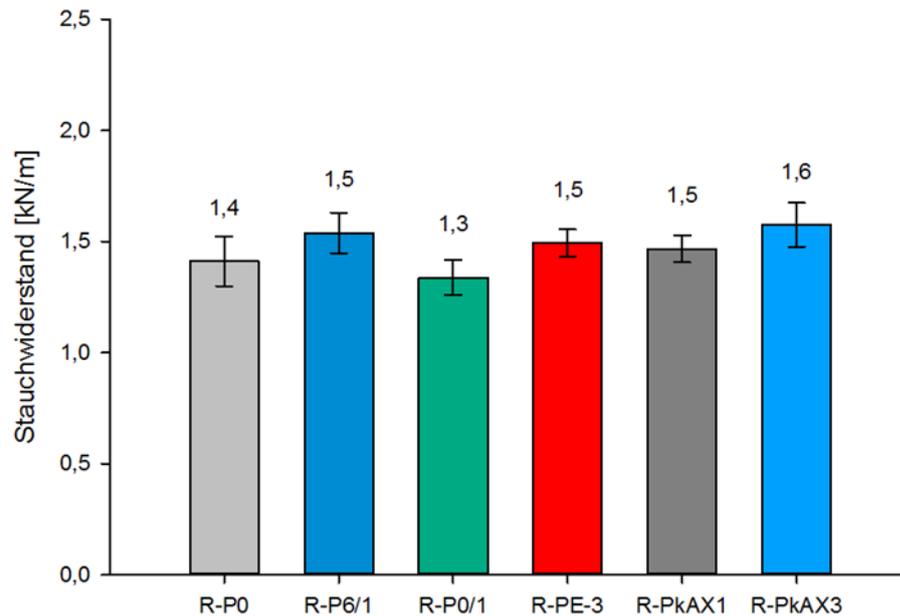


Abbildung 44: Effekte unterschiedlicher Formulierungen auf den Stauchwiderstand (SCT quer) recycelter Wellpappenpapiere (Messung durch PTS nach DIN 54518:2004-03)

Die Scott-Bond-Werte der recycelten Wellpappenpapiere werden in Abbildung 45 gezeigt und erreichen Größenordnungen von 144 bis 226 J/m².

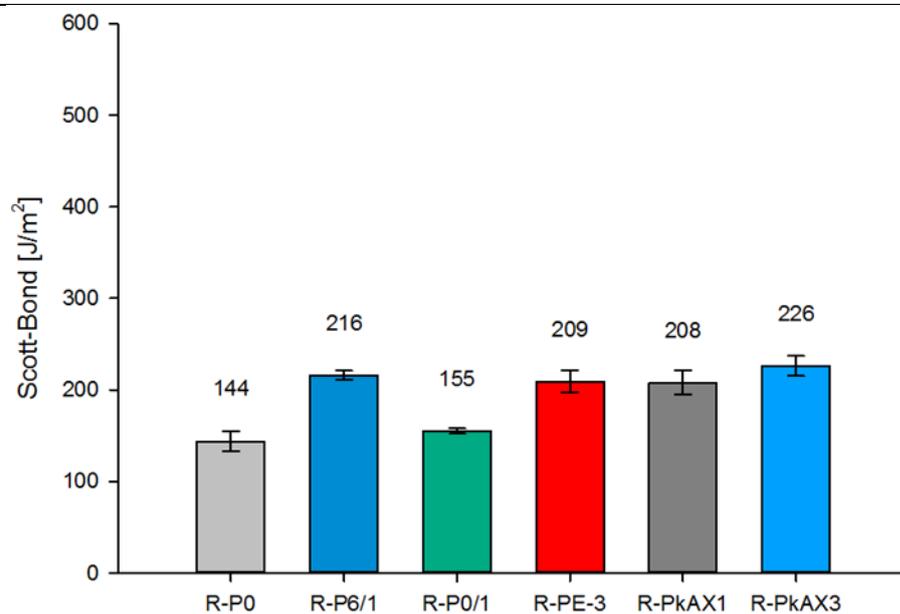


Abbildung 45: Wirkung unterschiedlicher Formulierungen auf den Scott-Bond-Wert recycelter Wellpappenpapiere (Messung von der PTS nach Tappi T569 pm-00)

Die Werte sind damit im Vergleich zu denen der Ursprungspapiere (Abb. 41) nach dem Recyclingprozess bei allen untersuchten Papieren geringer. R-P0 zeigt mit einem Scott-Bond-Wert von 144 J/m² den niedrigsten Wert aller Recycling-Papiere auf. Ein

nur unwesentlich höheres Ergebnis wurde für R-P0/1 ermittelt, bei dessen Ursprungspapier es sich um das mit reiner Xylanformulierung beleimte P0/1 handelt. Die mit reinen Stärkeformulierungen oder mit xylanhaltigen Stärkeformulierungen behandelten Papiere erreichen nach dem Recycling Scott-Bond-Werte von 208 bis 226 J/m². Ein deutlicher Einfluss des eingesetzten Xylans oder der verwendeten Xylan-Derivate lässt sich dabei nicht erkennen. Im Allgemeinen sind die ermittelten Scott-Bond-Werte der recycelten Papiere jedoch homogener als die für die Ursprungspapiere ermittelten Ergebnisse.

Die Festigkeiten der Recycling-Papiere, deren Ursprungspapier mit xylanhaltigen Stärkeformulierungen beleimt wurden (R-P6/1, R-PkAX1, R-PkAX3), erreichen Festigkeiten, die entweder auf dem gleichen oder auf einem höheren Niveau liegen als die Werte für R-P0 und R-PE-3. Für R-P0/1 wurden ähnliche Festigkeiten wie die des R-P0 ermittelt. Die ermittelte CSB-Abgabe des R-P0/1 übersteigt die Werte der anderen Recycling-Papiere jedoch deutlich. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es durch den Einsatz der hier untersuchten xylanhaltigen Stärkeformulierungen und Mischungen aus Xylan-Derivaten und Stärke zu keiner signifikanten Verbesserung der Festigkeitseigenschaften und einer Reduzierung der CSB-Abgabe der recycelten Papiere im Vergleich zum Einsatz einer reinen Stärkeformulierung kommt.

3.4 Weiterführende Untersuchungen an Xylan

In weiterführenden Untersuchungen sollte zum einen geklärt werden, ob sich die in den Weizenxylenen (WX) enthaltenen Amylase-Verunreinigungen entfernen lassen. Zum anderen wurde anhand von Carboxymethylcellulose (CMC) untersucht, ob sich die temperaturstabilisierende Wirkung der WX gegenüber Amylase auf Cellulase-Präparate übertragen lässt.

3.4.1 Protease-Behandlung von Weizenxylan

Bei dem von der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH verwendeten Verfahren zur Herstellung von Weizenxylan werden Stärkebestandteile durch die Zugabe von α -Amylase und Glucoamylase verzuckert, gleichzeitig wird dem Prozesswasser ein Protease-Präparat hinzugefügt, um eine Proteolyse der α -Amylase und Glucoamylase zu bewirken (Roick 2011). Wie in Kapitel 3.2.2 postuliert wurde, ist es denkbar, dass das für die Proteolyse verwendete Präparat durch die im Prozess herrschenden Bedingungen inaktiviert wurde oder dass die eingesetzte Menge für eine erfolgreiche Proteolyse nicht ausreichend ist. Um die mögliche Proteolyse und die Entfernung der im WX3 enthaltenen enzymatischen Verunreinigungen zu prüfen, wurden WX3-Lösungen mit verschiedenen Protease-Präparaten (Tab. 7) in unterschiedlichen Konzentrationen 24 Stunden inkubiert und anschließend einer Stärkeformulierung zugefügt und erneut inkubiert (Kapitel 2.2.12). Anhand der nach der Inkubation in den Mischungen enthaltenen Glucose sowie der reduzierenden Zucker sollte dabei auf die verbleibende Amylase-Aktivität geschlossen werden.

Erste Untersuchungen wurden mit der Alcalase® der Firma Novozymes A/S durchgeführt; die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 36 dargestellt. Laut Herstellerangaben wirkt dieses Präparat als Esterase; zusätzlich katalysiert die Alcalase® die stereoselektive Hydrolyse einiger Ester und hydrolysiert auch heterocyclische Aminester (Novozymes 2016). Bei der Alcalase® handelt es sich um eine der Proteasen, die von der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH eingesetzt wurden. Die Information, bei welchem WX-Präparat diese Protease eingesetzt wurde und welche anderen Proteasen von Jäckering verwendet wurden, stand jedoch nicht zur Verfügung.

Bei den Versuchen mit Alcalase wurde WX3 mit Enzymmengen von 72, 144, 288, 576 oder 1.152 μ L inkubiert und anschließend WS1-Formulierungen zugesetzt. Zusätzlich wurden eine WX3-WS1-Mischung und eine mit 228 μ L Alcalase versetzte WS1-Formulierung untersucht. Die für die Alcalase ermittelten Blindwerte der reduzierenden Zucker (nicht gezeigt) befinden sich bei allen untersuchten Konzentrationen unterhalb der Kalibrierung und haben daher einen zu vernachlässigen Einfluss auf die Bestim-

mung der in den Mischungen enthaltenen reduzierenden Zucker. Der Anteil der in den WX3-Alcalase-WS1-Mischungen enthaltenen reduzierenden Zucker steigt von 34,5% (72 µL) bis zu einem Alcalase-Einsatz von 288 µL auf 48,2% an. Eine weitere Steigerung der Alcalase-Zusätze bis auf 1.152 µL hat keinen zusätzlichen Effekt (Tab. 36). Der Glucose-Gehalt der WX3-Alcalase-WS1-Mischungen zeigt eine ähnliche Tendenz und steigt von 1,26% auf 2,63%. Bei einem Enzymzusatz von 576 µL wird hingegen nur ein Glucose-Anteil von 2,45% und bei einem Zusatz von 1.152 µL von 2,08% ermittelt. Für die WX3-WS1-Mischung wurde im Vergleich zu den Mischungen mit Alcalase nur ein Gehalt an reduzierenden Zuckern von 6,9% gemessen und WS1-Formulierung ohne Xylan-Zusatz, aber mit 288 µL Alcalase enthielten einen Anteil von 17,4% reduzierender Zucker. Damit unterscheidet sich der Anteil reduzierender Zucker dieser WX3-WS1-Mischung deutlich von dem Gehalt der in Kapitel 3.2.1 vorgestellten WX3-WS1-Formulierung mit 22,2%. Dieser Unterschied kann mit dem veränderten Versuchsablauf, bei dem das WX3 in gelöster Form zur WS1-Formulierung gegeben wurde, zusammenhängen.

Tabelle 36: Freisetzung von reduzierenden Zuckern und Glucose aus WS1 nach Inkubation mit reinen WX3- oder Alcalase®-Formulierungen oder mit Alcalase® inkubierter WX3-Formulierung.

| Formulierung | Einsatzmenge Enzym | Reduzierende Zucker° | Glucose* |
|----------------------------|-----------------------|----------------------|----------|
| | [µL] | [Gew. %] | [% abs.] |
| [WX3 + Alcalase®] + WS1 | 72 | 34,5 | 1,26 |
| | 144 | 44,1 | 1,81 |
| | 288 | 48,2 | 2,63 |
| | 576 | 46,3 | 2,45 |
| | 1152 | 47,9 | 2,08 |
| WX3 + WS1 | - | 6,9 | - |
| Alcalase® + WS1 | 288 | 17,4 | - |

° Ergebnisse als Glucose-Äquivalent berechnet (Kapitel 2.2.7)

* mittels Borat-AEC bestimmt (Kapitel 2.2.1)

Die hohen Gehalte an reduzierenden Zuckern sowie an Glucose der WX3-Alcalase-WS1-Mischungen (Tab. 36) zeigen, dass die Alcalase-Behandlung nicht zu einer Reinigung des Xylans führt. Der Abbau der Stärke wird im Gegenteil durch den Zusatz der Alcalase noch gesteigert. Was auch in Übereinstimmung mit der Zunahme der reduzierenden Zucker und der Glucose-Anteile mit steigendem Alcalase-Zusatz zu WX3 der inkubierten Stärke steht. Es ist daher naheliegend, dass es durch das von Jäckering

zur Proteolyse verwendete Alcalase-Präparat der Firma Novozymes A/S nicht zur Deaktivierung der α -Amylase und Glucoamylase kommt, sondern dass der Abbau der Stärkestrukturen durch dieses Präparat noch verstärkt wird.

Da sich die Alcalase nicht für die Erzeugung von enzymfreiem Weizenxytan eignet, wurden weitere Untersuchungen mit drei alternativen Protease-Produkten (Tab. 7) unternommen. Dazu wurde WX3 mit 300, 600 oder 1.200 nkat dieser Präparate inkubiert und im Anschluss daran einer WS1-Formulierung zugefügt. Die Blindwerte der reduzierenden Zucker (nicht gezeigt) der untersuchten Proteasen befinden sich wie bei der Alcalase® unterhalb der Kalibrierung und beeinflussen die Bestimmung der in den Mischungen enthaltenen reduzierenden Zucker nicht nennenswert. Tabelle 37 zeigt die nach Inkubation mit der Stärke enthaltenen reduzierenden Zucker sowie den Glucose-Gehalt.

Tabelle 37: Freisetzung von reduzierenden Zuckern und Glucose aus WS1 nach Inkubation mit WX3, das zuvor mit Protease Typ I, Pronase oder Pronase E behandelt wurde

| Formulierung | Einsatzmenge Enzym | Reduzierende Zucker ^o | Glucose* |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------|
| | [nkat] | [Gew.%] | [% abs.] |
| [WX3 + Protease Typ I] + WS1 | 300 | 35,6 | 0,98 |
| | 600 | 33,2 | 0,27 |
| | 1.200 | 34,5 | 1,07 |
| [WX3 + Pronase] + WS1 | 300 | 33,7 | 1,00 |
| | 600 | 33,7 | 0,65 |
| | 1.200 | 31,1 | 0,73 |
| [WX3 + Pronase E] + WS1 | 300 | 30,5 | 0,24 |
| | 600 | 27,8 | 0,11 |
| | 1.200 | 27,2 | 0,08 |

^o Ergebnisse als Glucose-Äquivalent berechnet (Kapitel 2.2.7)

* mittels Borat-AEC bestimmt (Kapitel 2.2.1)

Mischungen aus mit Protease Typ I (Sigma-Aldrich Co.) behandelten WX3-WS1-Formulierungen enthalten reduzierende Zucker in einem Bereich von 33,2% bis 35,6%. Der höchste Gehalt (35,6%) wurde hier nach Zugabe der niedrigsten Enzymmenge (300 nkat) ermittelt. Die Glucose-Gehalte der Mischungen mit 300 nkat und 1.200 nkat sind mit 0,98 und 1,07% annähernd gleich. Im Vergleich dazu ist der Glucose-Anteil von 0,27% der Formulierung mit 600 nkat deutlich geringer. Dass die Ergebnisse der Untersuchungen mit Protease Typ I, mit Ausnahme des Glucose-Gehaltes der Mi-

schung mit 600 nkat, kaum voneinander abweichen, spricht dafür, dass es durch den Einsatz der Protease Typ I nicht zu einer Proteolyse der enzymatischen Verunreinigungen kommt. Da es im Gegensatz zur Alcalase-Behandlung durch die Protease Typ I jedoch nicht zu einem Anstieg des Glucose-Gehaltes in Abhängigkeit des Enzym-Zusatzes kommt, ist es denkbar, dass es nicht zu einer zusätzlichen Abspaltung monomerer Glucose durch die Protease kommt.

WS1-Formulierungen die mit WX3 mit Pronase-Dosierungen von 300 oder 600 nkat inkubiert wurden, enthalten mit 33,7% den gleichen Anteil reduzierender Zucker. Für die Proben mit 1.200 nkat Pronase-Zusatz wurde ein Wert von 31,1% ermittelt. Der für die Mischungen bestimmte Glucose-Gehalt liegt zwischen 0,65 und 1,00%. Trotz des höchsten Enzymeinsatzes von 1.200 nkat Pronase wurde bei dieser Mischung ein Glucose-Gehalt von 0,73% ermittelt. Demnach kommt es bei hohem Pronase-Einsatz zu einem geringen Rückgang der enthaltenen reduzierenden Zucker und der Glucose; zudem sind die Ergebnisse etwas geringer als die für Mischungen mit Protease Typ I, bewegen sich jedoch allgemein in einem ähnlichen Rahmen. Daher kann angenommen werden, dass auch das Pronase-Präparat keine Wirkung auf die enzymatischen Verunreinigungen des WX3 hat. Dieses Präparat scheint hingegen wie Protease Typ I eine Amylase-Aktivität aufzuweisen. Die Anteile reduzierender Zucker der WS1-Formulierungen mit WX3 und Pronase E (Sigma-Aldrich Co.) bewegen sich bei diesen Mischungen in einem Rahmen von 27,2 bis 30,5%, wobei der geringste Wert bei einem Zusatz von 1.200 nkat gemessen wurde. Der Glucose-Gehalt sinkt von 0,24% (300 nkat) auf 0,08% (1.200 nkat). Die Ergebnisse zeigen, dass ein höherer Enzymeinsatz zu einem niedrigeren Gehalt reduzierender Zucker und Glucose führen kann. Die Tatsache, dass die Anteile reduzierender Zucker jedoch immer noch über denen der WX3-WS1-Formulierung ohne Protease-Zusatz liegen, spricht dagegen für einen Abbau der Stärke durch die im WX3 vorliegende α -Amylase und Glucoamylase und lässt zusätzlich einen Stärkeabbau durch die Pronase E vermuten.

Auf Grund der in den Tabelle 36 und 37 gezeigten Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass es durch keines der untersuchten Protease-Präparate zu einer effektiven Proteolyse der enzymatischen Verunreinigungen im WX3 kommt und sich dieser Verfahrensschritt nicht für eine Deaktivierung der eingesetzten α -Amylase und Glucoamylase eignet (Kapitel 3.2.2). Zur Denaturierung der enzymatischen Verunreinigungen wäre vielmehr der Einsatz eines weiteren Jet-Kochers nach der Verzuckerung der Rest-Stärke vorzuziehen.

3.4.2 Thermische Stabilität von Cellulase in Gegenwart von Weizenxylan

Die in Kapitel 3.2.2.1 diskutierten Ergebnisse zeigen, dass WX-Präparate der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH bis zu einem gewissen Grad Amylasen gegen thermische Denaturierung stabilisieren können. Um festzustellen, ob sich diese stabilisierende Wirkung auch auf andere Enzyme übertragen lässt, wurden⁶ an Carboxymethylcellulose (CMC) die Aktivitäten thermisch behandelter Mischungen aus WX2 und Cellulase-Präparaten untersucht.

Bei CMC können die drei reaktiven Hydroxylgruppen der β -(1 \rightarrow 4)-glycosidisch gebundenen Anhydroglucose-Einheiten nativer Cellulose mit Carboxymethyl-Gruppen verethert sein (Abb. 46) (Hon 1994, Mortimer und Müller 2003, Heinze und Koschella 2005, Klemm et al. 2005, Ambjörnsson et al. 2013, Lopez et al. 2015).

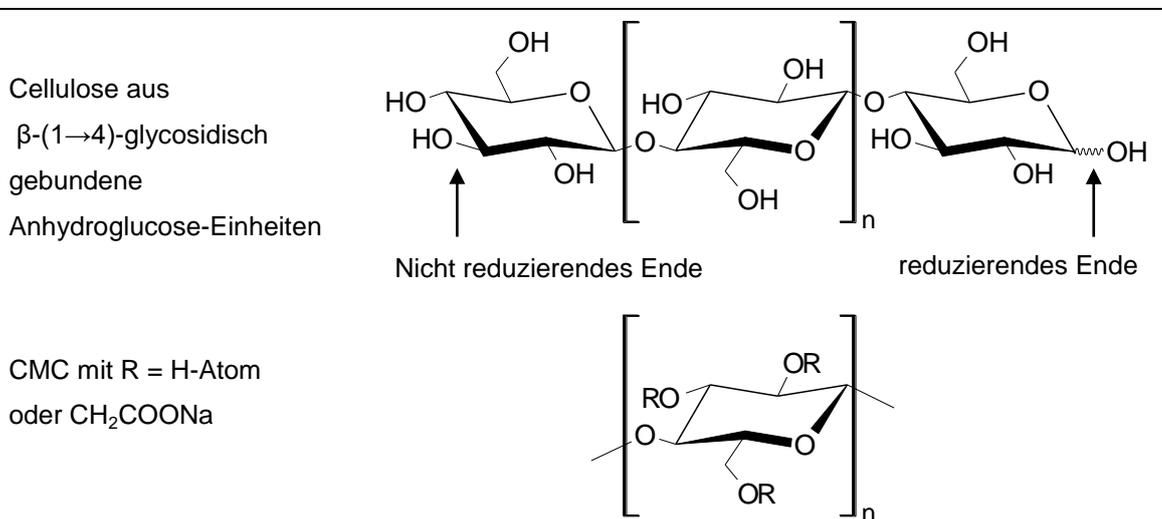


Abbildung 46: Schematische Darstellung eines Cellulose-Grundgerüsts und der Monomerstruktur einer Carboxymethylcellulose (CMC)

Die Aktivitätsuntersuchungen wurden mit zwei verschiedenen Cellulase-Präparaten (Endo-1,4- β -D-Glucanase) durchgeführt. Bei E-CELBA handelt es sich um ein aus *Bacillus amyloliquifaciens* und bei E-CELAN um ein aus *Aspergillus niger* gewonnenes Enzym. Mit beiden Enzymen wurden jeweils Lösungen ohne und Mischungen mit WX2 erzeugt, die 25 Minuten lang entweder auf 80, 90, 100, 110, 120 oder 130°C erhitzt wurden (Kapitel 2.2.11.2). Mit diesen thermisch behandelten Proben wurden anschließend CMC-Lösungen inkubiert und abschließend mittels SEC analysiert (Kapitel 2.2.6.3).

Abbildung 47 zeigt die Molmassenverteilungskurven von CMC-Lösungen nach Inkubation mit E-CELBA-WX2-Mischungen und E-CELBA-Lösungen. Die Verteilungen aller

⁶ im Rahmen der Seminararbeit von Joana Sommer (siehe Erläuterungen eigener Beiträge)

inkubierten CMC-Lösungen, deren E-CELBA-WX2-Zusatz mit Temperaturen von $\geq 110^\circ\text{C}$ behandelt wurden, zeigen einen ähnlichen Verlauf; dieser entspricht ungefähr dem Verlauf der Molmassenverteilungskurve der Referenz-Mischung aus unbehandeltem WX2 und CMC. Diese Kurven zeichnen sich durch einen Peak bei ca. 4.000 g/mol und einem zweiten bei ca. 80.000 g/mol aus.

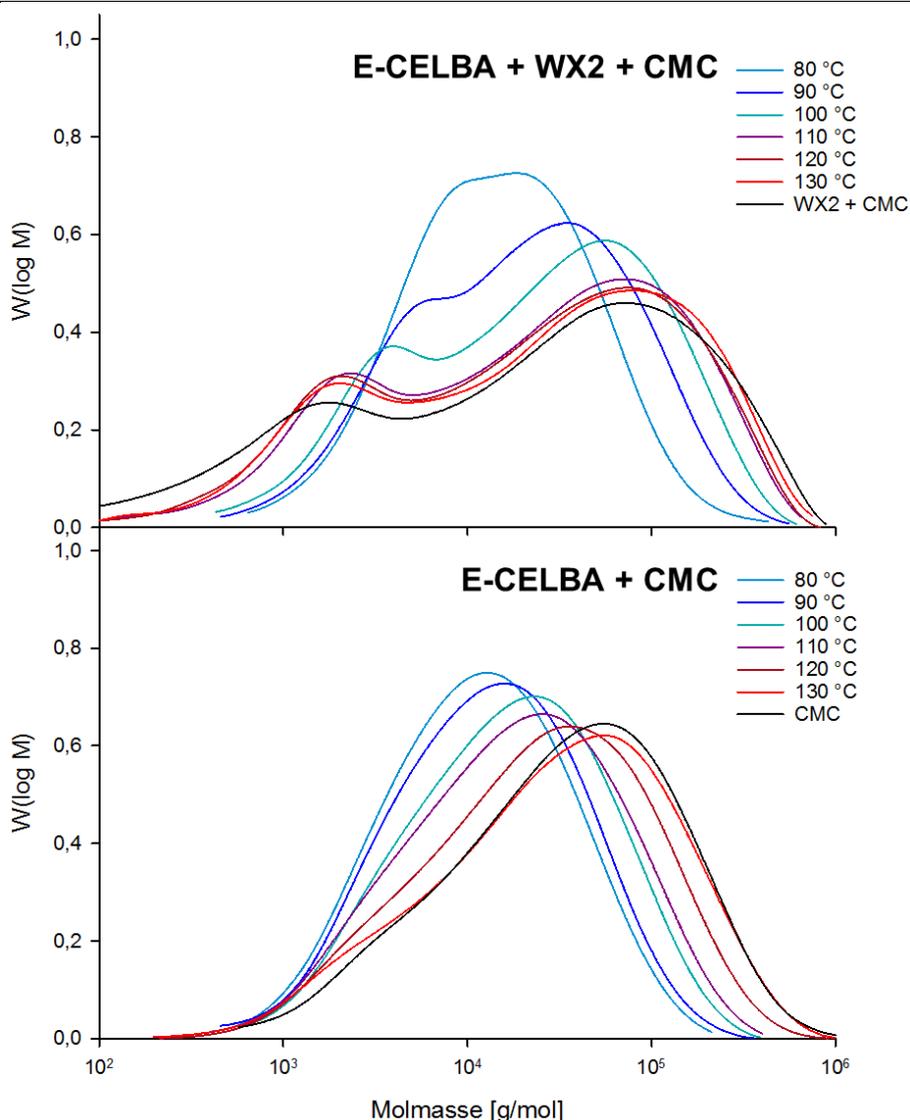


Abbildung 47: Untersuchung des Einflusses von Temperaturbehandlung auf die Aktivität von E-CELBA-WX2-Mischungen und reinen E-CELBA-Lösungen aufgrund Veränderungen der Molmassenverteilungen von mit den Lösungen inkubiertem CMC

Da bei den Mischungen ohne WX2-Zusatz der niedermolekulare Peak fehlt, ist es wahrscheinlich, dass dieser Peak durch das zugesetzte WX2 hervorgerufen wird. Bei Kurven von CMC-Lösungen, deren E-CELBA-WX2-Mischungen bei $< 110^\circ\text{C}$ behandelt wurden, wird der CMC-Peak mit sinkender Behandlungstemperatur breiter und wird in den niedermolekularen Bereich verschoben, was für die Aktivität des E-CELBA

spricht. Jedoch wird neben der CMC auch der Xylan-Peak bei 4.000 g/mol abgebaut, was eine Xylanase-Aktivität in E-CELBA belegt.

Der Temperatureinfluss auf die Aktivität des E-CELBA ist bei Enzym-Lösungen ohne Zusatz von Xylan eindeutig zu erkennen (Abb. 47). Die Molmassenverteilungskurven der mit reinen E-CELBA-Lösungen inkubierten CMC-Lösungen haben im Vergleich zu den Kurven der WX2 enthaltenden CMC-Inkubationen nur einen Peak. Dieser Peak verlagert sich mit steigender Vorbehandlungstemperatur von ca. 10.000 g/mol (80°C) auf ca. 100.000 g/mol (130°C) und entspricht damit fast dem Kurvenverlauf der Referenz-CMC-Lösung.

Die Gewichtsmittel der Molmassen (M_w) der CMC-Lösungen mit Zusatz von thermisch behandelten E-CELBA-WX2-Mischungen oder E-CELBA-Lösungen und die der Referenz-Proben sind in Tabelle 38 aufgeführt. Für die Referenz-Probe aus unbehandeltem WX2 und CMC wurde ein M_w von 80.000 g/mol bestimmt. Die ermittelten M_w aller CMC-Lösungen mit erhitzten E-CELBA-WX2-Mischungen sind geringer. Bei Mischungen mit einer Behandlungstemperatur von $< 110^\circ\text{C}$ bewegen sich die M_w in einem Bereich von 28.000 bis 56.000 g/mol. Für Mischungen mit einer Behandlung von $\geq 110^\circ\text{C}$ wurden Werte von 67.000 bis 76.000 g/mol bestimmt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die enzymatische Aktivität des E-CELBA mit zunehmender Behandlungstemperatur abnimmt.

Tabelle 38: Gewichtsmittel der Molmassen von CMC-Lösungen mit Zusatz von thermisch behandelten E-CELBA-WX2-Mischungen oder E-CELBA-Lösungen

| | E-CELBA + WX2 + CMC | | | | | | |
|-------------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | 80°C | 90°C | 100°C | 110°C | 120°C | 130°C | WX2+CMC |
| M_w [g/mol] | 28.000 | 33.000 | 56.000 | 67.000 | 69.000 | 76.000 | 80.000 |
| \bar{D} [M_w/M_n] | 3,6 | 5,5 | 7,9 | 18,0 | 20,0 | 22,0 | 4,4 |
| | E-CELBA + CMC | | | | | | |
| | 80°C | 90°C | 100°C | 110°C | 120°C | 130°C | CMC |
| M_w [g/mol] | 21.000 | 24.000 | 32.000 | 37.000 | 52.000 | 69.000 | 73.000 |
| \bar{D} [M_w/M_n] | 3,5 | 3,7 | 4,0 | 4,7 | 6,1 | 8,0 | 6,4 |

Das M_w der reinen CMC-Referenz beträgt 73.000 g/mol und ist damit geringer als das M_w der WX2-CMC-Referenz. Der Einfluss des WX2-Zusatzes lässt sich damit erklären, dass das für die SEC-Analyse verwendete Säulensystem (Kapitel 2.2.6.3) nicht für Messung von Xylan geeignet ist und Xylan in wässrigen Eluenten zur Agglomeration neigt (Saake et al. 2001). Für die mit thermisch behandeltem E-CELBA inkubierten

CMC-Lösungen wurden daher generell niedrigere M_w als für Mischungen mit WX2 bei gleicher Behandlungstemperatur (Tab. 38) ermittelt. Trotzdem sind die M_w der untersuchten CMC-Lösungen für die Vergleiche innerhalb dieses Kapitels relevant.

Die Molmassenverteilungskurven der CMC-Abbauversuche mit E-CELAN sind in Abbildung 48 dargestellt. Die Kurven von CMC-Lösungen mit Mischungen aus WX2 und E-CELAN zeigen, ähnlich wie bei dem oben diskutierten Präparat (Abb. 47), ebenfalls einen Xylan-Peak bei ca. 2.000 g/mol und einen CMC-Peak bei 75.000 g/mol.

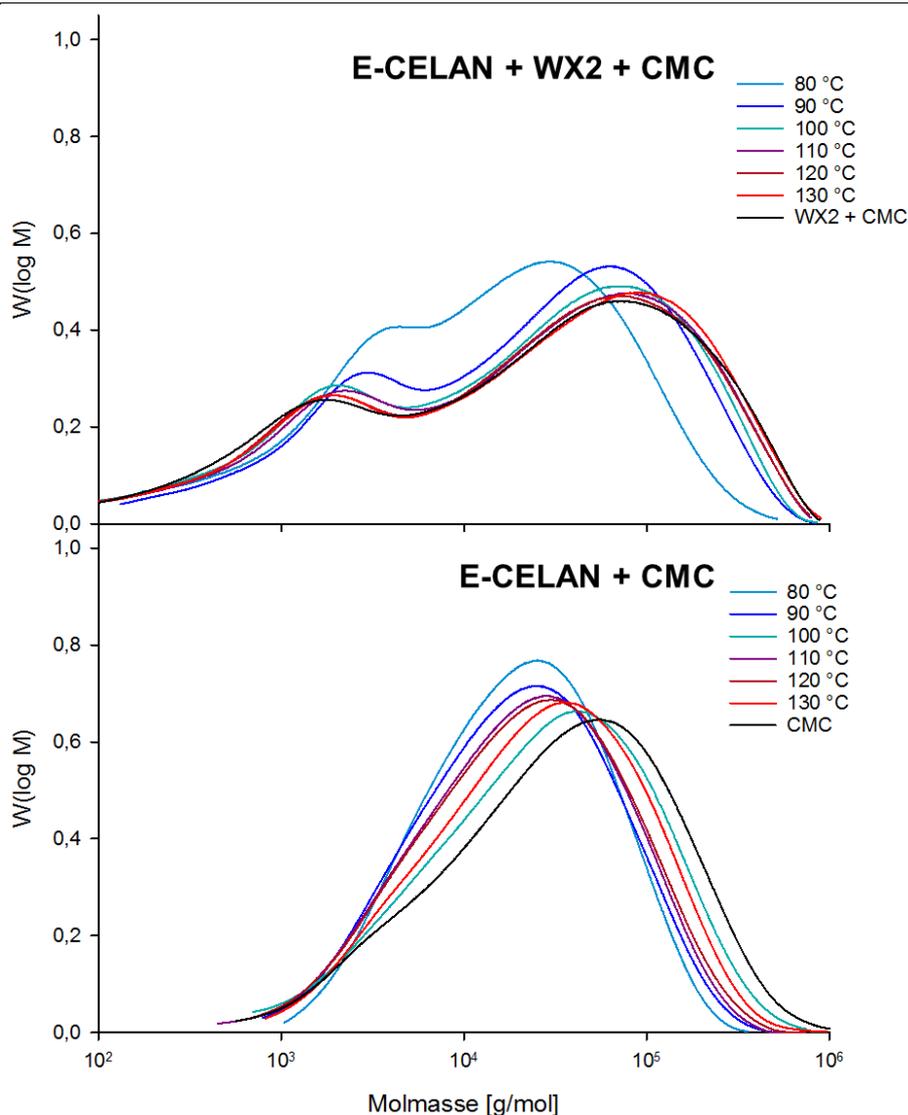


Abbildung 48: Wirkung von thermisch behandelten E-CELAN-WX2- und E-CELAN-Zusätzen auf die Molmassenverteilungen von CMC

Die Verteilungskurven der CMC-Lösungen mit bei $\geq 100^\circ\text{C}$ behandelten E-CELAN-WX2-Zusätzen zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die Referenz-Probe (WX2+CMC). Anders als bei dem Einsatz von E-CELBA, kommt es bei der hier verwendeten Cellulase jedoch auch bei niedrigen Vorbehandlungstemperaturen (80,

90°C) nur zu einem geringen Abbau des WX2. Das Präparat enthält demnach keine nennenswerte Xylanase-Aktivität.

Die Molmassenverteilungskurven der CMC-Lösungen mit E-CELAN-Lösungen ohne WX2 nähern sich, ähnlich wie bei der in Abbildung 47 untersuchten Cellulase mit steigender Vorbehandlungstemperatur, dem Verlauf der Referenz-Probe (CMC) an. Die Peaks bewegen sich mit ihren Scheitelpunkten dabei in einem Bereich zwischen 25.000 bis 56.000 g/mol. Die Verteilungskurve der CMC-Lösung mit bei 100°C behandeltem E-CELAN entspricht jedoch fast dem Verlauf der Lösung mit dem bei 130°C behandelten Zusatz. Dieser Versuch muss daher als fehlerbehaftet betrachtet werden, konnte aber aufgrund eines Laborumzuges nicht zeitnah wiederholt werden.

Auch bei den in Tabelle 39 gezeigten Gewichtsmitteln der Molmassen wurden für CMC-Lösungen mit bei 100°C behandeltem E-CELAN-Zusätzen, unabhängig davon, ob WX2 enthalten war, Werte ermittelt, die nicht ins Versuchsschema passen. Daher kann, wie bereits diskutiert, an dieser Stelle ein methodischer Fehler bei der Versuchsdurchführung nicht ausgeschlossen werden. Mit Ausnahme von diesen Ergebnissen steigt das M_w der untersuchten CMC-Lösungen mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur der E-CELAN-WX2-Mischungen oder der reinen E-CELAN-Lösungen. Die M_w der WX2 enthaltenden Mischungen sind dabei meistens höher als die der Lösungen ohne WX2.

Tabelle 39: Gewichtsmittel der Molmassen von CMC mit Zugabe von thermisch behandelten E-CELAN-WX2-Mischungen oder E-CELAN-Lösungen

| | E-CELAN + WX2 + CMC | | | | | | |
|--|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | 80°C | 90°C | 100°C | 110°C | 120°C | 130°C | WX2+CMC |
| M_w [g/mol] | 36.000 | 63.000 | 80.000 | 75.000 | 74.000 | 81.000 | 80.000 |
| \bar{D} [M_w/M_n] | 9,1 | 7,0 | 2,9 | 4,3 | 4,9 | 4,0 | 4,4 |
| | E-CELAN + CMC | | | | | | |
| | 80°C | 90°C | 100°C | 110°C | 120°C | 130°C | CMC |
| M_w [g/mol] | 37.000 | 32.000 | 58.000 | 40.000 | 43.000 | 51.000 | 73.000 |
| \bar{D} [M_w/M_n] | 3,9 | 3,5 | 5,5 | 4,5 | 4,4 | 4,7 | 6,4 |

Aufgrund der Ergebnisse muss davon ausgegangen werden, dass die Enzyme durch die Temperatureinwirkung denaturiert werden und der Einsatz von WX2 weder bei bakterieller noch bei pilzlicher Cellulase zu einer thermischen Stabilisierung führt. Dass für die CMC-Lösung mit Mischung aus E-CELBA (Tab. 38) oder E-CELAN (Tab. 39) und WX2 bei einer Vorbehandlungstemperatur von 110°C fast doppelt so hohe Werte wie

für die CMC-Lösung mit der ebenso behandelten reinen Cellulase-Lösung ermittelt wurden, spricht dafür, dass es durch das eingesetzte WX2 zu einem stärkeren Aktivitätsverlust der Cellulase-Präparate kommt.

Dieser Effekt kann durch die Adsorption des WX2 auf die Oberfläche der CMC hervorgerufen werden, wie sie zum Beispiel von Kabel et al. (2007) und Köhnke et al. (2011) mit Versuchen an Xylanen unterschiedlichen Ursprungs und deren Interaktion mit mikrokristalliner und bakterieller Cellulose nachgewiesen wurde. Möglich wäre zudem eine Blockade des aktiven Zentrums der Enzyme durch das WX2. Hier zeigen Untersuchungen mit Haferspelzenxylanen, dass Xylan den Abbau von Lignocellulose durch Enzym-Präparate aus *Trichoderma*-Arten hemmt (Zhang et al. 2012). Xylan agiert dabei als kompetitiver Inhibitor, was bedeutet, dass das Xylan mit dem freien Enzym reagiert und dabei in Konkurrenz mit der abzubauenen CMC steht (Belitz et al. 2008, Zhang und Viikari 2012).

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte Arabinoxylane, Xylan-Derivate und xylanhaltige Stärkeformulierungen charakterisiert. Der Fokus lag unter anderem in der Aufklärung struktureller Merkmale und Wechselwirkungen zwischen Xylan und Stärke in Formulierungen und die Eignung dieser Formulierungen für den Oberflächenauftrag auf Wellpappenrohpa-piere.

Entgegen der Annahme, dass die Zugabe von Arabinoxylan eine Senkung der Viskosität von Stärkeformulierungen bewirkt, zeigte sich, dass dieser Effekt nicht generell für Arabinoxylane gültig ist. Das untersuchte Haferspelzenxylan (HX) und zwei der sechs verwendeten Weizenxylane (WX) riefen diesen Effekt nicht hervor (Kapitel 3.1.1.7). Das unterschiedliche Verhalten der WX-Präparate war insofern unerwartet, da diese alle aus dem Herstellungsprozess der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH stammen. Da die WX-Xylane erhebliche Verunreinigungen mit Arabinogalactan enthielten, wurde diese Komponente isoliert. Die Wirkung der isolierten Arabinogalactane auf die Viskosität von Stärkeformulierungen entsprach der Wirkung ihrer Ursprungsxylane (Kapitel 3.1.2.6). Nach einer Derivatisierung der Arabinoxylane konnte hingegen bei keinem der 2-Hydroxypropyltrimethylammonium-Xylane (HPMAX) eine viskositätssenkende Wirkung auf Stärkeformulierungen festgestellt werden (Kapitel 3.1.3).

Durch die Charakterisierung der Arabinoxylane, Arabinogalactane und Xylan-Derivate konnte ein Zusammenhang des viskositätssenkenden Effekts mit strukturellen Merkmalen wie Molmasse und Substituenten (Arabinose, Ferulasäure) ausgeschlossen werden. Jedoch zeigte sich, dass die WX mit 7,5 bis 15,9%, im Vergleich zum HX mit 1,9%, einen sehr hohen Anteil an Protein-Verunreinigungen enthalten. Auch die aus den WX isolierten Arabinogalactane enthalten mit 5,1 bis 10,8% einen hohen Protein-Gehalt.

Bei SEC-Untersuchungen von xylanhaltigen Stärkeformulierungen (Kapitel 3.2.1) wurde nachgewiesen, dass die Zugabe von allen WX-Präparaten nach längerer Inkubationszeit einen molekularen Abbau der Stärke bewirkt. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass es sich bei den in den WX enthaltenen Protein-Verunreinigungen um Enzyme handelt und es durch den enzymatischen Abbau der Stärkemoleküle zu den beobachteten Viskositätssenkungen der Formulierungen kommt. Dieser molekulare Abbau trat dabei unabhängig von einer thermischen Behandlung der Mischungen bei 100°C auf und unterschied sich im Wesentlichen durch seine Intensität. Der unterschiedlich starke Stärkeabbau weist daraufhin, dass sich WX-Präparaten mit viskositätsreduzierendem Effekt von Präparaten ohne diese Wirkung durch den Grad der en-

zymatischen Verunreinigung unterscheiden. Versuche zur thermischen Stabilität der Enzym-Verunreinigungen zeigten, dass es selbst nach einem Autoklavieren der Präparate bei 120°C durch manche WX noch zu einem molekularen Abbau von Stärke kommen kann, was eine Stabilisierung der Enzyme gegenüber einer thermischen Denaturierung durch WX bedeutet. Durch Inkubation von Stärkeformulierungen mit thermisch behandelten Amylase-Lösungen, mit und ohne den Zusatz eines WX ohne viskositäts-senkende Eigenschaften, konnte eine erhöhte thermische Stabilität von Amylase in Gegenwart von WX bewiesen werden (Kapitel 3.2.2.1).

Als Ursprung der Enzym-Verunreinigungen in den WX-Präparaten konnte der Einsatz von α -Amylase und Glucoamylase zur Verzuckerung restlicher Stärkebestandteile während des Herstellungsprozesses ermittelt werden (Kapitel 3.2.2). Durch den Einsatz eines Protease-Präparates sollte im gleichen Schritt eine Proteolyse der α -Amylase und Glucoamylase bewirkt werden, auf eine abschließende thermische Behandlung bei Temperaturen von über 80°C in einer Koch-Stufe wurde jedoch verzichtet (Roick 2009, 2011). Durch die temperaturstabilisierende Wirkung der WX auf die untersuchte Amylase ist es wahrscheinlich, dass die Enzym-Aktivität bei den vorherrschenden Temperaturen von 80°C nicht vermindert wird. Wahrscheinlicher ist es, dass es durch die Bedingungen im Prozessstrom zu einer Inaktivierung der eingesetzten Protease kommt und die Proteolyse der α -Amylase und Glucoamylase nicht stattfindet. Weiterführende Proteolyse-Versuche an WX-Präparaten zeigten zudem, dass der Zusatz bestimmter Proteasen einen zusätzlichen Effekt auf den Abbau der Stärkemoleküle hat (Kapitel 3.4.1). Die unterschiedliche Wirkung der WX auf die Viskosität von Stärkeformulierungen lässt sich daher mit einer Kombination aus Art und Menge der Amylase sowie der unzureichenden Denaturierung der verwendeten Enzyme erklären. Um einer Belastung der WX-Präparate mit aktiven Enzymen entgegenzuwirken, sollte daher eine Anpassung des Herstellungsverfahrens mit einer zusätzlichen Jet-Kocher-Stufe nach der Enzym-Inkubation vorgenommen werden.

Die Wirkungen der Arabinogalactane auf die Viskosität von Stärkeformulierungen können damit ebenfalls auf die thermische Stabilität der Enzyme zurückgeführt werden, da es während der Isolierung nie zu einer Temperatureinwirkung von deutlich > 100°C gekommen ist. Der Verlust der viskositätssenkenden Eigenschaften nach der Derivatisierung der WX steht im Zusammenhang mit den dabei verwendeten Verfahrensbedingungen, die zu einer Denaturierung der Enzyme geführt haben.

Bei den Xylan-Derivaten erwiesen sich der hohe Protein-Anteil und der damit einhergehende hohe Stickstoffgehalt der Arabinoxylane als Herausforderung bei der Bestimmung des DS der HPMAX. Ein durch die Derivatisierung eintretender Reinigungs-

Effekt führte dazu, dass eine Berechnung des DS, beruhend auf den Stickstoff-Gehalten nach Schwikal et al. (2006), nicht möglich war. Daher wurde eine alternative Berechnungsmethode des DS, ohne die Einbeziehung der Kohlenstoff- und Stickstoff-Anteile der HPMAX und des Stickstoff-Gehaltes des Ausgangsxylans, entwickelt. Diese Methode beruht auf der spezifischen Ladungsdichte im neutralen Bereich in Kombination mit der Berechnung der Baustein-Gewichte der Xylan-Derivate (Kapitel 2.2.8.6).

Bei der Herstellung von xylanhaltigen Stärkeformulierungen für die Oberflächenleimung der Wellpappenrohapiere kam es durch thermo-oxidative Jet-Kochung bei 135°C zur Denaturierung der Amylase-Verunreinigungen und daher zum Verlust der viskositäts-senkenden Wirkung des Xylan-Präparates. Um die Viskosität der Stärkeformulierungen für die Oberflächenleimung zu senken, wurde daher ein enzymatisches Jet-Koch-Verfahren bei Temperaturen von 80 und 135°C verwendet (Kapitel 3.2.3.2). Bei reinen Stärkeformulierungen und Formulierungen mit HPMAX war zur Viskositätssenkung eine zusätzliche Inkubation mit einem Amylase-Präparat notwendig. Eine Leimung mit xylanhaltigen Stärkeformulierungen führte im Vergleich zu einer Verwendung von reiner Stärkeformulierung jedoch nicht zu einer Verbesserung der Festigkeitseigenschaften oder des Recyclingverhaltens der Wellpappenrohapiere (Kapitel 3.3). Zudem war es nicht möglich, durch den Einsatz der Xylan-Derivate eine signifikante Verbesserung der Festigkeitseigenschaften oder eine Reduzierung der CSB-Abgabe während des Recyclings zu bewirken (Kapitel 3.3.2).

Anhand von weiterführenden Untersuchungen wurde betrachtet, ob sich die temperaturstabilisierende Wirkung der WX auf Amylase auch auf andere Enzyme übertragen lässt. An pilzlichen und bakteriellen Cellulase-Präparaten wurden daher Versuche zur Temperaturstabilität durch WX durchgeführt und die Enzymaktivität an CMC getestet. Hier zeigte sich keine stabilisierende Wirkung des WX gegenüber den untersuchten Präparaten. Bei den Versuchen konnte jedoch eine verringerte Wirksamkeit der Enzyme durch die Gegenwart der WX nachgewiesen werden (Kapitel 3.4.2). Dennoch handelt es sich bei der temperaturstabilisierenden Wirkung der WX um einen vielversprechenden Effekt für den verfahrenstechnischen Einsatz von Enzymen bei hohen Temperaturen, der weiterer Betrachtung bedarf.

Literaturverzeichnis

- Aarum, I., H. Devle, D. Ekeberg, S. J. Horn und Y. Stenstrøm (2018). Characterization of Pseudo-Lignin from Steam Exploded Birch. *ACS Omega* 3(5): 4924-4931
- AbwV (2018). Abwasserverordnung AbwV - Anhang 28 Herstellung von Papier, Karton oder Pappe. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, Änderung von 22. August 20018 (BGBl. I S. 1327): 49
- Ai, Y. und J.-I. Jane (2018). Chapter 3 - Understanding Starch Structure and Functionality. *Starch in Food (Second Edition)*. M. Sjöo und L. Nilsson, Woodhead Publishing: 151-178
- Alexandrov, W. G. und O. G. Alexandrova (1935). Über den anatomischen Bau des Endosperms im Weizenkorn. *Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung* 130(1): 21-38
- Ambjörnsson, H. A., K. Schenzel und U. Germgård (2013). Carboxymethyl Cellulose Produced at Different Mercerization Conditions and Characterized by NIR FT Raman Spectroscopy in Combination with Multivariate Analytical Methods. *BioResources* 8(2): 1918-1932
- Andersson, A. A. M., L. Dimberg, P. Åman und R. Landberg (2014). Recent findings on certain bioactive components in whole grain wheat and rye. *Journal of Cereal Science* 59(3): 294-311
- Antoine, C., S. Peyron, F. Mabilie, C. Lapiere, B. Bouchet, J. Abecassis und X. Rouau (2003). Individual Contribution of Grain Outer Layers and Their Cell Wall Structure to the Mechanical Properties of Wheat Bran. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(7): 2026-2033
- Badenhuizen, N. P. (1938). Das Stärkekorn als chemisch einheitliches Gebilde. *Recueil des travaux botaniques néerlandais* 35(1): 559-679
- Bagdi, A., S. Tömösközi und L. Nyström (2017). Structural and functional characterization of oxidized feruloylated arabinoxylan from wheat. *Food Hydrocolloids* 63: 219-225
- Banks, W. und C. T. Greenwood (1966). The fine structure of amylose: The action of pullulanase as evidence of branching. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 117(3): 674-675
- Barron, C., A. Surget und X. Rouau (2007). Relative amounts of tissues in mature wheat (*Triticum aestivum* L.) grain and their carbohydrate and phenolic acid composition. *Journal of Cereal Science* 45(1): 88-96
- Baumann, W. und B. Herberg-Liedtke (1994). *Papierchemikalien: Daten und Fakten zum Umweltschutz*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH: 1900
- Belitz, H.-D., W. Grosch und P. Schieberle (2008). *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH: 1118
- Biermann, C. J. (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking*. Elsevier Science, 2: 754

- Biliaderis, C. G., M. S. Izydorczyk und O. Rattan (1995). Effect of arabinoxylans on bread-making quality of wheat flours. *Food Chemistry* 53(2): 165-171
- Blehschmidt, J. (2013). Taschenbuch der Papiertechnik. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG: 650
- Böckenhoff, K. und W. Fischer (2001). Determination of electrokinetic charge with a particle-charge detector, and its relationship to the total charge. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 371(5): 670-674
- Bogacheva, T. Y., Y. L. Wang und C. L. Hedley (2001). The effect of water content on the ordered/disordered structures in starches. *Biopolymers* 58(3): 247-259
- Bonnin, E., L. Saulnier, J. Vigouroux, G. Dervilly und J. F. Thibault (1999). Potentialities of endogenous peroxidases and feruloyl esterases in wheat for modifications of arabinoxylans. 2nd European Symposium on Enzymes in Grain Processing. T. Simoinen und M. Tenkanen. Helsinki, Finland, Technical Research Centre of Finland (VTT): 81 - 89
- Bratskaya, S., S. Schwarz, G. Petzold, T. Liebert und T. Heinze (2006). Cationic Starches of High Degree of Functionalization: 12. Modification of Cellulose Fibers toward High Filler Technology in Papermaking. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(22): 7374-7379
- Brenner, T., B. Kiessler, S. Radosta und T. Arndt (2016). Processing surface sizing starch using oxidation, enzymatic hydrolysis and ultrasonic treatment methods—Preparation and application. *Carbohydrate Polymers* 138: 273-279
- Bresinsky, A., C. Körner, J. W. Kadereit, G. Neuhaus und U. Sonnewald (2008). *Strasburger - Lehrbuch der Botanik*. Berlin Heidelberg, Springer Spektrum 36: 1173
- Buchanan, C. M., N. L. Buchanan, J. S. Debenham, P. Gatenholm, M. Jacobsson, M. C. Shelton, T. L. Watterson und M. D. Wood (2003). Preparation and characterization of arabinoxylan esters and arabinoxylan ester/cellulose ester polymer blends. *Carbohydrate Polymers* 52(4): 345-357
- Buksa, K., W. Praznik, R. Loeppert und A. Nowotna (2016). Characterization of water and alkali extractable arabinoxylan from wheat and rye under standardized conditions. *Journal of Food Science and Technology* 53(3): 1389-1398
- Buléon, A., P. Colonna, V. Planchot und S. Ball (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules* 23(2): 85-112
- Bunzel, M., J. Ralph, J. M. Marita, R. D. Hatfield und H. Steinhart (2001). Diferulates as structural components in soluble and insoluble cereal dietary fibre. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 81(7): 653-660
- Burchard, W., F. M. Horn und A. Ebringerova (1996). Hemicellulosen: ein nicht genutztes Polymerpotential der Natur. *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie*. H. Eierdanz. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH.: 315-318
- Chen, P., L. Yu, G. P. Simon, X. Liu, K. Dean und L. Chen (2011). Internal structures and phase-transitions of starch granules during gelatinization. *Carbohydrate Polymers* 83(4): 1975-1983

- Christen, P., R. Jaussi und R. Benoit (2015). *Biochemie und Molekularbiologie: Eine Einführung in 40 Lerneinheiten*. Berlin Heidelberg, Springer Spektrum: 562
- Cleemput, G., M. van Oort, M. Helsing, M. E. F. Bergmans, H. Gruppen, P. J. Grobet und J. A. Delcour (1995). Variation in the degree of D-Xylose substitution in arabinoxylans extracted from a European wheat flour. *Journal of Cereal Science* 22(1): 73-84
- Copeland, L., J. Blazek, H. Salman und M. C. Tang (2009). Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids* 23(6): 1527-1534
- Cornell, H. J., A. W. Hoveling, A. Chryss und M. Rogers (1994). Particle Size Distribution in Wheat Starch and Its Importance in Processing. *Starch/Stärke* 46(6): 203-207
- Côté, W. A. (1967). *Wood Ultrastructure: An Atlas of Electron Micrographs*. University of Washington Press: 64
- Courtin, C. M. und J. A. Delcour (2002). Arabinoxylans and Endoxylanases in Wheat Flour Bread-making. *Journal of Cereal Science* 35(3): 225-243
- Debet, M. R. und M. J. Gidley (2006). Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids. *Carbohydrate Polymers* 64(3): 452-465
- Dervilly-Pinel, G., L. Rimsten, L. Saulnier, R. Andersson und P. Åman (2001). Water-extractable Arabinoxylan from Pearled Flours of Wheat, Barley, Rye and Triticale. Evidence for the Presence of Ferulic Acid Dimers and their Involvement in Gel Formation. *Journal of Cereal Science* 34(2): 207-214
- Dervilly, G., L. Saulnier, P. Roger und J.-F. Thibault (2000). Isolation of Homogeneous Fractions from Wheat Water-Soluble Arabinoxylans. Influence of the Structure on Their Macromolecular Characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(2): 270-278
- Deuschle, A. L. (2015). *Charakterisierung und Anwendung von kationischen Arabinoxylanen*, Dissertation, Universität Hamburg: 167
- Deuschle, A. L., K. Römhild, F. Meister, R. Janzon, C. Riegert und B. Saake (2014). Effects of cationic xylan from annual plants on the mechanical properties of paper. *Carbohydrate Polymers* 102: 627-635
- DIN 54518:2004-03. Prüfung von Papier und Pappe - Streifenstauchwiderstand. (2004) Berlin, Beuth Verlag GmbH
- DIN EN ISO 536:2012-11 Papier und Pappe - Bestimmung der flächenbezogenen Masse (2012) Berlin, Beuth Verlag GmbH
- DIN EN ISO 2758:2014-12. Papier - Bestimmung der Berstfestigkeit. (2014) Berlin, Beuth Verlag GmbH
- Donovan, J. W. (1979). Phase Transitions of the Starch–Water System. *Biopolymers* 18(2): 263-275
- Ebringerová, A. (2006). Structural diversity and application potential of hemicelluloses. *Macromolecular Symposia* 232: 1-12

- Ebringerová, A. und T. Heinze (2000). Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties, 1. Naturally occurring xylooligosaccharides structures, isolation procedures and properties. *Macromolecular Rapid Communications* 21(9): 542-556
- Ebringerová, A. und Z. Hromadkova (1999). Xylans of industrial and biomedical importance. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*. S. E. Harding. 16: 325-346
- Ebringerová, A., Z. Hromadkova und T. Heinze (2005). Hemicellulose. *Polysaccharides 1: Structure, Characterization and Use*. T. Heinze, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 186: 1-67
- Ek, M., G. Gellerstedt und G. Henriksson (2009a). 1 Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology. Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 1: 308
- Ek, M., G. Gellerstedt und G. Henriksson (2009b). 2 Pulp and Paper Chemistry and Technology: Pulping Chemistry and Technology. Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2: 471
- Ek, M., G. Gellerstedt und G. Henriksson (2009c). 3 Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper Chemistry and Technology. Berlin Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 3: 396
- Ek, M., G. Gellerstedt und G. Henriksson (2009d). 4 Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper Products Physics and Technology. Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 4: 342
- Eliasson, A.-C., T. L.-G. Carlson, K. Larsson und Y. Mieziš (1981). Some Effects of Starch Lipids on the Thermal and Rheological Properties of Wheat Starch. *Starch/Stärke* 33(4): 130-134
- Esan, M., T. M. Brümmer und F. Meuser (1996). Chemische und verfahrenstechnische Gesichtspunkte zur Herstellung von kationischer Kartoffelstärke durch Kochextrusion. *Starch - Stärke* 48(4): 131-136
- Eurostat (2016). Pflanzliche Erzeugnisse (apro). Statistik der pflanzlichen Erzeugung (ab 2000) Retrieved 10.10.2017, from <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>
- Everett, D. H. (1992). *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH: 248
- Fang, J. M., R. C. Sun, D. Salisbury, P. Fowler und J. Tomkinson (1999). Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions. *Polymer Degradation and Stability* 66(3): 423-432
- Farhat, W., R. Venditti, A. Quick, M. Taha, N. Mignard, F. Becquart und A. Ayoub (2017). Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. *Industrial Crops and Products* 107: 370-377
- Fellers, C., S. Östlund und P. Mäkelä (2012). Evaluation of the Scott bond test method. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 27(2): 231-236

- Fengel, D. (1983). Isolation Characterization and Structure of Polyoses. Papier 37(12): 567-573
- Fengel, D. und G. Wegener (1983). Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter: 626
- Fincher, G. B. und B. A. Stone (1986). Cell walls and their components in cereal grain technology. Advances in cereal science and technology (USA): 207-295
- Fink, H. P., H. Ebeling und W. Vorweg (2009). Technologien der Cellulose- und Stärkeverarbeitung. Chemie Ingenieur Technik 81(11): 1757-1766
- Fredriksson, H., J. Silverio, R. Andersson, A.-C. Eliasson und P. Åman (1997). The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. Carbohydrate Polymers 35(3): 119-134
- French, D. (1972). Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules. Starch Science 19(1): 8-25
- French, D. (1973). Chemical and physical properties of starch. Journal of animal science 37(4): 1048-1061
- French, D. (1984). Organization of Starch Granules Starch: Chemistry and Technology (Second Edition). J. N. Bemiller und E. F. Paschall. San Diego, Academic Press: 183-247
- Girhammar, U. und B. M. Nair (1992). Certain physical properties of water soluble non-starch polysaccharides from wheat, rye, triticale, barley and oats. Food Hydrocolloids 6(4): 329-343
- Glittenberg, D. (2012). Starch-Based Biopolymers in Paper, Corrugating, and Other Industrial Applications. Polymer Science: A Comprehensive Reference - Polymers for a Sustainable Environment and Green Energy. K. Matyjaszewski und M. Möller. Amsterdam, Elsevier: 165 - 193
- Göllner, E. M., W. Blaschek und B. Classen (2010). Structural Investigations on Arabinogalactan-Protein from Wheat, Isolated with Yariv Reagent. Journal of agricultural and food chemistry 58(6): 3621-3626
- Göllner, E. M., H. Ichinose, S. Kaneko, W. Blaschek und B. Classen (2011). An arabinogalactan-protein from whole grain of *Avena sativa* L. belongs to the wattle-blossom type of arabinogalactan-proteins. Journal of Cereal Science 53(2): 244-249
- Gruppen, H., R. J. Hamer und A. G. J. Voragen (1991). Barium hydroxide as a tool to extract pure arabinoxylans from water-insoluble cell wall material of wheat flour. Journal of Cereal Science 13(3): 275-290
- Gruppen, H., R. J. Hamer und A. G. J. Voragen (1992a). Water-unextractable cell wall material from wheat flour. 1. Extraction of polymers with alkali. Journal of Cereal Science 16(1): 41-51
- Gruppen, H., R. J. Hamer und A. G. J. Voragen (1992b). Water-unextractable cell wall material from wheat flour. 2. Fractionation of alkali-extracted polymers and comparison with water-extractable arabinoxylans. Journal of Cereal Science 16(1): 53-67

- Gudmundsson, M., A.-C. Eliasson, S. Bengtsson und P. Aman (1991). The Effects of Water Soluble Arabinoxylan on Gelatinization and Retrogradation of Starch. *Starch/Stärke* 43(1): 5-10
- Hansen, N. M. L. und D. Plackett (2008). Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. *Biomacromolecules* 9(6): 1493-1505
- Hatfield, R. D., J. Ralph und J. H. Grabber (1999). Cell wall cross-linking by ferulates and diferulates in grasses. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79(3): 403-407
- Heinze, T. und A. Koschella (2005). Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch – A Review. *Macromolecular Symposia* 223(1): 13-39
- Heinze, T., A. Koschella und A. Ebringerova (2004a). Chemical functionalization of xylan: A short review. *Hemicelluloses: Science and Technology*. P. Gatenholm und M. Tenhanen. Washington, Amer Chemical Soc. 864: 312-325
- Heinze, T., T. Liebert, U. Heinze und K. Schwikal (2004b). Starch derivatives of high degree of functionalization 9: carboxymethyl starches. *Cellulose* 11(2): 239-245
- Hermansson, A.-M. und K. Svegmarm (1996). Developments in the understanding of starch functionality. *Trends in Food Science & Technology* 7(11): 345-353
- Hettrich, K., S. Fischer, N. Schröder, J. Engelhardt, U. Drechsler und F. Loth (2006). Derivatization and Characterization of Xylan from Oat Spelts. *Macromolecular Symposia* 232(1): 37-48
- Hillis, W. E. (1987). *Heartwood and Tree Exudates*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH: 279
- Hizukuri, S. (1986). Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research* 147(2): 342-347
- Holik, H. (2006). *Handbook of paper and board*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 505
- Hon, D. N.-S. (1994). Cellulose: a random walk along its historical path. *Cellulose* 1(1): 1-25
- Hostettler, F., E. Borel und H. Deuel (1951). Über die Reduktion der 3,5-Dinitrosalicylsäure durch Zucker. *Helvetica Chimica Acta* 34(6): 2132-2139
- Iiyama, K., T. B. T. Lam und B. A. Stone (1990). Phenolic acid bridges between polysaccharides and lignin in wheat internodes. *Phytochemistry* 29(3): 733-737
- Imberty, A., H. Chanzy, S. Pérez, A. Buléon und V. Tran (1987). Three-dimensional structure analysis of the crystalline moiety of A-starch. *Food Hydrocolloids* 1(5): 455-459
- Ishii, T. (1997). Structure and functions of feruloylated polysaccharides. *Plant Science* 127(2): 111-127

- Izydorczyk, M. S. und C. G. Biliaderis (1992a). Effect of Molecular Size on Physical Properties of Wheat Arabinoxylan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40(4): 561-568
- Izydorczyk, M. S. und C. G. Biliaderis (1992b). Influence of structure on the physicochemical properties of wheat arabinoxylan. *Carbohydrate Polymers* 17(3): 237-247
- Izydorczyk, M. S. und C. G. Biliaderis (1993). Structural Heterogeneity of Wheat Endosperm Arabinoxylans. *Cereal Chemistry* 70(6): 641-646
- Izydorczyk, M. S. und C. G. Biliaderis (1995). Cereal arabinoxylans: advances in structure and physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers* 28(1): 33-48
- Jain, R. K., M. Sjöstedt und W. G. Glasser (2001). Thermoplastic Xylan Derivatives with Propylene Oxide. *Cellulose* 7(4): 319-336
- Jane, J., A. Xu, M. Radosavljevic und P. A. Seib (1992). Location of amylose in normal starch granules. I. Susceptibility of amylose and amylopectin to cross-linking reagents. *Cereal Chemistry* 69(4): 405-409
- Jenkins, P. J. und A. M. Donald (1995). The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules* 17(6): 315-321
- Jonhed, A., C. Andersson und L. Järnström (2008). Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper. *Packaging Technology and Science* 21(3): 123-135
- Kabel, M. A., H. van den Borne, J.-P. Vincken, A. G. J. Voragen und H. A. Schols (2007). Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. *Carbohydrate Polymers* 69(1): 94-105
- Kasemsuwan, T. und J. Jane (1994). Location of amylose in normal starch granules. II: Locations of phosphodiester cross-linking revealed by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance. *Cereal Chemistry* 71(3): 282-287
- Kaur, B., F. Ariffin, R. Bhat und A. A. Karim (2012). Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids* 26(2): 398-404
- Kießler, B., K. Römhild, M. Schöbitz, B. Saake und S. Schwarz (2018). Abschlussbericht: Xylanhaltige Stärkeformulierungen für die Oberflächenleimung von Papieren. IGF-Vorhaben 18714: 49
- Kim, S. K. und B. L. D'Appolonia (1977a). Bread Staling Studies. 3. Effect of Pentosans on Dough, Bread, and Bread Staling Rate. *Cereal Chemistry* 54(2): 225-229
- Kim, S. K. und B. L. D'Appolonia (1977b). Effect of Pentosans on Retrogradation of Wheat Starch Gels. *Cereal Chemistry* 54(1): 150-160
- Klemm, D., B. Heublein, H.-P. Fink und A. Bohn (2005). Cellulose: faszinierendes Biopolymer und nachhaltiger Rohstoff. *Angewandte Chemie* 117(22): 3422-3458
- Klimaviciute, R., A. Riauka und A. Zemaitaitis (2007). The Binding of Anionic Dyes by Cross-Linked Cationic Starches. *Journal of Polymer Research* 14(1): 67-73

- Koch, F. (1886). Experimentelle Prüfung des Holzgummi und dessen Verbreitung im Pflanzenreich. *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland* 38-47
- Koch, G. (2006). Raw Material for Pulp. *Handbook of Pulp*. H. Sixta. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 1: 33-39
- Köhnke, T., H. Brelid und G. Westman (2009). Adsorption of cationized barley husk xylan on kraft pulp fibres: influence of degree of cationization on adsorption characteristics. *Cellulose* 16(6): 1109-1121
- Köhnke, T., Å. Östlund und H. Brelid (2011). Adsorption of Arabinoxylan on Cellulosic Surfaces: Influence of Degree of Substitution and Substitution Pattern on Adsorption Characteristics. *Biomacromolecules* 12(7): 2633-2641
- Kotzmaier, D. und H. Mensing (2009). Papier- und Wellpappenmaschinen - von der Sekundärfaser zur starken und leichtgewichtigen Wellkartonverpackung. *International paperworld*: 34-39
- Krystek, P., D. Roessner und T. Tjocks (2012). Identifizierung von Nanopartikeln in einem Instant-Lebensmittel mit AF4, MALS und DLS. *Analytik News*: 3
- Lechner, M. D., K. Gehrke und E. H. Nordmeier (2014). Reaktionen an Makromolekülen. *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Berlin Heidelberg, Springer Spektrum: 651-683
- Li, J. J. (2014). Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications. Switzerland, Springer International Publishing, 5: 628-628
- Lohmann, C., A. (2006). Charakterisierung von ionischen und nicht-ionischen Polymeren im Hinblick auf ihre Anwendung, Dissertation, Universität Hamburg: 220
- Loosveld, A.-M. A., P. J. Grobet und J. A. Delcour (1997). Contents and Structural Features of Water-Extractable Arabinogalactan in Wheat Flour Fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45(6): 1998-2002
- Lopez, C. G., S. E. Rogers, R. H. Colby, P. Graham und J. T. Cabral (2015). Structure of sodium carboxymethyl cellulose aqueous solutions: A SANS and rheology study. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 53(7): 492-501
- Lorenz, D. (2018). Charakterisierung von Xylanen und Xylanderivaten durch reduktive Aminierung und Flüssigchromatographie, Dissertation, Universität Hamburg: 178
- Lorenz, D., N. Erasmy, Y. Akil und B. Saake (2016). A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS. *Carbohydrate Polymers* 140: 181-187
- Lyven (2010). AMYLYVE A30 - Bacterial amylolytic enzyme. Colombelles, LYVEN: 2
- Maningat, C. C., P. A. Seib, S. D. Bassi, K. S. Woo und G. D. Lasater (2009). Wheat Starch: Production, Properties, Modification and Uses. *Starch - Chemistry and Technology*. J. BeMiller und R. Whistler, Elsevier. 3: 441-510
- Manners, D. J. (1989). Recent developments in our understanding of amylopectin structure. *Carbohydrate Polymers* 11(2): 87-112

- Marchant, J. L. und J. M. V. Blanshard (1978). Studies of the Dynamics of the Gelatinization of Starch Granules Employing a Small Angle Light Scattering System. *Starch/Stärke* 30(8): 257-264
- Marquez-Escalante, J. A., E. Carvajal-Millan, M. P. Yadav, M. Kale, A. Rascon-Chu, A. A. Gardea, E. M. Valenzuela-Soto, Y. L. Lopez-Franco, J. Lizardi-Mendoza und C. B. Faulds (2018). Rheology and microstructure of gels based on wheat arabinoxylans enzymatically modified in arabinose to xylose ratio. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 98(3): 914-922
- Martorana, E. (2010). Untersuchungen zur Papierleimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA), Dissertation, Technische Universität Dresden: 211
- Masina, N., Y. E. Choonara, P. Kumar, L. C. du Toit, M. Govender, S. Indermun und V. Pillay (2017). A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers* 157: 1226-1236
- Matignon, A. und A. Tecante (2017). Starch retrogradation: From starch components to cereal products. *Food Hydrocolloids* 68: 43-52
- Matsumura, S., S. Maeda und S. Yoshikawa (1990). Molecular design of biodegradable functional polymers, 2 Poly(carboxylic acid) containing xylopyranosediyl groups in the backbone. *Die Makromolekulare Chemie* 191(6): 1269-1275
- Medcalf, D. G. und K. A. Gilles (1965). Wheat starches. I. Comparison of physicochemical properties. *Cereal Chemistry* 42(6): 558-568
- Meyer, A. (1886). Ueber Stärkekörner, welche sich mit Jod rot färben. *Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft* 4: 337-362
- Miles, M. J., V. J. Morris, P. D. Orford und S. G. Ring (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research* 135(2): 271-281
- Morrison, W. R. (1988). Lipids in cereal starches: A review. *Journal of Cereal Science* 8(1): 1-15
- Morrison, W. R. (1995). Starch lipids and how they related to starch granule structure and functionality. *Cereal Foods World* 40: 347-446
- Morrison, W. R. und J. Karkalas (1990). *Starch. Methods in Plant Biochemistry*. P. M. Dey und J. B. Harborne. London Academic Press. 2: 323-352
- Mortimer, C. und U. Müller (2003). *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Stuttgart, Thieme, 8: 750
- Mossé, J. (1990). Nitrogen to protein conversion factor for ten cereals and six legumes or oilseeds. A reappraisal of its definition and determination. Variation according to species and to seed protein content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38(1): 18-24

- Müller, R. H. (1996). Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, Praktische Meßdurchführung, Dateninterpretation. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft: 254
- Nachtergaele, W. (1989). The Benefits of Cationic Starches for the Paper Industry. *Starch/Stärke* 41(1): 27-31
- Naidu, D. S., S. P. Hlangothi und M. J. John (2018). Bio-based products from xylan: A review. *Carbohydrate Polymers* 179: 28-41
- Neukom, H. und H. Markwalder (1975). Isolation and characterization of an arabinogalactan from wheat-flour. *Carbohydrate Research* 39(2): 387-389
- Ng, A., R. N. Greenshields und K. W. Waldron (1997). Oxidative cross-linking of corn bran hemicellulose: formation of ferulic acid dehydrodimers. *Carbohydrate Research* 303(4): 459-462
- Nilsson, M., R. Andersson, R. E. Andersson, K. Autio und P. Åman (2000). Heterogeneity in a water-extractable rye arabinoxylan with a low degree of disubstitution. *Carbohydrate Polymers* 41(4): 397-405
- Nilsson, M., L. Saulnier, R. Andersson und P. Åman (1996). Water unextractable polysaccharides from three milling fractions of rye grain. *Carbohydrate Polymers* 30(4): 229-237
- Novozymes (2016). Proteases for biocatalysis - for smarter chemical synthesis. Bagsvaerd, Novozymes: 6
- Nultsch, W. (2001). *Allgemeine Botanik*. Thieme: 704
- Ordaz-Ortiz, J. J. und L. Saulnier (2005). Structural variability of arabinoxylans from wheat flour. Comparison of water-extractable and xylanase-extractable arabinoxylans. *Journal of Cereal Science* 42(1): 119-125
- Pérez, S., P. M. Baldwin und D. J. Gallant (2009). Structural Features of Starch Granules I. *Starch - Chemistry and Technology*. J. BeMiller und R. Whistler, Elsevier. 3: 149-192
- Pérez, S. und E. Bertoft (2010). The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch/Stärke* 62(8): 389-420
- Petzold, K., K. Schwikal, W. Günther und T. Heinze (2006a). Carboxymethyl Xylan - Control of Properties by Synthesis. *Macromolecular Symposia* 232(1): 27-36
- Petzold, K., K. Schwikal und T. Heinze (2006b). Carboxymethyl xylan - synthesis and detailed structure characterization. *Carbohydrate Polymers* 64(2): 292-298
- Pohling, R. (2015). *Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse*. Berlin Heidelberg, Springer Spektrum: 370
- Pomeranz, Y. (1988). Chemical composition of kernel structures. *Wheat: Chemistry and technology* 1: 97-158

- Posner, E., S. (2000). Wheat. Handbook of cereal Science and Technology, Revised and Expanded. K. Klup und J. G. Ponte. New York, Marcel Dekker Inc. 2: 1-30
- Prado, H. J. und M. C. Matulewicz (2014). Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications. *European Polymer Journal* 52: 53-75
- PTS Methode RH-014/2015. Prüfung von Roh-, Halb- und Hilfsstoffen der Papiererzeugung, Bestimmung des Übergangs von organischen Stoffen in die Wasserphase beim Suspendieren von Halbstoffen, Bestimmung des wasserlöslichen Anteils beim Suspendieren von Halbstoffen (Option). (2015) Heidenau/ Deutschland, PTS Fiber based solutions: 3
- Puls, J. und B. Saake (2010). Xylan, ein neuartiges Papieradditiv, Forschungsbericht. vTI-Inst. für Holztechnologie und Holzbiologie, 1: 74
- Puls, J., N. Schroder, A. Stein, R. Janzon und B. Saake (2006). Xylans from oat spelts and birch kraft pulp. *Macromolecular Symposia* 232: 85-92
- Radosta, S., M. Haberer und W. Vorweg (2001). Molecular Characteristics of Amylose and Starch in Dimethyl Sulfoxide. *Biomacromolecules* 2(3): 970-978
- Radosta, S. und B. Kießler (2008). Einfluss produktimmanenter und verfahrenstechnischer Parameter beim Aufschluss und bei der Verarbeitung von Stärke für die Herstellung von oberflächengeleimtem Papier und Karton unter besonderer Berücksichtigung der Faktoren Lagerstabilität/ Retrogradation und Penetrationsverhalten. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Forschungsvorhaben 22000202: 149
- Radosta, S., B. Kiessler, W. Vorweg und T. Brenner (2016). Molecular composition of surface sizing starch prepared using oxidation, enzymatic hydrolysis and ultrasonic treatment methods. *Starch/Stärke* 68(5-6): 541-548
- Radosta, S., W. Vorweg, A. Ebert, A. H. Begli, D. Grölc und M. Wastyn (2004). Properties of Low-substituted Cationic Starch Derivatives Prepared by Different Derivatisation Processes. *Starch/Stärke* 56(7): 277-287
- Ramírez, F., J. Puls, V. Zúñiga und B. Saake (2008). Sorption of corn cob and oat spelt arabinoxylan onto softwood kraft pulp. *Holzforschung*. 62: 329-337
- Ramos, A., S. Sousa, D. V. Evtuguin und J. A. F. Gamelas (2017). Functionalized xylans in the production of xylan-coated paper laminates. *Reactive and Functional Polymers* 117: 89-96
- Rasmussen, H., H. R. Sørensen und A. S. Meyer (2014). Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms. *Carbohydrate Research* 385: 45-57
- Ratnayake, W. S. und D. S. Jackson (2008). Chapter 5 Starch Gelatinization. *Advances in Food and Nutrition Research*, Academic Press. Volume 55: 221-268
- Robin, J. P., C. Mercier, R. Charbonnière und A. Guilbot (1974). Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry* 51: 389-406

- Roick, T. (2009). Gewinnung eines wasserlöslichen Ballaststoffkonzentrates aus dem Prozesswasser einer Weizenstärkefabrik und Betrachtung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, Dissertation, Technische Universität Berlin: 96
- Roick, T. (2011). Verfahren zur Herstellung von Arabinoxylan. EP. Deutschland, Jäckering Mühlen-Nährmittelwerke GmbH, 59067 Hamm, Deutschland. EP 2 270 237 A2: 11
- Rosicka-Kaczmarek, J., A. Komisarczyk, E. Nebesny und B. Makowski (2016). The influence of arabinoxylans on the quality of grain industry products. *European Food Research and Technology* 242(3): 295-303
- Saake, B., N. Erasmy, T. Kruse, E. Schmekal und J. Puls (2004). Isolation and characterization of arabinoxylan from oat spelts. *Hemicelluloses: Science and Technology*. Paul Gatenholm und M. Tenkanen. Washington DC, American Chemical Society. ACS Symposium Series 864: 52-65
- Saake, B., T. Kruse und J. Puls (2001). Investigation on molar mass, solubility and enzymatic fragmentation of xylans by multi-detected SEC chromatography. *Bioresource Technology* 80(3): 195-204
- Sableviciene, D., R. Klimaviciute, J. Bendoraitiene und A. Zemaitaitis (2005). Flocculation properties of high-substituted cationic starches. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 259(1): 23-30
- Sannigrahi, P., D. H. Kim, S. Jung und A. Ragauskas (2011). Pseudo-lignin and pretreatment chemistry. *Energy & Environmental Science* 4(4): 1306-1310
- Šárka, E. und V. Dvořáček (2017). Waxy starch as a perspective raw material (a review). *Food Hydrocolloids* 69: 402-409
- Saulnier, L., F. Guillon und A.-L. Chateigner-Boutin (2012). Cell wall deposition and metabolism in wheat grain. *Journal of Cereal Science* 56(1): 91-108
- Saulnier, L., N. Peneau und J.-F. Thibault (1995). Variability in grain extract viscosity and water-soluble arabinoxylan content in wheat. *Journal of Cereal Science* 22(3): 259-264
- Saulnier, L., P.-E. Sado, G. Branlard, G. Charmet und F. Guillon (2007). Wheat arabinoxylans: Exploiting variation in amount and composition to develop enhanced varieties. *Journal of Cereal Science* 46(3): 261-281
- Scheller, H. V. und P. Ulvskov (2010). Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology* 61(1): 263-289
- Schönberg, C., T. Oksanen, A. Suurnäkki, H. Kettunen und J. Buchert (2001). The Importance of Xylan for the Strength Properties of Spruce Kraft Pulp Fibres. *Holzforschung* 55(6): 639-644
- Schröder, N., J. Engelhardt, N. Erasmy, S. Lebioda, B. Saake und J. Puls (2006). Verfahren zur Gewinnung von Hemicellulosen aus lignocellulosischem Material. DE. Deutschland, Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, 29664 Walsrode, Deutschland; Peter Kölln KGaA, 25336 Elmshorn, Deutschland. DE 10 2004 060 283 A1: 8

- Schulze, E. (1891). Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 24(2): 2277-2287
- Schwall, G. P., R. Safford, R. J. Westcott, R. Jeffcoat, A. Tayal, Y. C. Shi, M. J. Gidley und S. A. Jobling (2000). Production of very-high-amylose potato starch by inhibition of SBE A and B. *Nature Biotechnology* 18(5): 551-554
- Schwarz, S. (2014). Methodenvergleich zur Trocknung von Mikrofibrillen. Master of Science, Masterarbeit, Universität Hamburg: 124
- Schwikal, K. (2007). Neue Funktionspolymere aus Xylan, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena: 120
- Schwikal, K., T. Heinze, A. Ebringerová und K. Petzold (2006). Cationic xylan derivatives with high degree of functionalization. *Macromolecular Symposia* 232: 49-56
- Schwikal, K., T. Heinze, B. Saake, J. Puls, A. Kaya und A. R. Esker (2011). Properties of spruce sulfite pulp and birch kraft pulp after sorption of cationic birch xylan. *Cellulose* 18(3): 727-737
- Schwikal, K., F. Meister, B. Saake und A. L. Deutschle (2013). Abschlussbericht: Isolierung, chemische Modifizierung und Nutzung von Arabinoxylan. AiF-Forschungsvorhaben 16520BG: 81
- Shibanuma, K., Y. Takeda, S. Hizukuri und S. Shibata (1994). Molecular structures of some wheat starches. *Carbohydrate Polymers* 25(2): 111-116
- Shirazi, M., N. Esmail, G. Garnier und T. G. M. van de Ven (2005). Starch Penetration into Paper in a Size Press. *Journal of Dispersion Science and Technology* 25(4): 457-468
- Silverio, J., E. Svensson, A.-C. Eliasson und G. Olofsson (1996). Isothermal microcalorimetric studies on starch retrogradation. *Journal of Thermal Analysis* 47(5): 1179-1200
- Singh, N., J. Singh, L. Kaur, N. Singh Sodhi und B. Singh Gill (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry* 81(2): 219-231
- Sixta, H. (2006). Pulp Properties and Applications. *Handbook of Pulp*. H. Sixta. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.: 1009-1068
- Skendi, A., C. G. Biliaderis, M. S. Izydorczyk, M. Zervou und P. Zoumpoulakis (2011). Structural variation and rheological properties of water-extractable arabinoxylans from six Greek wheat cultivars. *Food Chemistry* 126(2): 526-536
- Sonntag, H. (1977). *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*. Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: 325
- Soulaka, A. B. und W. R. Morrison (1985). The amylose and lipid contents, dimensions, and gelatinisation characteristics of some wheat starches and their A- and B-granule fractions. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 36(8): 709-718
- Starch-Europe (2017). The European starch industry. EU starch market data Retrieved 19.09.2017, 2017, from <https://www.starch.eu/european-starch-industry/>

- Staudinger, H. und F. Reinecke (1939). Über makromolekulare Verbindungen, Über den Polymerisationsgrad verschiedener Zellstoffe. *Holz als Roh- und Werkstoff* 2(9): 321-323
- Stepan, A. M., A. Höije, H. A. Schols, P. de Waard und P. Gatenholm (2012). Arabinose Content of Arabinoxylans Contributes to Flexibility of Acetylated Arabinoxylan Films. *Journal of Applied Polymer Science* 125(3): 2348-2355
- Stevanic, J. S., E. M. Bergström, P. Gatenholm, L. Berglund und L. Salmén (2012). Arabinoxylan/nanofibrillated cellulose composite films. *Journal of Materials Science* 47(18): 6724-6732
- Striegel, A. M., W. W. Yau, J. J. Kirkland und D. D. Bly (2009). *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons. Inc.: 507
- Stscherbina, D. und B. Philipp (1991). Neuere Ergebnisse zur Isolierung, Modifizierung und Anwendung von Xylanen (Literaturbericht). *Acta Polymerica* 42(8): 345-351
- Sumner, J. B. und V. A. Graham (1921). Dinitrosalicylic Acid: A reagent for the estimation of sugar in normal and diabetic urine. *Journal of Biological Chemistry* 47(1): 5-9
- Sun, R. C., J. M. Fang und J. Tomkinson (2000). Stearoylation of hemicelluloses from wheat straw. *Polymer Degradation and Stability* 67(2): 345-353
- Sun, R. C., X. F. Sun, G. Q. Liu, P. Fowler und J. Tomkinson (2002). Structural and physicochemical characterization of hemicelluloses isolated by alkaline peroxide from barley straw. *Polymer International* 51(2): 117-124
- Svensson, E. und A.-C. Eliasson (1995). Crystalline changes in native wheat and potato starches at intermediate water levels during gelatinization. *Carbohydrate Polymers* 26(3): 171-176
- Svihus, B., A. K. Uhlen und O. M. Harstad (2005). Effect of starch granule structure, associated components and processing on nutritive value of cereal starch: A review. *Animal Feed Science and Technology* 122(3): 303-320
- Takeda, Y., S. Hizukuri, C. Takeda und A. Suzuki (1987). Structures of branched molecules of amyloses of various origins, and molar fractions of branched and unbranched molecules. *Carbohydrate Research* 165(1): 139-145
- Takeda, Y., S. Shibahara und I. Hanashiro (2003). Examination of the structure of amylopectin molecules by fluorescent labeling. *Carbohydrate Research* 338(5): 471-475
- TAPPI T 569 pm-00. Internal bond strength (Scott type). (2000) Atlanta/ Georgia, TAPPI Press: 7
- TAPPI T 211 om-02. Ash in wood, pulp, papper and paperbaord: combustion at 525°C. (2002) Atlanta/ Georgia, TAPPI Press: 5
- Tegge, G. (2004). *Stärke und Stärkederivate*. Behr's Verlag DE: 314
- Tester, R. F., J. Karkalas und X. Qi (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science* 39(2): 151-165

- Thiebaud, S. und M. E. Borredon (1998). Analysis of the liquid fraction after esterification of sawdust with octanoyl chloride — Production of esterified hemicelluloses. *Bioresource Technology* 63(2): 139-145
- Thomin, W. H. und G. Heuten (1974). Spezielle Fragen bei der Anwendung von Stärke in der Papierindustrie. *Starch/Stärke* 26(9): 301-307
- Titze, J.-B. M. (2012). Theoretische und praktische Aspekte bei der Anwendung der Ladungstitrationsmethode zur schnelleren Vorhersagbarkeit der kolloidalen Stabilität untergäriger Biere, Dissertation, Technische Universität München: 254
- Ulbrich, M., S. Radosta, B. Kießler und W. Vorweg (2012). Interaction of cationic starch derivatives and cellulose fibres in the wet end and its correlation to paper strength with a statistical evaluation. *Starch/Stärke* 64(12): 972-983
- Vallons, K. J. R., L. A. M. Ryan und E. K. Arendt (2014). Pressure-Induced Gelatinization of Starch in Excess Water. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 54(3): 399-409
- Vasanthan, T. und R. Hoover (1992). A Comparative Study of the Composition of Lipids Associated with Starch Granules from Various Botanical Sources. *Food Chemistry* 43(1): 19-27
- VDW (2016). Kreislaufverpackung Wellpappe - Wieso dem Recycling die Zukunft gehört. <https://www.wellpappen-industrie.de/>, Verband der Wellpappen-Industrie e.V.: 24
- VDW (2017a). Jahresbericht der Wellpappenindustrie 16/17 - Wellpappe macht Zukunft möglich. <https://www.wellpappen-industrie.de/>, Verband der Wellpappen-Industrie e.V.: 16
- VDW (2017b). Zahlen und Fakten - Daten für die Wellpappenindustrie. Ausgabe 2017. <https://www.wellpappen-industrie.de/>, Verband der Wellpappenindustrie e.V.: 2
- Vihervaara, T., H. H. Bruun, R. Backman und M. Paakkanen (1990). The Effect of Different Methods of Cationisation on the Starch Granule and Its Gelatinisation Product. *Starch/Stärke* 42(2): 64-68
- Vinkx, C. J. A., I. Stevens, H. Gruppen, P. J. Grobet und J. A. Delcour (1995). Physicochemical and Functional Properties of Rye Nonstarch Polysaccharides. VI. Variability in the Structure of Water-Unextractable Arabinoxylans. *Cereal Chemistry* 72(4): 411-418
- Waigh, T. A., M. J. Gidley, B. U. Komanshek und A. M. Donald (2000). The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach. *Carbohydrate Research* 328(2): 165-176
- Weiß, J. (2001). Ionenchromatographie. Weinheim, Deutschland, WILEY-VCH Verlag GmbH: 940
- Wiesner, J. (1887). Die mikroskopische Untersuchung des Papiers: mit besonderer Berücksichtigung der ältesten orientalischen und europäischen Papiere. Hof-u. Staatsdr.: 82

- Wilkie, K. C. B. (1979). The Hemicelluloses of Grasses and Cereals. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. R. Stuart Tipson und D. Horton. New York, Academic Press. 36: 215-264
- Wolf, M. (2001). Oberflächenstärkeinsatz bei Wellpappenrohpaieren. Wochenblatt für Papierfabrikation 129(13): 888-892
- Wu, H.-C. H. und A. Sarko (1978a). The double-helical molecular structure of crystalline A-amylose. Carbohydrate Research 61(1): 27-40
- Wu, H.-C. H. und A. Sarko (1978b). The double-helical molecular structure of crystalline B-amylose. Carbohydrate Research 61(1): 7-25
- Yoon, S.-Y., S.-H. Han und S.-J. Shin (2014). The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose. Energy 77: 19-24
- Yoshizawa, J., A. Isogai und F. Onabe (1998). Analysis and retention behaviour of cationic and amphoteric starches on handsheets. Journal of pulp and paper science 24(7): 213-218
- Young, R. A. (1994). Comparison of the properties of chemical cellulose pulps. Cellulose 1(2): 107-130
- Zhang, J., M. Tang und L. Viikari (2012). Xylans inhibit enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials by cellulases. Bioresource Technology 121: 8-12
- Zhang, J. und L. Viikari (2012). Xylo-oligosaccharides are competitive inhibitors of cellobiohydrolase I from *Thermoascus aurantiacus*. Bioresource Technology 117: 286-291

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| Tabelle 1: Eingesetzte Weizenstärke | 44 |
| Tabelle 2: Untersuchte Xylane | 45 |
| Tabelle 3: Enzympräparate mit verwendeten Abbaubedingungen | 46 |
| Tabelle 4: Versuchsbedingungen für Untersuchungen der Protein-Verunreinigungen der Weizenxylane | 59 |
| Tabelle 5: Daten der verwendeten Amylase zur Untersuchung der thermischen Stabilität in Gegenwart von Weizenxylan | 65 |
| Tabelle 6: Daten der verwendeten Cellulasen-Präparate | 66 |
| Tabelle 7: Eigenschaften der für Proteolyse-Versuche verwendeten Proteasen | 67 |
| Tabelle 8: Analyse der Kohlenhydrate von Arabinoxylanen nach einstufiger saurer Hydrolyse mittels Borat-Anionenaustauschchromatographie (AEC) | 69 |
| Tabelle 9: Berechnung des AG-Anteils und des A/X-Verhältnisses | 69 |
| Tabelle 10: Aschegehalt, Elementaranalyse und Protein-Gehalt der Arabinoxylane ... | 70 |
| Tabelle 11: Molmasse (M_w) und Dispersität der Arabinoxylane | 72 |
| Tabelle 12: Spezifische Ladungsdichte der anionischen Arabinoxylane | 74 |
| Tabelle 13: Ferulasäure-Gehalt der Arabinoxylane | 74 |
| Tabelle 14: Mittlere Molmassen (M_w) und Dispersitäten (\mathcal{D}) nach verschiedenen Abbau- und Isolierungs-Stufen | 83 |
| Tabelle 15: Mittlere Molmassen (M_w) und Dispersitäten (\mathcal{D}) der isolierten Arabinogalactane | 85 |
| Tabelle 16: Kohlenhydrat-Zusammensetzung von Arabinogalactan-Hydrolysaten nach einstufiger saurer Hydrolyse mittels AEC | 86 |
| Tabelle 17: Berechnung der AG-Anteile basierend auf Literaturangaben | 86 |
| Tabelle 18: Ergebnisse der Elementaranalyse und Protein-Gehalt der Arabinoxylane | 87 |
| Tabelle 19: Spezifische Ladungsdichte der isolierten Weizen-Arabinogalactane | 88 |
| Tabelle 20: Ferulasäure-Gehalt der Arabinogalactane nach Verseifung | 88 |
| Tabelle 21: Reaktionsbedingungen der an WX3 zur Optimierung durchgeführten Derivatisierungen | 93 |
| Tabelle 22: Elementarzusammensetzung und DS-Werte der WX3-Derivate im Vergleich zum Ausgangsxylan | 94 |
| Tabelle 23: Reaktionsbedingungen der im 1 kg-Maßstab durchgeführten Derivatisierungen | 98 |
| Tabelle 24: Analyse von Hydrolysaten der kationisierten Arabinoxylane nach einstufiger saurer Hydrolyse mittels AEC im Vergleich zum Ausgangsxylan | 99 |

| | |
|--|-----|
| Tabelle 25: Ergebnisse der Elementaranalyse, des Protein-Gehalts und des DS-Wertes der derivatisierten Arabinoxylane | 99 |
| Tabelle 26: Vergleich der DS-Werte, basierend auf Stickstoff-Gehalt und Ladungsdichte aus der Polyelektrolyttitration | 100 |
| Tabelle 27: Einfluss der Temperatur beim Lösen auf Gewichtsmittel der Molmassen und Wiederfindungsrate von Xylan-Stärke-Formulierungen mit 3% WX1, WX2 oder WX3 und 9% WS1 nach 0 und 24 Stunden Inkubationszeit | 111 |
| Tabelle 28: Bedingungen der Jet-Kochungs-Vorversuche mit xylanhaltigen Stärkeformulierungen | 120 |
| Tabelle 29: Einfluss der Koch-Bedingungen und des Xylan-Zusatzes auf die Molmasse M_w , die Dispersität und die Wiederfindungsrate von WX3-WS1-Formulierungen der Jet-Koch-Vorversuche | 123 |
| Tabelle 30: Bedingungen von Jet-Kochungen xylanhaltiger Stärkeformulierungen für den Leimpresenauftrag | 125 |
| Tabelle 31: Gewichtsmittel der Molmassen, Dispersität und Wiederfindungsrate von Formulierungen der Jet-Kochungen für den Auftrag in der Leimpresse | 127 |
| Tabelle 32: Flächenmasse und Stärke-Gehalt sowie Stärke-Auftrag geleimter Wellpappenrohapiere..... | 129 |
| Tabelle 33: Kohlenhydratzusammensetzung (KH) von beleimten Papieren bezogen auf die Flächenmasse..... | 131 |
| Tabelle 34: Flächenmasse und Stärke-Gehalt sowie Stärke-Verlust recycelter Papiere | 136 |
| Tabelle 35: Kohlenhydratzusammensetzung (KH) von recycelten Papieren bezogen auf die Flächenmasse..... | 137 |
| Tabelle 36: Freisetzung von reduzierenden Zuckern und Glucose aus WS1 nach Inkubation mit reinen WX3- oder Alcalase®-Formulierungen oder mit Alcalase® inkubierter WX3-Formulierung. | 143 |
| Tabelle 37: Freisetzung von reduzierenden Zuckern und Glucose aus WS1 nach Inkubation mit WX3, das zuvor mit Protease Typ I, Pronase oder Pronase E behandelt wurde..... | 144 |
| Tabelle 38: Gewichtsmittel der Molmassen von CMC-Lösungen mit Zusatz von thermisch behandelten E-CELBA-WX2-Mischungen oder E-CELBA-Lösungen..... | 148 |
| Tabelle 39: Gewichtsmittel der Molmassen von CMC mit Zugabe von thermisch behandelten E-CELAN-WX2-Mischungen oder E-CELAN-Lösungen..... | 150 |
| Anhang 3 – Tabelle 40: Analyse-Ergebnisse und Reaktionsbedingungen derivatisierter Xylane der Ursprungs-Arabinosylane..... | 177 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Schematische Darstellung der Grundgerüste von Amylose und Amylopektin | 3 |
| Abbildung 2: Schematische Darstellung des Cluster-Modells nach French (1972) und Robin et al. (1974) | 4 |
| Abbildung 3: Schematische Darstellung amorpher und kristalliner Bereiche innerhalb eines Stärkekorns nach Jenkins und Donald (1995) | 6 |
| Abbildung 4: Darstellung der Helixanordnung in A- und B- Formen der kristallinen Fraktionen von Stärke (Wu und Sarko 1978a, b) | 7 |
| Abbildung 5: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Weizenkorns | 8 |
| Abbildung 6: Vereinfachtes Schema der Stärkeherstellung der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) (nach Roick (2009))..... | 9 |
| Abbildung 7: Schematische Darstellung der Zellwandstruktur einer Holzzelle nach Côté (1967) (Schwarz 2014) | 15 |
| Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Leimpresse (A) und einer Filmpresse (B) nach Holik (2006)..... | 22 |
| Abbildung 9: Schematische Darstellung äquatorial und äquatorial-axial verknüpfter β -(1 \rightarrow 4)-Bindungen | 25 |
| Abbildung 10: Beispiele eines L-Arabino-D-Xylans (nach Ebringerová und Heinze (2000) und Ebringerová (2006))..... | 26 |
| Abbildung 11: Beispiele für mit α -L-Arabinofuranose-Resten veresterte Phenolsäuren | 27 |
| Abbildung 12: Diferulasäuren nach Bunzel et al. (2001), R = Arabinoxylan..... | 31 |
| Abbildung 13: Vereinfachtes Schema der Prozesswasseraufbereitung und Weizenarabinoxylan-Gewinnung der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) (nach Roick (2009)) | 33 |
| Abbildung 14: 2,3-Dicarboxylxylan nach Oxidation von Xylan nach Heinze et al. (2004a) | 35 |
| Abbildung 15: Ester von Stearinsäure an Weizenstroh-Xylan nach Sun et al. (2000).. | 36 |
| Abbildung 16: Natrium-Carboxymethylxylan nach Schwikal (2007)..... | 37 |
| Abbildung 17: Molmassenverteilung der Arabinoxylane, Integrationsgrenzen der Weizenxylane WX-IG1 300 g/mol, WX-IG2 1.000 g/mol, WX-IG3 2.300.000 g/mol..... | 71 |
| Abbildung 18: HPLC-Chromatogramme der wässrigen Phase nach Verseifung der Weizenxylane | 75 |
| Abbildung 19: Anteil der in den Arabinoxylanen enthaltenen Stärke und der frei vorliegenden Glucose | 76 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 20: Viskosität von Arabinoxylan-Stärke- und reiner WSE-Referenz-Lösungen bei 64°C..... | 77 |
| Abbildung 21: Einfluss von Xylanase-Präparaten auf den Abbau von Xylan. Molmassenverteilung von WX1 nach 24, 48 und 72 Stunden. WX1-B = Arabinoxylan-Blindwert, pH 4,5, 45°C | 81 |
| Abbildung 22: Verfolgung der AG-Isolierung aus WX1 anhand der Molmassenverteilung. WX1-B = Arabinoxylan-Blindwert, WX1-NS22036 = Arabinoxylan nach 24 Stunden Xylanase-Behandlung, AG1 = Arabinogalactan nach der Dialyse..... | 83 |
| Abbildung 23: Molmassenverteilungskurven der isolierten Arabinogalactane | 84 |
| Abbildung 24: Viskosität von Arabinogalactan-Stärke- und reiner WSE-Referenz-Lösung bei 64°C | 89 |
| Abbildung 25: Hydroxypropyltrimethylammonium-Xylan (HPMAX) nach Umsetzung von Arabinoxylan mit EPTA nach Schwikal (2007) | 92 |
| Abbildung 26: Größe (mAU*min) des Peaks der kationischen Abbauprodukte (nach ca. 9,3 min Retentionszeit) in Abhängigkeit vom DS-Wert der Proben WX2 bis WX6..... | 95 |
| Abbildung 27: Xylan-Derivate und ihre Kohlenhydrat-Gehalte im Vergleich zum Ausgangsxylan WX3 (normiert auf 100%) und den anhand der Stickstoff-Gehalte berechneten DS-Werten | 96 |
| Abbildung 28: Die Viskosität ausgewählter Xylan-Derivate in WSE-Mischungen im Vergleich zur Viskosität der WX3-WSE-Mischung und reiner WSE bei 64°C | 97 |
| Abbildung 29: Spezifische Ladungsdichten von WX3 kAX1, kAX2 und kAX3 bei unterschiedlichen pH-Werten und mit auf der Ladungsdichte basierenden DS-Werten | 102 |
| Abbildung 30: α -Aminosäuren in saurer (pH 2), neutraler (pH 6) und basischer (pH 10) Lösung, R = α -Aminosäuren nach Mortimer und Müller (2003)..... | 103 |
| Abbildung 31: Einfluss der Temperatureinwirkung auf die Bildung reduzierender Zucker in Formulierungen mit jeweils 3% WX und 9% WS1 nach 0, 8, 12 und 24 Stunden Inkubationszeit..... | 106 |
| Abbildung 32: Einfluss der Temperatur beim Lösen auf die Elutionskurven von Xylan-Stärke-Formulierungen mit 3% WX1, WX2 oder WX3 und 9% WS1 nach 0 und 24 Stunden Inkubationszeit..... | 109 |
| Abbildung 33: Wirkung autoklavierter (Index a, rechts) WX1-, WX2- und WX3-Lösungen und nicht autoklavierten WX1-, WX2- und WX3-Präparaten (links) auf die Bildung reduzierender Zucker in WS1-Formulierungen nach 0, 8, 12 und 24 Stunden Inkubationszeit (Lösevorschrift Kapitel 2.2.7)..... | 114 |
| Abbildung 34: Vergleich der Viskosität bei 64°C von Xylan-Stärkemischungen mit autoklaviertem WX1a, WX3a und nicht behandeltem WX1, WX3 | 115 |
| Abbildung 35: Prozessablauf der WX-Gewinnung der Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/ Deutschland) (nach Roick (2009))..... | 117 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 36: Einfluss von WX auf die thermische Stabilität von Amylase..... | 118 |
| Abbildung 37: SEC-Elutionskurven von Formulierungen der Jet-Kochungs-Vorversuche mit verschiedenen WS1/WX3-Verhältnissen und thermo-oxidativer (VT) oder enzymatischer Kochweise (VE) | 122 |
| Abbildung 38: Elutionskurven von Formulierungen der Jet-Koch-Versuche mit WX3-, kAX1-, kAX2- oder kAX3-Zusatz und von nur enzymatisch abgebauten Stärkeformulierungen | 126 |
| Abbildung 39: Einfluss der verwendeten Formulierungen auf die Berstfestigkeit der beleimten Wellpappenpapiere (Messung durch PTS nach DIN EN ISO 2758:2014-12) | 133 |
| Abbildung 40: Effekte unterschiedlicher Formulierungen auf den Stauchwiderstand (SCT quer) der beleimten Wellpappenpapiere (Messung durch PTS nach DIN 54518:2004-03) | 134 |
| Abbildung 41: Wirkung unterschiedlicher Formulierungen auf den Scott-Bond-Wert (längs) der beleimten Wellpappenpapiere (Messung von der PTS nach Tappi T569 pm-00) | 135 |
| Abbildung 42: Einfluss der verwendeten Formulierungen auf die CSB-Abgabe der Wellpappenpapiere während des Recyclingprozesses (Messung von der PTS nach PTS-Methode RH-014/2015) | 138 |
| Abbildung 43: Ergebnisse der Berstfestigkeit ausgewählter recycelter Papiere (Messung durch PTS nach DIN EN ISO 2758:2014-12)..... | 139 |
| Abbildung 44: Effekte unterschiedlicher Formulierungen auf den Stauchwiderstand (SCT quer) recycelter Wellpappenpapiere (Messung durch PTS nach DIN 54518:2004-03) | 140 |
| Abbildung 45: Wirkung unterschiedlicher Formulierungen auf den Scott-Bond-Wert recycelter Wellpappenpapiere (Messung von der PTS nach Tappi T569 pm-00) | 140 |
| Abbildung 46: Schematische Darstellung eines Cellulose-Grundgerüsts und der Monomerstruktur einer Carboxymethylcellulose (CMC) | 146 |
| Abbildung 47: Untersuchung des Einflusses von Temperaturbehandlung auf die Aktivität von E-CELBA-WX2-Mischungen und reinen E-CELBA-Lösungen aufgrund Veränderungen der Molmassenverteilungen von mit den Lösungen inkubiertem CMC | 147 |
| Abbildung 48: Wirkung von thermisch behandelten E-CELAN-WX2- und E-CELAN-Zusätzen auf die Molmassenverteilungen von CMC | 149 |

Anhang

Anhang 1 – Erläuterungen zum Umrechnungsfaktor der Einheit der spezifischen Ladungsdichte (Formel (2))

$$q = \frac{V_1 (\textit{Titrant}) \times c (\textit{Titrant}) \times 1.000}{V_2 (\textit{Probe}) \times m (\textit{Probe})} \quad (2)$$

| | |
|-------|---|
| q | spezifische Ladungsdichte [$\mu\text{eq/g}$] |
| V_1 | Volumen des eingesetzten Titrationsmittels [mL] |
| c | Konzentration des Titrationsmittels [eq/L] |
| 1.000 | Umrechnungsfaktor für die Einheit der Ladungsdichte |
| V_2 | Volumen der eingesetzten Lösung [L] |
| m | Material Einwaage pro Proben-Lösung [g/L] |

$$\begin{aligned} q &= \frac{[\text{mL}] \times [\text{eq/L}] \times 1.000}{[\text{L}] \times [\text{g/L}]} & (2) \\ &= \frac{[\text{mL}] \times [\text{eq/L}] \times 1.000}{[\text{g}]} \\ &= \frac{[\text{mL}] \times [\text{meq/L}]}{[\text{g}]} \\ &= \frac{[\text{mL}] \times [\mu\text{L}]}{[\text{g}]} \\ &= \frac{[\mu\text{eq}]}{[\text{g}]} & (2) \end{aligned}$$

Anhang 2 – Erläuterungen zur Dimensionslosigkeit des DS, berechnet über die spezifische Ladungsdichte (Formel (11))

$$\begin{aligned} q &= \frac{[\mu\text{eq}]}{[\text{g}]} \times 10^{-6} & (2) \\ &= \frac{[\text{eq}]}{[\text{g}]} = \frac{[\text{mol}]}{[\text{g}]} \end{aligned}$$

q spezifische Ladungsdichte [mol/g]

$$DS = \frac{M_{AX} q}{1 - M_S q} \quad (11)$$

| | |
|----------|--|
| DS | Substitutionsgrad |
| M_{AX} | Molare Masse des Arabinoxylans [g/mol] |
| M_S | Molare Masse des Substituenten [g/mol] |

$$DS = \frac{[\text{g/mol}] \times [\text{mol/g}]}{1 - [\text{g/mol}] \times [\text{mol/g}]} \quad (11)$$

Anhang 3 – **Tabelle 40:** Analyse-Ergebnisse und Reaktionsbedingungen derivatisierter Xylane der Ursprungs-Arabinoxylane

| Arabinoxylan | HPMAX | Reaktionsbedingungen | | | Monomer-Gehalt [% abs.] | | | | | | Elementar-Gehalt [%] | | | | Ladungsdichte | | |
|--------------|--------|----------------------|----------|------------|-------------------------|------|-----|-----|----------------------------|-----------|----------------------|------|-----|-----|---------------|------------------|-----------------|
| | | AXE:EPTA | NaOH [%] | aufgekocht | Xyl | Ara | Gal | Glc | Andere Zucker [°] | Rückstand | N | C | H | S | [μ eq/g] | DS ^{°°} | DS [*] |
| WX2 | kWX2-a | 1:1 | 2 | + | 21,6 | 7,0 | 5,8 | 0,8 | 0,7 | 0,0 | 3,8 | 44,4 | 7,4 | 0,5 | 1723,5 | 0,31 | 0,31 |
| | kWX2-b | 1:1 | 4 | + | 11,7 | 2,0 | 2,4 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 4,9 | 44,1 | 7,9 | 0,5 | 2664,4 | 0,55 | 0,59 |
| | kWX2-c | 1:1 | 4 | - | 12,9 | 2,7 | 2,4 | 0,4 | 0,5 | 1,1 | 4,7 | 44,1 | 7,8 | 0,5 | 2554,2 | 0,50 | 0,55 |
| | kWX2-d | 1:1 | 6 | + | 11,9 | 2,3 | 2,4 | 0,3 | 0,5 | 1,5 | 4,8 | 44,5 | 7,9 | 0,5 | 2738,6 | 0,52 | 0,62 |
| | kWX2-e | 1:0,05 | 4 | + | 21,6 | 7,0 | 5,8 | 0,8 | 0,7 | 0,0 | 1,7 | 43,6 | 6,2 | 1,1 | 129,9 | 0,02 | 0,02 |
| | kWX2-f | 1:0,1 | 4 | + | 11,7 | 2,0 | 2,4 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 2,0 | 44,3 | 6,4 | 1,1 | 383,3 | 0,05 | 0,05 |
| | kWX2-g | 1:0,15 | 4 | + | 12,9 | 2,7 | 2,4 | 0,4 | 0,5 | 1,1 | 2,2 | 44,9 | 6,6 | 1,1 | 616,9 | 0,07 | 0,09 |
| | kWX2-h | 1:0,2 | 4 | + | 11,9 | 2,3 | 2,4 | 0,3 | 0,5 | 1,5 | 2,5 | 45,1 | 6,7 | 1,0 | 855,0 | 0,11 | 0,13 |
| WX3 | kWX3-a | 1:1 | 2 | + | 28,7 | 10,4 | 4,7 | 0,2 | 0,2 | 0,7 | 3,3 | 45,8 | 7,2 | 0,3 | 1754,5 | 0,26 | 0,32 |
| | kWX3-b | 1:1 | 4 | + | 17,7 | 3,4 | 2,2 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 4,5 | 46,0 | 7,6 | 0,2 | 2667,3 | 0,53 | 0,59 |
| | kWX3-c | 1:1 | 4 | - | 15,9 | 4,1 | 1,8 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 4,5 | 45,4 | 7,7 | 0,2 | 3169,6 | 0,53 | 0,80 |
| | kWX3-d | 1:1 | 6 | + | 14,3 | 3,4 | 1,5 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 4,7 | 45,4 | 7,7 | 0,2 | 2824,1 | 0,57 | 0,65 |
| | kWX3-e | 1:0,05 | 6 | - | 27,7 | 23,8 | 6,6 | 0,7 | 0,2 | 0,5 | 1,4 | 42,1 | 6,3 | 0,5 | 303,8 | 0,01 | 0,04 |
| | kWX3-f | 1:0,1 | 6 | - | 26,4 | 21,4 | 6,0 | 0,7 | 0,2 | 0,3 | 1,7 | 42,2 | 6,3 | 0,5 | 481,2 | 0,04 | 0,07 |
| | kWX3-g | 1:0,15 | 6 | - | 23,0 | 17,0 | 5,2 | 0,7 | 0,2 | 0,0 | 2,0 | 40,1 | 6,0 | 0,4 | 349,0 | 0,08 | 0,05 |
| | kWX3-h | 1:0,2 | 6 | - | 23,0 | 16,0 | 5,2 | 0,7 | 0,2 | 0,2 | 2,3 | 40,3 | 6,1 | 0,4 | 764,7 | 0,12 | 0,11 |

[°] Beinhalten Rhamnose und Mannose

^{°°} DS-Berechnung über den Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalt (Kapitel 2.2.8.5)

^{*} DS-Berechnung über die spezifische Ladungsdichte (Kapitel 2.2.8.6)

(Fortsetzung 1 von **Tabelle 40**)

| Arabino- xylan | HPMAX | Reaktionsbedingungen | | | Monomer-Gehalt [% abs.] | | | | | | Elementar-Gehalt [%] | | | | Ladungs- dichte | | |
|-------------------|--------|----------------------|-------------|------------|-------------------------|------|------|-----|-------------------------------|----------------|----------------------|------|-----|-----|--------------------|------------------|-----------------|
| | | AXE:EPTA | NaOH [%] | aufgekocht | Xyl | Ara | Gal | Glc | Andere Zucker ^o | Rück- stand | N | C | H | S | [μ eq/g] | DS ^{oo} | DS [*] |
| WX4 | kWX4-a | 1:1 | 2 | + | 20,5 | 5,8 | 6,3 | 0,6 | 0,3 | 0,4 | 4,5 | 44,3 | 7,6 | 0,2 | 2197,1 | 0,21 | 0,43 |
| | kWX4-b | 1:1 | 4 | + | 14,4 | 2,5 | 3,7 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 5,0 | 43,9 | 7,8 | 0,2 | 2620,1 | 0,31 | 0,57 |
| | kWX4-c | 1:1 | 4 | - | 12,5 | 1,5 | 2,9 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 5,3 | 44,9 | 8,1 | 0,2 | 2702,3 | 0,34 | 0,60 |
| | kWX4-d | 1:1 | 6 | + | 11,4 | 3,5 | 2,9 | 0,3 | 0,2 | - | 5,3 | 45,1 | 7,9 | 0,1 | 2662,8 | 0,33 | 0,59 |
| | kWX4-e | 1:0,05 | 4 | - | 31,9 | 26,8 | 13,4 | 1,4 | 0,5 | - | 2,8 | 44,0 | 6,4 | 0,4 | 78,9 | 0,01 | 0,01 |
| | kWX4-f | 1:0,1 | 4 | - | 30,6 | 23,8 | 12,7 | 1,4 | 0,5 | - | 3,0 | 44,6 | 6,6 | 0,3 | 380,9 | 0,03 | 0,05 |
| | kWX4-g | 1:0,15 | 4 | - | 29,5 | 21,3 | 12,0 | 1,2 | 0,5 | - | 3,3 | 44,8 | 6,8 | 0,3 | 605,7 | 0,05 | 0,09 |
| | kWX4-h | 1:0,2 | 4 | - | 28,1 | 18,6 | 11,3 | 1,2 | 0,4 | - | 3,5 | 45,0 | 6,9 | 0,3 | 838,6 | 0,08 | 0,13 |
| WX5 | kWX5-a | 1:1 | 2 | + | 25,9 | 10,0 | 6,5 | 0,9 | 0,3 | - | 3,9 | 44,9 | 7,6 | 0,3 | 1441,9 | 0,23 | 0,24 |
| | kWX5-b | 1:1 | 4 | + | 15,9 | 3,0 | 3,8 | 0,3 | 0,2 | - | 4,9 | 45,0 | 8,0 | 0,3 | 2378,8 | 0,41 | 0,49 |
| | kWX5-c | 1:1 | 4 | - | 15,5 | 2,9 | 2,8 | 0,4 | 0,2 | - | 5,0 | 45,0 | 8,1 | 0,2 | 2489,7 | 0,42 | 0,53 |
| | kWX5-d | 1:1 | 6 | + | 13,7 | 3,2 | 2,8 | 0,2 | 0,1 | - | 5,0 | 45,0 | 8,2 | 0,2 | 2567,6 | 0,42 | 0,55 |
| | kWX5-e | 1:0,05 | 4 | - | 50,3 | 29,7 | 10,0 | 1,7 | 0,4 | 2,3 | 2,3 | 44,0 | 6,3 | 0,4 | 282,6 | 0,02 | 0,04 |
| | kWX5-f | 1:0,1 | 4 | - | 33,0 | 26,0 | 9,3 | 1,9 | 0,4 | 2,6 | 2,6 | 44,4 | 6,4 | 0,4 | 491,2 | 0,05 | 0,07 |
| | kWX5-g | 1:0,15 | 4 | - | 32,1 | 23,3 | 8,8 | 1,3 | 0,3 | 2,8 | 2,8 | 45,2 | 6,7 | 0,4 | 677,0 | 0,07 | 0,10 |
| | kWX5-h | 1:0,2 | 4 | - | 31,5 | 20,8 | 8,3 | 1,1 | 0,3 | 3,0 | 3,0 | 45,6 | 6,7 | 0,4 | 930,3 | 0,11 | 0,14 |

^o Beinhalten Rhamnose und Mannose

^{oo} DS-Berechnung über den Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalt (Kapitel 2.2.8.5)

^{*} DS-Berechnung über die spezifische Ladungsdichte (Kapitel 2.2.8.6)

(Fortsetzung 2 von **Tabelle 40**)

| Arabino- xylan | HPMAX | Reaktionsbedingungen | | | Monomer-Gehalt [% abs.] | | | | | | Elementar-Gehalt [%] | | | | Ladungs- dichte | | |
|-------------------|--------|----------------------|-------------|------------|-------------------------|------|-----|-----|-------------------------------|----------------|----------------------|------|-----|-----|--------------------|------------------|-----------------|
| | | AXE:EPTA | NaOH [%] | aufgekocht | Xyl | Ara | Gal | Glc | Andere Zucker ^o | Rück- stand | N | C | H | S | [μ eq/g] | DS ^{oo} | DS [*] |
| WX6 | kWX6-a | 1:1 | 2 | + | 19,4 | 3,9 | 3,0 | 0,5 | 1,1 | 0,1 | 4,9 | 44,9 | 7,9 | 0,2 | 2538,5 | 0,23 | 0,54 |
| | kWX6-b | 1:1 | 4 | + | 16,0 | 3,8 | 2,3 | 0,2 | 1,0 | 0,9 | 5,1 | 45,0 | 8,2 | 0,1 | 2550,4 | 0,26 | 0,55 |
| | kWX6-c | 1:1 | 4 | - | 16,7 | 4,3 | 2,3 | 0,3 | 1,1 | 0,2 | 5,0 | 44,9 | 8,0 | 0,1 | 2485,3 | 0,25 | 0,53 |
| | kWX6-d | 1:1 | 6 | + | 15,8 | 4,9 | 2,2 | 0,3 | 1,0 | 0,3 | 5,0 | 45,2 | 8,1 | 0,1 | 2505,4 | 0,25 | 0,53 |
| | kWX6-e | 1:0,05 | 4 | - | 40,7 | 31,2 | 9,3 | 2,2 | 1,3 | 0,4 | 2,4 | 45,7 | 6,4 | 0,2 | 62,5 | -0,05 | 0,01 |
| | kWX6-f | 1:0,1 | 4 | - | 39,2 | 27,9 | 8,4 | 1,9 | 1,4 | 0,8 | 2,9 | 46,1 | 6,6 | 0,2 | 350,6 | 0,00 | 0,05 |
| | kWX6-g | 1:0,15 | 4 | - | 35,5 | 24,3 | 7,4 | 1,4 | 1,5 | 0,6 | 3,2 | 46,3 | 6,6 | 0,2 | 563,6 | 0,02 | 0,08 |
| | kWX6-h | 1:0,2 | 4 | - | 35,4 | 21,6 | 5,8 | 1,5 | 1,7 | 0,3 | 3,5 | 46,4 | 6,7 | 0,1 | 753,9 | 0,06 | 0,11 |
| HX | kHX-a | 1:1 | 5 | + | 28,4 | 1,3 | 0,5 | 0,1 | - | 0,7 | 3,5 | 45,4 | 7,7 | - | 2462,7 | 0,47 | 0,52 |
| | kHX-b | 1:1 | 4 | + | 26,7 | 1,6 | 0,6 | 0,5 | 0,1 | 0,4 | 3,5 | 45,3 | 7,6 | - | 2373,3 | 0,48 | 0,49 |
| | kHX-c | 1:1 | 4 | - | 16,9 | 1,0 | 0,4 | 0,3 | - | 0,2 | 3,6 | 45,2 | 7,6 | - | 2326,4 | 0,49 | 0,47 |
| | kHX-d | 1:1 | 6 | + | 28,1 | 2,0 | 0,6 | 0,8 | 0,1 | 0,5 | 3,3 | 45,1 | 7,8 | - | 2275,5 | 0,44 | 0,46 |
| WX3 | kAX1 | 1:0,05 | 4 | + | 40,3 | 30,9 | 9,2 | 1,7 | 0,3 | 0,4 | 1,2 | 42,4 | 6,2 | 0,6 | 187,7 | -0,01 | 0,03 |
| | kAX2 | 1:0,1 | 4 | + | 43,6 | 30,6 | 8,9 | 1,1 | 0,2 | 0,5 | 1,3 | 43,9 | 6,5 | 0,4 | 476,1 | 0,00 | 0,07 |
| | kAX3 | 1:0,15 | 4 | + | 41,3 | 28,1 | 8,6 | 0,7 | 0,2 | 0,5 | 1,6 | 44,7 | 6,9 | 0,4 | 743,0 | 0,03 | 0,11 |

^o Beinhalten Rhamnose und Mannose
^{oo} DS-Berechnung über den Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalt (Kapitel 2.2.8.5)
^{*} DS-Berechnung über die spezifische Ladungsdichte (Kapitel 2.2.8.6)

Erläuterung eigener Beiträge

Die Autorin dieser Arbeit, Stephanie Schwarz, war, wenn im Folgenden nicht anders gekennzeichnet, maßgeblich für die Konzeption und Planung der Experimente verantwortlich. Die Durchführung der Versuche und Analytik erfolgte von Stephanie Schwarz mit Unterstützung des jeweiligen Fachpersonals für die Geräte: Borat-AEC, SEC, Elementaranalyse und RP/HPLC. Die Aufarbeitung und graphische Darstellung der Ergebnisse wurde von Stephanie Schwarz vorgenommen. Zur besseren Quervernetzung der Ergebnisse wurden von der Autorin zusätzlich folgende von den Projektpartnern ermittelte Ergebnisse diskutiert:

3.1.1.7 Rheologische Untersuchungen von xylanhaltigen Stärkeformulierungen

Die in Abbildung 20 dargestellte Viskosität von Arabinoxylan-Stärke-Lösungen wurde entsprechend der in Kapitel 2.2.9.1 vorgestellten Methode vom TITK ermittelt.

3.1.2.6 Rheologische Untersuchungen von Arabinogalactan

Die in Abbildung 24 dargestellte Viskosität von Arabinogalactan-Stärke- und reiner WSE-Referenz-Lösung bei 64°C wurden entsprechend der in Kapitel 2.2.9.1 vorgestellten Methode vom TITK bestimmt.

3.1.3 Eigenschaften der Xylan-Derivate

Die Derivatisierung der Arabinoxylane wurde nach der in Kapitel 2.1.3 aufgeführten Methode vom TITK vorgenommen. Die in Abbildung 28 dargestellte Viskosität ausgewählter Xylan-Derivate in Mischung WSE im Vergleich zur Viskosität der WX3-WSE-Mischung und reiner WSE bei 64°C wurden entsprechend der in Kapitel 2.2.9.1 vorgestellten Methode vom TITK ermittelt.

3.2.1 Untersuchung xylanhaltiger Formulierungen im Labormaßstab

Der in Abbildung 34 dargestellte Vergleich der Viskosität bei 64°C von Xylan-Stärkemischungen mit autoklaviertem WX1a, WX3a und nicht behandeltem WX1, WX3 wurden entsprechend der in Kapitel 2.2.9.1 vorgestellten Methoden vom TITK ermittelt.

3.2.3 Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse in den Technikumsmaßstab

Die in diesem Kapitel charakterisierten Formulierungen wurden von der PTS nach der in Kapitel 2.1.5.2 oder 2.1.5.3 aufgeführten Methoden hergestellt. Die in Tabelle 28 und 30 aufgeführte Viskosität der Formulierungen wurde entsprechend der in Kapitel 2.2.9.2 vorgestellten Methode von der PTS ermittelt. Der in Tabelle 30 gezeigte Feststoffgehalt der Formulierungen für den Leimpresenauftrag wurde von der PTS bestimmt.

3.3 Charakterisierung beleimter Wellpappenrohapiere

Die in diesem Kapitel charakterisierten Wellpappenpapiere wurden von der PTS nach der in Kapitel 2.1.6.1 aufgezeigten Methode beleimt. Die in Tabelle 32 aufgelisteten Flächenmassen wurden von der PTS bestimmt.

3.3.1 Festigkeiten beleimter Wellpappenrohapiere

Die in Abbildung 39, 40 und 41 gezeigten Festigkeiten wurden von der PTS anhand der in Kapitel 2.2.10 vorgestellten Methoden ermittelt.

3.3.2 Recyclingverhalten der Papiere

Die in diesem Kapitel charakterisierten Papiere wurden von der PTS nach dem in Kapitel 2.1.6.2 erläuterten Verfahren recycelt und der CSB bestimmt. Die in Tabelle 34 aufgelisteten Flächenmassen wurden von der PTS bestimmt.

3.3.2.1 Einfluss des Recyclings auf die Papierfestigkeiten

Die in Abbildung 43, 44 und 45 gezeigten Festigkeiten wurden von der PTS anhand der in Kapitel 2.2.10 vorgestellten Methoden ermittelt.

3.4.2 Thermische Stabilität von Cellulase in Gegenwart von Weizenxyylan

Die Versuchsplanung und Methodenentwicklung wurden von Stephanie Schwarz vorgenommen. Die Durchführung der Versuche erfolgte in Zusammenarbeit von Stephanie Schwarz und Joana Sommer im Rahmen der Seminararbeit „Untersuchungen zum Einfluss von Xylan auf die thermische Stabilität von Cellulasen“ von Joana Sommer.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, 17. Juli 2019

Stephanie Schwarz