

Universität Hamburg, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften,
Fachbereich Biologie

Untersuchungen
zum enzymatischen Bastfaseraufschluss
unter besonderer Berücksichtigung
des Faserhanfes
(*Cannabis sativa* L.)

Abhandlung zur Erlangung des Titels
Doktor der Naturwissenschaften
vorgelegt von
Diplom-Biologe Niels Koschke
Hamburg, 2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Lieberei, Universität Hamburg

2. Gutachter: Prof. Dr. Bernward Bisping, Universität Hamburg

Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.2016

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Vergleich von Länge, Durchmesser und Dichte der heimischen Bastfaserpflanzen (verändert nach SELL und MEDIAVILLA 1999, HANF 1997, MÜSSIG & STEVENS 2010*).	33
Tab. 2: Klassifizierung der Pektindepolymerasen (SEETHALER 1991).	50
Tab. 3: Faserrohstoffe der Firmen Badische Naturfaseraufbereitung, Agrodienst Neerstedt, Holsteinflachs und vom Institut für Angewandte Botanik Hamburg.	52
Tab. 4: Eingesetzte Enzymformulierungen und Herstellerangaben zu den enthaltenen Aktivitäten.	55
Tab. 5: Die unterschiedlichen Retentionszeiten der funktionellen Gruppen des Galacturonsäurestandards zeigen 6 unterschiedliche Detektionen (GalA 1-5: Galacturonic Acid 1-5) zusätzlich zu den internen Standardzuckern Erythrit und Sorbit, die im Beispiel bei 13,9 und 48,5 min detektieren (Veränderte Aufheizungsvariante gegenüber der Abb. 14).	72
Tab. 6: GLC-Analyse der Zuckermonomere aus den pektischen Substanzen des Gas-Chromatogramms Abb. 15. (Analysedaten: Braunschweiger Institut für Lebensmitteluntersuchungen und eigene Untersuchungen).	73
Tab. 7: Messung der Uronsäuregehalte verschiedener Faserhanfrohstoffe nach der MHDP-Methode (BLUMENKRANZ & ASBOE-HANSEN 1973).	77
Tab. 8: Bildung von reduzierenden Zuckern bei Zugabe zum Standardsubstrat Polygalacturonsäure Sigma 3850 bei einer Auswahl der eingesetzten Enzyme.	91
Tab. 9: Gegenüberstellung der Messdaten von mittlerer Feinheit der Faserrohstoffe und der Aufschlussresultate von Laborfärbe- und Pilotanlagenversuchen. Für die Mengenversuche wurden die Enzymprodukte Bioprep 3000L (BioP) und Pectinex Smash (PEXS) eingesetzt.	103
Tab. 10: Stelometerfestigkeiten der verschiedenen Faserhanf-Rohstoffe.	104
Tab. 11: Auswahl von Aufschlussversuchen mit den Messwerten für die mittlere Stelometerfestigkeit und OFDA-Feinheit. Die besten Ergebnisse sind grau hinterlegt.	106
Tab. 12: Zellwandbestandteile des Pflanzenstängels von reifem Grünhanf nach CRONIER, MONTIES & CHABBERT (2005).	113
Tab. 13: Uronsäuregehalten verschiedener Hanfaufbereitungsvarianten nach Heißwasserextraktion (LEUPIN 1998).	115
Tab. 14: Uronsäuregehalten verschiedener Flachsaufbereitungsvarianten.	116
Tab. 15: Zuordnung von FTIR-Banden (verändert und ergänzt nach KOTILAINEN et al. 2000 und KORTE 2001).	126
Tab. 16: Vergleich der Feinheitsklassifizierung von Französischen Flachstandards und Beispielen für Faserhanffeinheiten. *Beim OFDA Verfahren werden die Fasern größer 150µm nicht erfasst, bzw. wurden bei der Probenvorbereitung mit dem Bafa-Laboraauflöser bereits entfernt. Tab. verändert und erweitert nach einer Veröffentlichung des Faserinstituts Bremen (DRIELING 2002).	138
Tab. 17: Vergleichswerte verschiedener Abwasseruntersuchungen von Faserbehandlungen.	148
Tab. 18: HPLC-Untersuchung der Abbauprodukte einer Feuchtkonservierung von Faserhanf (eigene Versuchsreihe am Leibniz-Institut ATB, Bornim. Projekt FENAF 2012).	149

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1:** Darstellung der Leinernte und Verarbeitung am Hechel aus einem ägyptischen Grab (nach DILLMAN 1953). 13
- Abb. 2:** Claas Jaguar Selbstfahrräcksler und reihenunabhängiger Mähvorsatz Kemper Champion 3000 mit einer für die Hanfernte angepassten Schneidvorrichtung. Die Aufnahme entstand bei der Ernte der Sorte Felina 34 der Fa. AGRO-Dienst in der Nähe von Huntlosen, Niedersachsen (eigene Aufnahme 2002). 16
- Abb. 3:** Mikroskopische Darstellung der Einzelfaserenden von Flachs und Hanf, die eine Möglichkeit der Unterscheidung bieten kann (Aus HEERMANN & HERZOG 1931). Bei einigen Hanffaserenden zeigen sich in der oberen Reihe rechts die charakteristischen Verzweigungen. 23
- Abb. 4:** Enzymatisch aufgeschlossene Einzelfaserzelle von Hanf im Elektronenmikroskop (Aufnahme: Faserinstitut Bremen). Die ringförmige Anschwellung zeigt die Faserenden benachbarter Zellen. 23
- Abb. 5:** „Egg Box“-Struktur der Bindung von Calciumionen an die Carboxylgruppen der Polygalacturonsäure. Die Ionen beeinflussen die Gelbildungsfähigkeit der Pektine. 26
- Abb. 6:** Modell der verschiedenen Pektinabschnitte nach ROSE et al. (2000), O’NEILL et al. (1990) und WILLATS et al. (2001). Galacturonsäure (GalA) und Rhamnose (Rha) bilden die Hauptkette des Polymers. Die Seitenketten werden aus den Monomeren Arabinose, Fucose, Galactose, Xylose und Glucuronsäure gebildet. Das Rhamnogalacturonan II ist ein in die Hauptkette eingebundener Oligomerabschnitt mit weiteren, seltenen Kohlenhydraten (Apiose (Api), Acerinsäure (AcefA), Keto-Desoxy-Manno-Octulonsäure (Kdo), Deoxy-lyxo-Heptalurosaricsäure (Dha)). 27
- Abb. 7:** Röststufen von Hanfstängeln. Die rechte Probe ist frisch geernteter Grünhanf, die linke Probe kann als Schwarzhanf eingestuft werden (eigene Aufnahme 2002). 34
- Abb. 8:** Kalibriergerade zur Bestimmung der reduzierenden Zucker. 59
- Abb. 9:** Kalibriergerade zur Messung der Uronsäurekonzentration nach der MHDP-Methode. 60
- Abb. 10:** Fasermessung im FTIR. Auf den Messtisch wird ein Faserknäuel oder eine vorher zu präparierende Substrattablette verbracht und gemessen. Das Einbringen der Fasern in die Messzelle ist einfach und schnell durchzuführen (eigene Aufnahme 2010). 61
- Abb. 11:** Links schiefe Verteilung der Feinheitsgrößenklassen einer chemisch aufgeschlossenen Hanfprobe. Während das arithmetische Mittel bei 17,45 µm liegt, sieht man eine Gewichtung auf den Größenklassen 7-22 µm. Der Median (50% Zentile) liegt bei 15 µm (Die Verteilung kann als Dichtefunktion der log-Normalverteilung beschrieben werden). Die Fasern waren in diesem Versuch so stark aufgeschlossen, dass die Qualität bezüglich der Festigkeit nicht mehr gegeben war und der Kurzfaseranteil hoch lag. 66
- Abb. 12:** Dünnschicht-Chromatographie monomerer Neutralzucker, Glucuronsäure und Galacturonsäure zur Ermittlung der Retentionsstrecken. 70
- Abb. 13:** Dünnschicht-Chromatographie pektischer Substanzen verschiedener Hanf- und Flachsextrakte. Die Uronsäuren sind nicht auf der Kieselgel-Platte mobil, geringe Konzentrationen der monomeren Neutralzucker sind nur als gering gefärbte Flecken erkennbar. Bei der Probe Nr. 11 im rechten Bildrand handelt es sich um eine Polygalacturonsäure. Die ovalen Markierungen dienen der Visualisierung. 70

- Abb. 14:** Gas-Chromatogramm von Galacturonsäure und den internen Standards Erythrit und Sorbit (Verd. 1:20). In dieser Temperaturführungsvariante detektieren bei 9,3 min und 19,1 min die beiden internen Standards (Pfeile), die Peaks zwischen 14 und 18 min sind den funktionellen Gruppen der Galacturonsäure zuzuordnen (Vergl. **Tab. 5**). 72
- Abb. 15:** Gas-Chromatogramm von Grünhanfheißwasserauszügen und den internen Standards Erythrit und Sorbit (Verdünnung 1:20). Die Markierungspfeile sind den internen Standards zugeordnet. Die Auswertung der Detektionen erfolgt in der **Tab. 6**. 73
- Abb. 16:** Veränderung der Zusammensetzung der Zuckermonomeren in der Heißwasserfraktion beim Grünhanf und beim Rösthanf. Die Gesamtmenge an pektischen Substanzen wird beim natürlichen Feldröstevorgang von 5-6 % auf 1-2 % tw. reduziert. 74
- Abb. 17:** Prozentuale Anteile der monomeren Zucker von Grünhanf aus der Heißwasser-Extraktion. 75
- Abb. 18:** Prozentuale Anteile der monomeren Zucker von Grünhanf aus der Oxalsäure-Extraktion. 75
- Abb. 19:** Prozentuale Anteile der monomeren Zucker von Grünhanf aus der Natronlaugen-Extraktion. 76
- Abb. 20:** Reduktion des Uronsäuregehaltes für eine Auswahl von unterschiedlichen Behandlungsvarianten. Man erkennt, dass mit einem zusätzlichen Waschschrift über 70 % der heißwasserlöslichen Uronsäuren an der Faser entfernt werden können (Erhitzen im Autoklaven). Zwei Versuche in der Laborfärbeanlage (L23 und L24) zeigten eine Reduzierung der Uronsäuren auf ca. 65 %. Die hier abgebildeten Enzymvarianten waren: Viscozym (V), Bioprep (B), Citrozym (C), Lyvelin (L), Pectinex Smash (PS), Rohapect (R). W bezeichnet einen vorgeschalteten Waschschrift. 78
- Abb. 21:** FTIR-Diagramm unterschiedlicher Lysate von Faserhanfproben und einer Polygalacturonsäureprobe (Sigma-Aldrich). Es sind deutliche Unterschiede zwischen den NaOH-, Puffer- und heißwasserlöslichen Bestandteilen im Bereich $700\text{--}1.200\text{ cm}^{-1}$, $1.200\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$, $1.500\text{--}1.800\text{ cm}^{-1}$, $2.300\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$ und $2.800\text{--}3.600\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Besonders hohe Absorptionspeaks zeigten die Oxalsäure- und NaOH-Extraktionen in den Wellenzahlen $1.200\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$ und $1.600\text{--}1.780\text{ cm}^{-1}$. 79
- Abb. 22:** FTIR-Diagramm von Faserhanfrohstoffen unterschiedlicher Röstgrade. Die Mengen-Versuche der Pilotanlage wurden mit dem Hanf-Rohstoff GDE 02 durchgeführt. 80
- Abb. 23:** FTIR-Absorptionswerten des Ausgangsmaterials Flachs, Flachspektin unterschiedlicher Extraktionsmethoden und den Flachsfasern nach Enzymbehandlungen (Waschmaschinenversuch Pectinex Smash und 24h Reaktion Lyvelin). 80
- Abb. 24:** FTIR-Spektren der heimischen Bastfaserpflanzen im Vergleich. Der Faserhanf zeigt besonders im Bereich von $1.200\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$, $1.500\text{--}1.700\text{ cm}^{-1}$ und $2.300\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$ höhere Absorptionswerte als die sehr ähnlichen Messwerte von Fasernessel (Klon 13c der Uni Hamburg) und Flachs. 81
- Abb. 25:** Absorptionsbanden von Faserhanfrohstoffen und Behandlungsvarianten. Deutliche Unterschiede zeigen sich im Bereich $900\text{--}1.200\text{ cm}^{-1}$, $1.300\text{--}1.700\text{ cm}^{-1}$, $2.100\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$ und $2.900\text{ und }3.500\text{ cm}^{-1}$. 81

- Abb. 26:** Plattengelschnelltest zum Nachweis von Cellulase-Enzymaktivitäten. Links ist der Cellulasetest für die Produkte Bioprep, Pectinex Smash und Citrozym zu sehen, rechts für die Produkte Rohapect, Lyvelin und Viscozym. Der Abbau zeigt sich durch helle Abbauhöfe des Polymersubstrates, die Kontrolle W (Aqua demin.) im Plattenzentrum zeigt keine Entfärbung. Die blaue Färbung wird durch den niedrigen pH-Wert der Enzymprodukte verursacht. 84
- Abb. 27:** Plattengelschnelltest zum Nachweis der Pectinase-Enzymaktivitäten von Rohapect, Bioprep, Viscozym, Lyvelin, Pectinex Smash und Pectinex Ultra. Der Abbau zeigt sich durch helle Abbauhöfe des Pectinsubstrates, die Kontrolle (Aqua demin.) im Plattenzentrum zeigt keine Entfärbung des mit Rutheniumrot gefärbten Substrates. 85
- Abb. 28:** Plattengelschnelltest zum Nachweis von Xylanase-Enzymaktivitäten. Der Abbau zeigt sich hier an den Beispielen Viscozym, Novabiotec, Citrozym und Pectinex Smash durch helle Abbauhöfe des Xylansubstrates, die Kontrolle (Aqua demin.) in den Plattenzentren zeigt keine Entfärbung des mit Remazolbrilliantblau gefärbten Xylan-Substrates. 86
- Abb. 29:** Abbau von Apfelpektin als Modellsupstrat in Agarose-Gel bei pH 7. Das eingesetzte Volumen betrug jeweils 40µl Enzymprodukt. 87
- Abb. 30:** Abbau von Apfelpektin als Testsubstrat in Agarose-Gel bei pH 8.5 durch die verschiedenen Enzymprodukte. 88
- Abb. 31:** Abbau eines Standardpekts im sauren Wirkungsbereich. Hier zeigen die Fruchtsaftbehandlungsenzyme der Reihe Pectinex eine höhere Abbaurate gegenüber der Pectinlyase zur Baumwollbehandlung. 88
- Abb. 32:** Abbau von Carboxymethylcellulose als halbquantitative Messung der Cellulaseaktivität der kommerziellen Enzymformulierungen Pectinex Smash, Pectinex Ultra und Bioprep 3000L. 89
- Abb. 33:** Abbau von Xylan-Substrat durch kommerzielle Enzymgemische. 90
- Abb. 34:** Häufigkeitsverteilung bei logarithmischer Transformation der Feinheitssklassen (FK) von Faserhanf.. 93
- Abb. 35:** Rohmaterial der Aufschlussversuche GDE02 Hanf der Sorte Fedora 94
- Abb. 36:** Verteilungsmuster der Feinheitssklassen bei einer klassischen chemischen Natronlaugenbehandlung von GDE02-Faserhanf. 94
- Abb. 37:** Häufigkeit der Feinheitssklassen einer gerösteten und chemisch aufbereiteten Hanf-Aufschlussvariante eines Langfaserkammzuges (Handelsprobe aus China). Der Einfluss des Kämmvorganges auf die Verteilung ist deutlich zu erkennen. 95
- Abb. 38:** Ausgangsmaterial der Flachsaufschlussversuche. Das Rohmaterial wies eine geringe Röstung und gelbliche Färbung auf. 95
- Abb. 39:** Diagramm der Häufigkeit der Feinheitssklassen einer feldgerösteten und kardierten Flachssprobe. 96
- Abb. 40:** Verteilung der Feinheitssklassen einer enzymatischen Faseraufbereitung von Flachsfasern in einem Mehrstufenprozess. Die Variante zeigt eine starke Vereinzelung der Fasern mit einem großen Kurzfasernanteil, der einen anschließenden Spinnprozess behinderte. 96
- Abb. 41:** Verteilungsmuster der Feinheitssklassen eines Soda-Aufschlusses von ungerösteten Fasernesseln (*Urtica dioica* L., Klon 13 der Uni Hamburg). Die Nessel zeigt ein flaches und breiteres Verteilungsmuster als die anderen heimischen Bastfaserpflanzen, die Elementarfasern der Nessel bilden nach BREDEMANN (1959) keine Faserbündel. 97
- Abb. 42:** OFDA-Faserbreitenverteilung nach dem Waschschrift als erster Prozessstufe in einer enzymatischen Hanf-Aufschlussvariante. 97

- Abb. 43:** OFDA-Faserbreitenverteilung nach der zweiten Prozessstufe in einer enzymatischen Aufbereitungsvariante. 98
- Abb. 44:** Steiles Verteilungsmuster des Hanfrohmaterials GDE02 nach mehrfachen enzymatischen Behandlungs- und Waschschritten. 98
- Abb. 45:** OFDA-Faserbreitenverteilung verschiedener Ausgangsmaterialien und maximaler Auflösungsgrad mit Hilfe klassischer und enzymatischer Aufschlussmethoden. 99
- Abb. 46:** Variation verschiedener Rohstoffe und Aufschlussversuche. Die beiden Säulen rechts zeigen eine chemisch aufbereitete und gekämmte Hanfprobe und eine enzymatisch aufbereitete Faser aus sehr feinem Rohstoff C4-Hanf. Die Auflösung der Verteilungshäufigkeiten in die Verteilungsparameter 25-, 50-, 75-Quantilen (q_{25} , q_{50} , q_{75}), arithmetisches Mittel und Komfortwert sowie die Standardabweichung ermöglicht eine Qualitätsbeurteilung der Faserbreitenverteilung anhand der Boxplot-Diagramme. 100
- Abb. 47:** Überblick von Aufschlussversuchen, die mit unterschiedlichen Rohmaterialien durchgeführt wurden. Die Versuche rechts im Diagramm zeigen ähnliche Verteilungen von Hanfversuchen (LV844) und chemisch aufgeschlossenen Varianten. Die Feinheiten der besten Flachversuche werden nicht erreicht (LV Flach-Diagramm rechts). 101
- Abb. 48:** Faserbreitenverteilung von enzymatischen Labor- und Laborfärbeanlagenversuche. Der Flachversuch mit der Industriewaschmaschine (P331) zeigt ebenfalls eine gute Faserbreitenverteilung. Die Werte der Versuche im Becherglasmaßstab werden nicht erreicht. 102
- Abb. 49:** Faserbreitenverteilungen der Pilotanlagen- und der Laborfärbeanlagenversuche. Deutlich feinere Verteilungen zeigten die Laborversuche LV830 und LV831 im Becherglasmaßstab. Das Rohmaterial GDE02 findet sich in der 1. Säule links. 102
- Abb. 50:** Gegenüberstellung der Faserkennwerte Festigkeit und Faserbreite einer Auswahl der Aufschlussversuchen. Das Zielfenster (Rot abgegrenzter Bereich) zeigt die Ergebnisse, deren Werte für Mittlere OFDA-Faserbreite und Stelometer-Festigkeit als ausreichend definiert wurden. 105
- Abb. 51:** Ergebnisse für die Mittelwerte OFDA-Feinheit und Stelometer-Festigkeit ausgewählter Versuche. Die roten Kreise markieren mittlere OFDA-Feinheiten im gesuchten Zielfenster Faserbreite $< 25\mu\text{m}$ bei einer Anforderung einer Stelometer-Festigkeiten größer 30 cN/tex . 108
- Abb. 52:** Größenklassen der IFS Standardmuster. Diese zeigen beim Flachs große Ähnlichkeit zu den Werten, die mit dem Airflow-Verfahren gemessen werden. 137
- Abb. 53:** Fibershape-Messzeugnis der Fa. IST AG. Dieses Messverfahren erlaubt eine große Anzahl von Proben in kurzer Zeit zu bearbeiten, da das Einbringen der Proben in den Diarahmen wenig Zeitaufwand erfordert. Eine direkte Vergleichbarkeit mit den Werten des OFDA-Verfahrens erscheint aufgrund der unterschiedlichen optischen Auflösungen nur nach Kalibrierung mit Faserstandards möglich. 139

Abkürzungsverzeichnis

AG	Arabinogalactan
Ara	Arabinose
Bay	Enzymprodukt Baylase EVO (Fa. Bayer)
Biop	Enzymprodukt Bioprep 3000L (Fa. Novozymes)
C	Enzymprodukt Citrozym (Fa. Novozymes)
C2–Hanf	(Rösthanf mit Trockenaufbereitung durch Fa. Bahmer)
cN/Tex	Centi Newton pro Tex (textile Festigkeitsangabe)
DC	Dünnschichtchromatographie
Fuc	Fucose
Gal	Galactose
GalA	Galacturonsäure
GDE02-Hanf	(Hanf der Ernte Gardelegen 2002 Fa Agrodienst)
Geyer-Hanf	(Hanf der Ernte 2001 Anbau Geyer Fa Agrodienst)
GLC	Gasliquid Chromatographie
Glu	Glucose
HG	Homogalacturonan
L	Laboranlagenversuch
Liv	Enzymprodukt Livellin (Fa. Livel)
LV	Laborversuch
Man	Mannose
MHDP	Metahydroxybiphenyl
NB	Enzymprodukt Novabiotec
Novo	Enzymprodukt Novoshape (Fa. Novozymes)
OFDA	Optical Fiberdiameter Analyser
P	Pilotanlagenversuch
PEXS	Enzymprodukt Pectinex Smash (Fa. Novozymes)
PEXU	Enzymprodukt Pectinex Ultra (Fa. Novozymes)
R5-Hanf	stark geröstete Hanfvariante (Schwarzhanf)
RG I	Rhamnogalacturonan I
RG II	Rhamnogalacturonan II
Rha	Rhamnose
Roha	Enzymprodukt Rohapect (Fa. Röhm)
Tex	Fasermasse 1 Gramm bezogen auf 1.000 m Länge
TG	Trockengewicht
V	Enzymprodukt Viscozym (Fa Novozymes)
Xyl	Xylose

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	12
2	Sachkapitel	13
2.1	Kulturhistorischer Rückblick der Bastfasernutzung	13
2.2	Nutzungsmöglichkeiten, Inhaltsstoffe und Verarbeitung von Faserhanf und Flachs	17
2.3	Biologische Grundlagen	19
2.3.1	Botanische Beschreibung	19
2.3.2	Der Zellwandaufbau der Bastfaserzellen	20
2.3.3	Morphologie / Anatomie der Bastfaserzellen	21
2.3.4	Interfibrilläre Matrix und Primärwand	24
2.3.5	Cellulose	24
2.3.6	Pektin und pektische Polysaccharide	25
2.3.7	Hemicellulosen	28
2.3.8	Funktion der pektischen Polysaccharide	29
2.3.10	Weitere Strukturmodellvarianten von Pektin	31
2.3.11	Lignin	31
2.3.12	Primärfasern / Sekundärfasern	32
2.4	Physikalische Parameter der Hanf- und Flachsfasern	32
2.5	Natürliche Prozesse beim Abbau pektischer Substanzen	33
2.6	Weitere Verfahren der Faseraufbereitung/Fasergewinnung	36
2.6.1	Chemische Modifikation	36
2.6.2	Physikalisch-chemische Modifikation	37
2.6.3	Mikrobiologische/enzymatische Modifikation	38
2.7	Fasern und modifikatorische Eigenschaften	39
2.7.1	Altersspezifische Unterschiede	39
2.7.2	Sortenspezifische/genotypische Unterschiede der Faserhanfpflanze	40
2.7.3	Artenunterschiede der Bastfaserpflanzen	41
2.7.4	Standortspezifische Unterschiede	42
2.7.5	Anbau-/ Erntespezifische Unterschiede	42
2.7.6	Technische Modifikation	44
2.8	Optimieren der Produkte	44
2.8.1	Qualität der Produkte und der Produktherstellung- Betrachtung der verschiedenen Qualitätsindikatoren	44
2.8.2	Optimierung der Produkte: Quantität	45
2.8.3	Prozessoptimierung	45
3	Problemstellung	47

4	Material und Methoden	51
4.1	Faserrohstoffe	51
4.2	Kommerzielle Enzympräparate	53
4.3	Untersuchungsmethoden: Chromatographische Verfahren	55
4.3.1	Analyse der pektischen Substanzen mit Hilfe einer Dünnschichtchromatographie (TLC) der hydrolysierten Zuckermonomere	55
4.3.2	Analyse der pektischen Substanzen mit Hilfe einer gaschromatographischen Untersuchung (GC-Analyse) der hydrolysierten Zucker	56
4.3.3	Bestimmung der reduzierenden Zucker	58
4.3.4	Bestimmung des Uronsäuregehaltes: Metahydroxydiphenyl-Methode (MHDP- bzw. Phenylphenol-Methode)	59
4.4	Messung von Fasern und pektischen Substanzen mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer	61
4.5	Messung verschiedener Kohlenhydrat-Depolymerisierungs-Aktivitäten mit Hilfe des Lochplatten-Tests (Cup-Plate-Test)	62
4.6	Bestimmung der physikalischen Faserkennwerte	63
4.6.1	Messung der Faserfeinheit (Faserbündelbreitenmessung und Faserbreitenmessung)	63
4.6.2	OFDA-Verfahren zur Feinheitsermittlung	65
4.6.3	Weitere Methoden der Vermessung von Elementarfasern:	66
4.6.4	Faserfestigkeit: Messung der Festigkeit mittels Zugprüfung	67
5	Ergebnisse	69
5.1	Analyse pektischer Substanzen: Chromatographische Verfahren	69
5.1.1	Dünnschicht-Chromatographie	69
5.2	Gaschromatographische Untersuchung von Kohlehydrat-Monomeren der pektischen Substanzen von Flachs und Hanf	71
5.2.1	Gaschromatographische Analyse der pektischen Substanzen heimischer Faserpflanzen aus verschiedenen Röstestadien	74
5.3	Bestimmung von Uronsäuregehalten als Indikator zum Abbau pektischer Substanzen	77
5.4	Faser- und Pektinmessungen nach dem FTIR-Verfahren	79
5.5	Enzymaktivitäten	84
5.6	Enzymaktivität: Ergebnisse des Substratabbaues im Cup-Plate Test	87
5.7	Messung der reduzierenden Zucker	91
5.8	Faseranalysen: Physikalische Faserkennwerte - Verteilung der Faserbreitenklassen	92
5.9	Ergebnisse der Untersuchungen zur Faserfestigkeit	104
5.10	Faserkollektiv-, Faserbündel- und Einzelfaserfestigkeit	109
6	Diskussion	112

6.1	Pektische Polysaccharide der Bastfaserpflanzen	112
6.2	Unterscheidung der Angaben von Pektin- und Uronsäuregehalt	115
6.3	Abbau pektischer Substanzen von Bastfaserpflanzen durch kommerzielle Enzymgemische	119
6.4	FTIR- Analyse: Interpretation der Spektren	126
6.5	Faseraufschluss: Enzymatische Behandlung des Fasermaterials	130
6.6	Enzymaktivität	131
6.7	Umsetzung der Laborversuche in die Maßstäbe Labor-Färbeanlage und Pilotanlage	132
6.8	Grenzen des Aufschlussverfahrens	134
6.9	Ausblick und Handlungsbedarf	134
6.10	Qualitätskriterien textile und technische Fasernutzung	135
6.10.1	Faserfeinheit und OFDA-Faserbreitenverteilung	135
6.10.2	Festigkeit	140
6.10.3	Modifikatorischer Einfluss auf die Faserfestigkeit	143
6.10.4	Fasersortimente	146
6.10.5	Modifikation: Sortenabhängige Eigenschaften	147
6.11	Abwasserproblematik: Abbauprodukte der Aufbereitungsverfahren	147
7	Zusammenfassung	151
8	Summary	153
9	Literaturverzeichnis	155

1 Einleitung

Die heimischen Faserpflanzen Hanf (*Cannabis sativa* L.), Lein (*Linum usitatissimum* L.) und Nessel (*Urtica dioica* L.) bieten als Nutzpflanzen eine Reihe von wertvollen Produkten, bei denen besonders die Bastfasern eine große Wertschöpfungsmöglichkeit bieten. In den letzten Jahren sind die Anbauzahlen für Faserpflanzen in Deutschland stark zurückgegangen, obwohl die Faserprodukte als technische und textile Faser und in Spezialanwendungen vielfältig verarbeitet werden und ein großes Marktvolumen besitzen. Der Anbau von Faserpflanzen in Deutschland tritt aufgrund der Konkurrenz zu Energiepflanzen und anderen Agrarprodukten mit höheren Erlösen oder Fördermöglichkeiten derzeit in den Hintergrund und wurde bis auf wenige Betriebe fast vollständig aufgegeben. Die klimatischen Bedingungen sind in Deutschland für das Nachernteverfahren der Feldröste hinderlich und haben besonders beim Leinanbau für häufige Ernteaufschübe gesorgt. Während der Feldliegezeit Mitte September kommt es häufig zu Schlechtwetterlagen, bei denen der Rösteprozess zu stark beschleunigt wird und das Erntegut verdirbt bzw. nicht trocken vom Feld geborgen werden kann. Die Feldröste, bei der über mikrobiologische und physikalisch/ chemische Effekte eine Vereinzelung der Faserbündel über den Abbau der Pektine und Hemicellulosen erfolgt, ist aber Voraussetzung für die Faserverfeinerung in einer klassischen Trockenaufbereitungslinie. Es wurden verschiedene Verfahren der Ernte und Trockenverarbeitung der ungerösteten Pflanzen entwickelt, die Qualität der so gewonnenen Fasern liegt aber hinter der Qualität der Fasern der klassischen Aufbereitungsmethode zur Gewinnung von Langfasern bzw. textilen Fasern zurück.

Ein Aufschlussverfahren mit geringen Witterungsrisiken und geringen ökologischen und ökonomischen Kosten würde den Schlüssel zu einer hohen Wertschöpfungskette und der Chance auf einen vermehrten Anbau der Faserpflanzen darstellen.

Daher wurde die Zielvorstellung eines enzymatischen Aufschlussverfahrens mit einer stark verkürzten Feldröste/Feldliegezeit und einer enzymatischer Behandlung der Rohfaser in einem Nassverfahren entwickelt. Das Qualitätsziel sollte dabei den feldgerösteten Pflanzen entsprechend oder überlegen sein, um bei der Fasergewinnung eine hohe Wertschöpfung zu erreichen. Die höchsten Preise werden derzeit bei der Produktion von textilen Leinen-Langfasern erzielt, hierbei sind aber die Prozesskosten ebenfalls am höchsten.

2 Sachkapitel

2.1 Kulturhistorischer Rückblick der Bastfasernutzung

In der historischen Entwicklung der Kulturpflanzen zeigte sich, neben der Züchtung und Nutzung der Nahrungsmittelpflanzen, eine sehr frühe Nutzung der Bastfaserpflanzen, von denen Nessel, Lein und Faserhanf in Deutschland heimisch sind. Die Nutzung von Pflanzenfasern begleitet den Menschen mit Beginn der Dokumentation und ist aus frühesten Menschheitsgeschichte bekannt. Die Fasern finden sich als Sklerenchymfasern im Stängel der Bastfaserpflanzen aus dem sie herausgelöst und verarbeitet werden. Neben den Sklerenchymfasern des Flachses (*Linum usitatissimum* L.) und der Großen Brennnessel (*Urtica dioica* L.) werden schon seit Jahrtausenden die Sklerenchymfasern des Hanfes (*Cannabis sativa* L.) als textiler und technischer Werkstoff genutzt. Etwa ab der Jungsteinzeit wurden Fell- bzw. Lederkleidung mit Fäden aus Bastfaserpflanzen zusammengenäht und Funde zeigen die Nutzung von Bastseilen und Bastfasernetzen (u.a. v. TRÖLTSCHE 1902).

Ägyptische Mumien wurden in Leinenbinden eingewickelt, daneben zeigen Bild-darstellungen (**Abb. 1**) aus einem ägyptischen Grabmal Hinweise auf Flachs- bzw. Leinanbau und Leinverarbeitung vor etwa 5.000 Jahren. Flachs bzw. Lein ist damit eine der ältesten Kulturpflanzen der Welt (DILLMAN 1953).

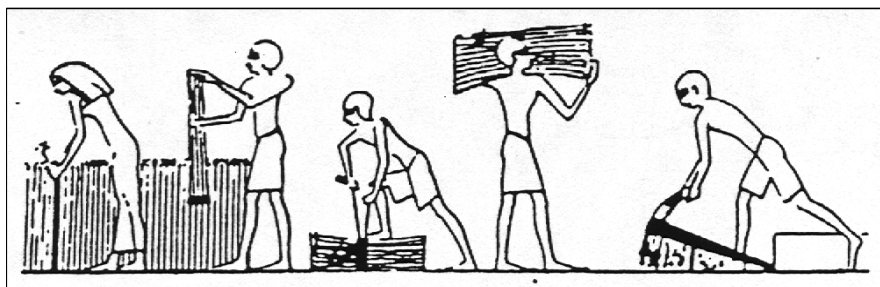


Abb. 1: Darstellung der Leinernte und Verarbeitung am Hechel aus einem ägyptischen Grab (nach DILLMAN 1953).

Hanf ist ebenfalls eine alte Kulturpflanze; er wird seit mehr als 10.000 Jahren angebaut. Als ursprüngliche Heimat des Hanfes gelten die Gebirge Zentralasiens, von dort gelangte die Pflanze nach China, Indien und Persien (ZENG YI et al. 1995). Die ältesten europäischen Hanfnachweise sind etwa 5.500 Jahre alt und stammen aus einem Grabungsfund im Kreis Eisenberg/Thüringen (ROTHMALER & NATHO 1957). In China fanden sich Hanfstoffe und Hanfschnüre aus der Zeit von 4200-3200 v. Chr., auch die älteste Papierprobe aus Hanffasern konnte in China aus dem ersten Jahrhundert v. Chr. nachgewiesen werden (SANDERMANN 1992).

In Ägypten sollen sich Hanfgrabbeilagen im Grab des Amenophis IV befunden haben (1340 v. Chr). Herodot berichtet 484 v. Chr. in seinen Reiseberichten von qualitativ hochwertigen Hanfkleidern aus Thrakien (nördl. Schwarzes Meer), die nicht von Leinenbekleidung zu unterscheiden war (HEUSSER 1924).

Karl der Große hat 812 n. Chr. in seiner Anbauverordnung („*Capitulare de villis vel curtis imperii*“) Bestimmungen zur Ausbreitung des Hanfanbaus (unter der Bezeichnung *canava*) in Franken erlassen (HEUSSER 1924). Während im 14. und 15. Jahrhundert nach der Erfindung der Buchdruckkunst die Papierherstellung einen großflächigen Anbau von Hanf benötigte, begann die Blüte des textilen Flachs- und Hanfanbaus in Mitteleuropa ab dem 16. Jahrhundert. Daher finden sich noch viele Ortsnamen mit dem Hinweis auf die Bedeutung des Faserpflanzenanbaus und der Faserverarbeitung, wie zum Beispiel die Orte Hanfmühl, Hanfbachtal, Hennef, Hennep, Flachsberg, Bleichenbach, Bleichheim, Hecheln, Schwinge. Der Hanfanbau hatte um 1880 seine Blütezeit in Schwaben, Baden, Franken und in den Flusstälern Deutschlands (Rheintal, Neckar), aber auch an der Ostseeküste (Königsberg, ehem. Ostpreußen). Hier wurden die Hanfpflanzen für Textilien und zur Seil-, Schiffssegel und Netzherstellung für die Fischer, sowie für Flaggen und Uniformen angebaut und verarbeitet.

Zu dieser Zeit wurde in Deutschland auf einer Fläche von 150.000 Hektar Hanf angebaut. Die Anbaufläche für Flachs betrug um 1875 etwa 215.000 Hektar. Die billigere und maschinell leichter und schneller zu verarbeitende Baumwolle (*Gossypium hirsutum* L.) verdrängte am Ende des 18. Jahrhunderts die anderen Faserpflanzen aus dem Textilsektor. Mit der Entwicklung der Dampfschiffahrt nahm auch der Bedarf an Hanf für die Takelage stetig ab. Im Jahr 1883 wurden aber noch 90% des weltweiten Papierbedarfs aus Hanf und Flachs gedeckt (BÓCSA et al. 2000), obwohl schon 1843 das Patent von KELLER zur Gewinnung von Papier aus Holzschliff angemeldet und 1866 das Sulfitverfahren zur Papiergewinnung aus Holzfasern von THILGMAN in den USA entwickelt worden war.

Nach dem ersten Weltkrieg widmete sich am Hamburger Botanischen Staatsinstitut Gustav Bredemann von 1920-1959 der Erforschung der heimischen Faserpflanzen. Dies führte zur Zucht einer Vielzahl von Sorten bzw. Vegetationsklonen von Faserhanf, Fasernessel und Flachs. Die Züchtung geeigneter Faserhanfsorten erfolgte aus verschiedenen italienischen, deutschen und russischen Herkünften. Nur einige Dutzend Nessel- und wenige Hanfsorten konnten nach dem zweiten Weltkrieg am Botanischen Institut in Hamburg und am Institut für Züchtungsforschung in Ahrensburg erhalten werden. Die Erhaltungssammlung wurde inzwischen in Hamburg aufgegeben, die

ehemaligen Hamburger Fasernesselklone werden am Institut für Pflanzenkultur in Solkau (Niedersachsen) vegetativ vermehrt und aufbewahrt. Die übrigen Flachs- und Hanfzüchtungen scheinen in Deutschland verloren gegangen zu sein.

Informationen über die damaligen Sorten liegen noch am St. Petersburger Vavilov-Institut vor. In der dortigen Genbank sollen 397 Hanf-Sorten existieren, darunter 72 deutsche Faserhanfzüchtungen (GRIGORYEV & MIROSHNIKOV 1998).

Die Anbaufläche von Hanf in Deutschland sank gegen Ende des 19. Jahrhunderts von 150.000 Hektar zur Blütezeit auf unter 2.000 Hektar. In der Zeit vor dem zweiten Weltkrieg gab es Anstrengungen die Faserpflanzen Nessel und Hanf vermehrt als Ersatzprodukte anzubauen, noch 1945 wurden in Deutschland 40.000 Hektar Hanf angebaut (BREDEMANN 1959, HERER 1994). Der nach dem Ende des zweiten Weltkrieges nur noch unbedeutende Anbau von Faserhanf in Deutschland endete mit einem Anbauverbot und der Änderung des Betäubungsmittelgesetzes von 1982. Im Jahr 1996 wurde der Anbau mit der Einführung einer Positiv-Sortenliste in der EU wieder erlaubt, er ist allerdings mit umfangreichen Melde- und Anbaubestimmungen verbundenen. Zurzeit dürfen 48 Hanfsorten mit einem Gehalt von unter 0,2% Trockengewicht THC (delta-9-Tetra-Hydro-Cannabinol) zur Fasergewinnung in Europa angebaut werden. Dies sind die sogenannten beihilfefähigen Hanfsorten nach der BLE-Sortenliste (BUNDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT UND ERNÄHRUNG 2016).

Bei der Zulassungsprüfung der Sorten werden die unterschiedlichen Cannabinoide gemessen, für die Zulassungsgenehmigung ist allein der Gehalt des psychoaktiv wirksamen THC's von Bedeutung. Die Messung des THC-Gehaltes erfolgt durch Stichproben einer Sorte eines Bestandes auf 30% der Anbauflächen zu dem Zeitpunkt, wenn 50% der Hanfsamen des Bestandes ausgereift sind (meist Mitte August).

Bis heute konnten in Deutschland die Flächenzahlen für den Hanfanbau nicht stabilisiert werden, obwohl die eigentliche Erntetechnik inzwischen durch neue Maschinenentwicklung eine hohe Flächenleistung erreicht hat (**Abb. 2**).

Eine Analyse verschiedener Ernteverfahren findet sich u. a. bei BOCSA & KARUS (1997) und GUSOVIVUS (2002). Vergleichend werden verschiedene Erntegeräte der Firmen Blücher, Claas, Kemper und Bahmer, aber auch klassische Doppelmessermäherwerke in ihren Einzelheiten beschrieben. Eine Besonderheit zeigt eine Gerätekombination der Badischen Naturfaseraufbereitung GmbH (BAFA), die eine gleichzeitige Stroh- und Körnerernte und Gutseparierung ermöglicht (www.bafa-gmbh.de/ernte.htm).



Abb. 2: Claas Jaguar Selbstfahrhäcksler und reihenunabhängiger Mähvorsatz Kemper Champion 3000 mit einer für die Hanfernte angepassten Schneidvorrichtung. Die Aufnahme entstand bei der Ernte der Sorte Felina 34 der Fa. AGRO-Dienst in der Nähe von Huntlosen, Niedersachsen (eigene Aufnahme 2002).

Die wirtschaftliche Bedeutung der Flachsverarbeitung ist in Deutschland wesentlich größer als die der Hanfverarbeitung. Die Anbauzahlen aller Bastfaserpflanzen in Deutschland sind derzeit gering (im Jahr 2015 ca. 500 ha), die Wertschöpfung der Flachsfaserverarbeitung und die Nachfrage nach Flachstextilien ist aber so groß, dass ein viel größeres Flächenäquivalent von weltweit importiertem Flachs verarbeitet wird (z.B. 130.000 Hektar in 2008). Laut Bericht der European Commission of Agricultural and Rural Development erreichte der Anbau aller Bastfaserpflanzen in Europa 2009 zusammen etwa 120.000 Hektar.

2.2 Nutzungsmöglichkeiten, Inhaltsstoffe und Verarbeitung von Faserhanf und Flachs

Die Pflanzentrockenmasse des Hanfes setzt sich aus 5-15 % Samen, 12-20 % Blättern und 60-70 % Stängel zusammen. Die Stängelmasse kann zwischen 20 und 30 Gewichtsprozent Bastfasern und zusätzlich zwischen 50 und 60 % Schäbenanteil (verholzter Markteil des Stängels) enthalten (VAN DER WERFT 1991). Abweichende Literaturangaben finden sich für den Fasergehalt bei DE MEIJER 1995 (12-35 % TG), MARTENS 1998 (10-25 % TG) und GRIGORYEV & MIROSHNIKOV 1998 (15-34 % TG). BREDEMANN beschrieb 1922 eine Methode zur Fasergehaltsbestimmung bei Bastfaserpflanzen und wies bereits auf die Unterschiede der unterschiedlich genormten Messmethoden zur Fasergehaltsbestimmung hin. Er gibt für die Zuchtsorten einen erzielbaren mittleren Reinfasergehalt von 25 % an, der einer technischen Ausbeute von 33 % der Trockenmasse des Stängels entspricht. Ein Reinfasergehalt von 30 % konnte in den Bredemannschen Sortenversuchen bei mehreren Sorten erreicht werden.

Die Nutzung der Hanfpflanze in Deutschland beschränkt sich überwiegend auf die Faser- und Schäbennutzung, obgleich prinzipiell die Samennutzung zur Ölgewinnung, speziell der ungesättigten Fettsäuren Linol- und Linolensäure, oder zur Saatgutgewinnung geeignet ist. Eine ausreichende Reifung der Samen ist in Deutschland nur bei besonders früh reifenden Sorten und in klimatisch günstigen Gebieten möglich. Schon bei BREDEMANN war eines der Zuchtziele die Schaffung früh reifender Sorten mit hohem Faser- und Strohertrag (schriftl. Mitteilungen aus dem Nachlass G. BREDEMANN im Archiv der ehem. Angewandten Botanik Hamburg).

Mögliche Erträge für den Faserpflanzenanbau von Hanf wurden in Versuchen der Forschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) in Braunschweig 1996-1998 für verschiedene Hanfsorten ermittelt (HÖPPNER & MENGE-HARTMAN 2007). In Deutschland lag der Ertrag bei 6-8 t/ha Hanfstroh, gegenüber von 9-11 t/ha Hanfstroh im südlichen Russland. In den Anbauversuchen konnte ein möglicher Erlös von 905-1.095 Euro/ha erwirtschaftet werden. Die Flächenprämie im Jahr 2002 betrug bei dieser Berechnung 335 Euro/ha. Die möglichen Samenerträge für den gemäßigten Klimaraum wurden in Anbauversuchen in Österreich von 1991-1995 geprüft, sie lagen bei 600-1.200 kg/ha. Der Samenanbau würde sich wegen der wertvollen Fettsäuren im Hanföl zur Ölgewinnung eignen, die Samen enthalten bis zu 35 % Fett. Die Fettsäuren von Hanföl setzen sich zusammen aus 4-10 % Palmitinsäure, 4-10 % Stearinsäure, 10-11 % Ölsäure und den dominierenden 46-70 % Linolsäure (C18:2) und 15-28 % Linolensäure (C18:3) mit bis zu 2,5 % Gamma-Linolensäure (RATHBAUER 1994). Linolsäure und

Linolensäure liegen im Hanfsamen in der Cis-Konfiguration vor, die den besonderen Ernährungswert dieser ungesättigten Fettsäuren darstellt (SCHUSTER 1992, STEINEGGER & HAENSEL 1988).

Neben der Nutzung zur Herstellung von Margarine und als Speiseöl kann Hanföl auch für die Herstellung von Kosmetikvorprodukten und medizinischen Salben genutzt werden (SAPINO et al. 2005).

Die Öl- und Samengewinnung ist in Deutschland und den nordeuropäischen Ländern in den meisten Anbaubereichen klimatisch benachteiligt, die Samen können sich hier aber ausreichend entwickeln. Auf dem Feld verbliebene Samen der vorjährigen Ernte können zum Auskeimen auf den Anbauflächen kommen (eigene Beobachtungen 2011 am Leibnizinstitut für Agrartechnik, Bornim).

Bei der Fasergewinnung ist die Nutzung der Hanfschäben inzwischen als bedeutendes Koppelprodukt integriert. Verbreitet ist die Nutzung als Tiereinstreu z.B. für die Kleintierhaltung oder Pferdezucht. Die Schäben gelten als nicht durch Pflanzenschutzmittel belastet wie z.B. Getreidestroh-Einstreu und durch den geringen Staubgehalt und die gute Feuchtigkeitsregulierung als weniger allergieauslösend (Mitteilungen Fa. Hempflex <http://hempflex.com/de/produkte> 10/2011 und BaFa http://www.bafa-gmbh.de/pdf/Einstreu_Prospekt_2010-web.pdf 10/2011 auf den jeweiligen Hersteller-Internetseiten). Hanfschäben können auch zur Herstellung von Spanplatten genutzt werden. Eine Feldentholzung der Hanfpflanze mit dem Verbleib der Schäben als Nährstoffrückführung auf dem Feld ist bisher verworfen worden, obwohl dies die zu transportierenden Massen stark verringern würde. Gegen eine Feldaufbereitung spricht allerdings der Verlust des wertvollen Koppelproduktes Schäben.

Die Fasernutzung teilt sich je nach Verarbeitungsweg in verschiedene Bereiche. Als höchste Wertschöpfungsmöglichkeit kann die Langfasergewinnung und die Verarbeitung als technische Spezialfaser oder textile Faser für strapazierfähige Kleidung angesehen werden. Das bei der Aufarbeitung anfallende Hanfwerg (Flockenhanf), das sind die Kurzfasern unterschiedlicher Feinheit, kann als Dämmstoff eingesetzt werden, als Zellstoff für Spezialpapiere (Banknoten, Teebeutel, Zigarettenpapier, Filterpapier), oder als Glasfaserersatz für die Herstellung von Verbundwerkstoffen und in der Spritzguss-Technik z.B. als Isolierung, Füllstoff, Bauteil- und Innenverkleidungsträger in der Automobil-, Luftfahrt- und Eisenbahnindustrie. Die anbautechnischen Vorteile der Hanfpflanze treten bei der Nutzung der Faserrohstoffe in den Hintergrund gegenüber den niedrigen Rohstoffpreisen anderer Fasern. Die hohen Aufbereitungskosten der Bastfaserverarbeitung sind der entscheidende Nachteil

gegenüber den anderen Naturfaser-Alternativen wie z. B. Holz-, Baumwoll- (*Gossypium hirsutum* L.), Sisal- (*Agave sisalana* PERRINE), Kokos- (*Cocos nucifera* L.) sowie Manilahanf- (*Musa textilis* NÉE) und Kapokfasern (*Ceiba pentandra* MILL.).

Aufgrund ihrer Eigenschaften ist die Hanffaser, trotz der geringen Elastizität und Dehnung, für alle denkbaren Fasernutzungsformen geeignet (u.a. BOCSA & KARUS 1997). Die Kriterien für die textile Nutzung werden durch die erzielbare Feinheit unter Beibehaltung einer möglichst guten Festigkeit bestimmt und begrenzen damit die zu erzielende Wertschöpfung. Der Vorteil der Hanffasern bei textiler Verwendung liegt in einer hohen Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß, Nässe und mechanische Beanspruchung sowie der Durchlässigkeit für Schweiß und einer hohen Saugfähigkeit (AYOSO 1996).

In Deutschland wird keine Hanflangfaser mehr zur Herstellung von Feintextilien verwendet, während in Frankreich noch in den 90er Jahren Hanffasern zur Herstellung von Oberbekleidung und in Mischgarnen für die Sockenproduktion verwendet wurden (BÖCK 1993). Neben den unterschiedlichen Fettsäuren aus den Samen eignen sich weitere Inhaltsstoffe der Hanfpflanze für eine Nutzung. In den Drüsenhaaren der Epidermis werden Pflanzenharze gebildet. Mehr als 400 unterschiedliche Inhaltsstoffe sind bisher darin identifiziert worden, darunter Wachse, Terpene, Phenole, ätherische Öle und etwa 66 verschiedene Cannabinoide (terpenoide Benzopyran-Derivate) inklusive des psychoaktiven Delta-9-Tetrahydro-Cannabinols (TURNER et al. 1980). Der Gegenspieler des THC ist das Cannabidiol (CBD). Weitere wichtige Cannabinoide sind Cannabinol (CBN), Cannabigerol (CBG) und Cannabichromen (CBC) (ELSOHLY 2001). Eine Erforschung medizinischer Wirkstoffe der Hanfpflanze und ihrer therapeutischen Funktionen, die schon im Altertum bekannt waren, wird erst in neuerer Zeit wieder verfolgt (ELSOHLY 2001, WAGNER et al. 2003, APPENDINO et al. 2008).

2.3 Biologische Grundlagen

2.3.1 Botanische Beschreibung

Der Hanf (*Cannabis sativa* L.) gehört zur Familie der *Cannabaceae* (Hanfgewächse). Er ist eine einjährige, windbestäubte, ursprünglich zweihäusige Kurztagspflanze mit einer bis zu 2 m langen Pfahlwurzel (HEUSSER 1924). Die männlichen Blüten sind in den Blattachseln als Rispen angeordnet, die weiblichen Blüten als Trauben. Nach der Abgabe des Pollens sterben die männlichen Pflanzen (der sogenannte Femelhanf) ab.

Die weiblichen Blüten bilden nach der Bestäubung rundliche bis eiförmige ölhaltige Früchte (Nüsse bzw. Achänen). Die Wuchshöhe der Hanfpflanze kann drei bis vier Meter betragen, in Ausnahmen bis zu fünf Metern. Der Stängel ist 1-3 cm dick und im Querschnitt gerieft und rund bis oval, je nach Herkunft. Der Gattung *Cannabis* wird nur eine Art *Cannabis sativa* zugeschrieben, die Unterteilung in die Varietäten var. *vulgaris* ALEFELD, var. *indica* LAM., var. *gigantea* ALEFELD und var. *ruderalis* JANISCH ist umstritten (SMALL 1979). Eine Unterscheidung der Faserhanfsorten in nördliche (niedrige und frühreife) Rassen und südliche (hochwüchsige und spätreife) Rassen ist dagegen üblich (HOFFMANN 1961, BÓCSA 1995).

Zu der Problematik der Fasergehaltsbestimmung von Bastfaserpflanzen definierte BREDEMANN 1922 die verschiedenen Methoden, in den 40er Jahren entwickelte er eine praktikable Methode mit einem Laugenaufschluss im Autoklaven. Der Fasergehalt ist im Stängel der Hanfpflanze unterschiedlich verteilt, in der Stängelmittle ist der Gehalt am größten, er nimmt zur Spitze und Wurzel hin ab.

2.3.2 Der Zellwandaufbau der Bastfaserzellen

Pflanzliche Zellwände sind technisch gesehen faserhaltige Verbundstoffe, die aus Cellulosemicrofibrillen bestehen und in einer Matrix von weiteren Polysacchariden und Glycoproteinen eingebettet sind (WILLATS et al. 2001). Die Hauptkomponenten der pflanzlichen Zellwand sind Cellulose (20-30 % TG), Hemicellulose (27-30 % TG), Pektin (ca. 35 % TG), Strukturproteine (Glycoproteine ca. 5 % TG.) und Lignin (ca. 1 % TG) (SCHOPFER & BRENNICKE 2010). Die Zellwand ist im Allgemeinen in Schichten aufgebaut und besteht aus Primär- und Sekundärwand. Zwischen benachbarten Zellen liegt eine Interzellularmatrix, die Mittellamelle. Die Mittellamelle und die Primärwand der benachbarten Zellen werden auch als zusammengesetzte Mittellamelle (Compound Mittellamelle) bezeichnet. Die Gitterstruktur der Zellwandmatrix erfüllt Festigungs- und Stofftransport-Funktion, der chemische Aufbau ist heterogen. Der strukturelle Aufbau wird durch verschiedene Arbeitsgruppen beschrieben (WILLATS et al. 1998, 2011, VINCKEN et al. 2003).

Den Hauptbestandteil der Mittellamelle bildet als pektisches Polysaccharid das Homogalacturonan (BLAKE et al. 2008, SCHOPFER & BRENNICKE 2010). Die Primärwand ist ein Komplex aus Cellulosemikrofibrillen, die in eine Matrix aus Hemicellulose, Pektin (Rhamnogalacturonan I) und Proteinen eingebettet ist.

Die Sekundärwand wird aus Cellulosemicrofibrillen, Hemicellulose und Proteinen gebildet. Die Sekundärwand ist bei Hanffaser- und Flachsfaserzellen dreischichtig aufgebaut. Die mittlere Schicht ist am dicksten ausgebildet und verläuft parallel zur Faserrichtung, während die innere und äußere Schicht quer orientiert zur Faserrichtung verläuft (BRETT & WALDRON 1996).

Im Alterungsprozess der Hanfpflanze kommt es zur Einlagerung der phenolischen Komponente Lignin in die Mittellamelle und in die äußere Schicht der Sekundärwand (THYGESEN et al 2007).

2.3.3 Morphologie / Anatomie der Bastfaserzellen

Die Entwicklung der Sklerenchymzellen erfolgt aus meristematischen Zellen. In der Wachstumsphase kommt es zur Zellstreckung und Ausbildung von primären Faserzellen, die beim reifen Hanf eine Länge von 25-55 mm erreichen können. Die Faserzellen bilden in der Hanfpflanze Bündel von 2-40 Elementarfasern, die Stützfunktion innehaben. Die aus der Faserpflanze über verschiedene Aufbereitungsschritte gewonnene Bastfaser wird in der Industrie als technische Faser bezeichnet. Die technische Faser besteht aus einem Faserbündel (technisch: Faserkollektiv) von einzelnen Faserzellen, die untereinander durch die Mittellamellen verbunden sind. Diese Mittellamellen stellen die Trennungswände der einzelnen Faserzellen dar (HEERMANN & HERZOG 1931). Der Mittellamelle werden von den jeweiligen Seiten die Verdickungsschichten aufgelagert, die Primärwände. Diese enthalten neben den pektischen Substanzen geringe Mengen Cellulose. Die Primärwand ist noch plastisch verform- und dehnbar, sie kann dem Wachstum der Pflanze zu einem frühen Zeitpunkt noch folgen. Mit zunehmender Alterung der Pflanze kommt es zu weiteren Auflagerungen auf die Primärwand. Die Sekundärwand wird ausgebildet. Mit der Auflagerung der Sekundärwand und steigendem Cellulosegehalt vermindert sich die Dehnbarkeit der Zellwand stark. Eine parallele Anordnung der Cellulosefibrillen ist ein Merkmal der Sekundärwände. Die Fasertextur der Cellulosefibrillen bei Bastfaserpflanzen ist parallel zur Längsachse orientiert, dies ermöglicht eine hohe Zugkraft, aber eine geringe Dehnung.

Die Cellulosefibrillen der Sekundärwand bei Holzfaserzellen und Tracheiden sind im Gegensatz zu den Sklerenchymzellen in einer Schraubentextur orientiert. Die Fibrillen erstrecken sich in einem steilen Winkel schraubig um die Längsachse, der Fasertyp der Holzfaserzellen ist dehnbarer als der Bastfasertyp (NULTSCH 1968). Die Holzfaserzellen

des Hanfes werden vom Kambium nach innen abgegeben und bilden den verholzten Markteil, die späteren Schäben. Bei der Aufbereitung der Bastfaserpflanzen werden die Mittellamellen der Faserbündel aufgelöst bzw. zerstört und die Faserzellen von den weiteren Bastbestandteilen und dem Holzteil getrennt. Das Prinzip gilt für alle Bastfaserpflanzen, obgleich die genaue chemische Zusammensetzung der pektischen Substanzen jeweils artspezifische Unterschiede aufweist und auch vom Röstgrad der Faser abhängig ist. Das Lumen der Hanffasern ist größer als beim Flachs und die Zellwand dünner (ULRICH 1954). Beim Hanf finden sich sekundäre Faserzellen, die sich im Laufe der Entwicklung der Pflanze bilden und deutlich kürzer ausgebildet sind und nicht so hohe Festigkeiten ausbilden wie die Primärfasern (CRISTEN & SCHULZE 1997).

Im mikroskopischen Bild finden sich knotenartige Anschwellungen (Verschiebungen) in der Faserzelle der Hanfpflanze, die quer verlaufen. Diese Verschiebungen können als Schädigungen der Faserzellen angesehen werden, die durch die mechanische Bearbeitung der Bastfaserpflanzen bei der Vereinzelung der Fasern entstehen (HEERMANN & HERZOG 1931). KHALIL et al. (2002) und THYGESEN (2006) gehen allerdings bei den Verschiebungen, die erstere als Faserknoten bezeichnen, von einem anatomischen Bastfaserphänomen aus, das schon vor der mechanischen Bearbeitung der Fasern auftritt, HERZOG (1926) erwähnte dagegen, dass sich die meisten Verschiebungen erst nach der mechanischen Faserseparierung fanden. SETHMANN (2004) weist auf die unterschiedlichen Definitionen der Phänomene Verschiebungen, „Kinks“, Dislokationen und Querstreifungen hin.

Die Faserenden der Hanffaserzellen sind meist breit, dickwandig, abgerundet und zeigen manchmal seitliche Verzweigungen (siehe **Abb. 3**). Die Faserzellen können an ihren Enden ineinander gewachsen auftreten.

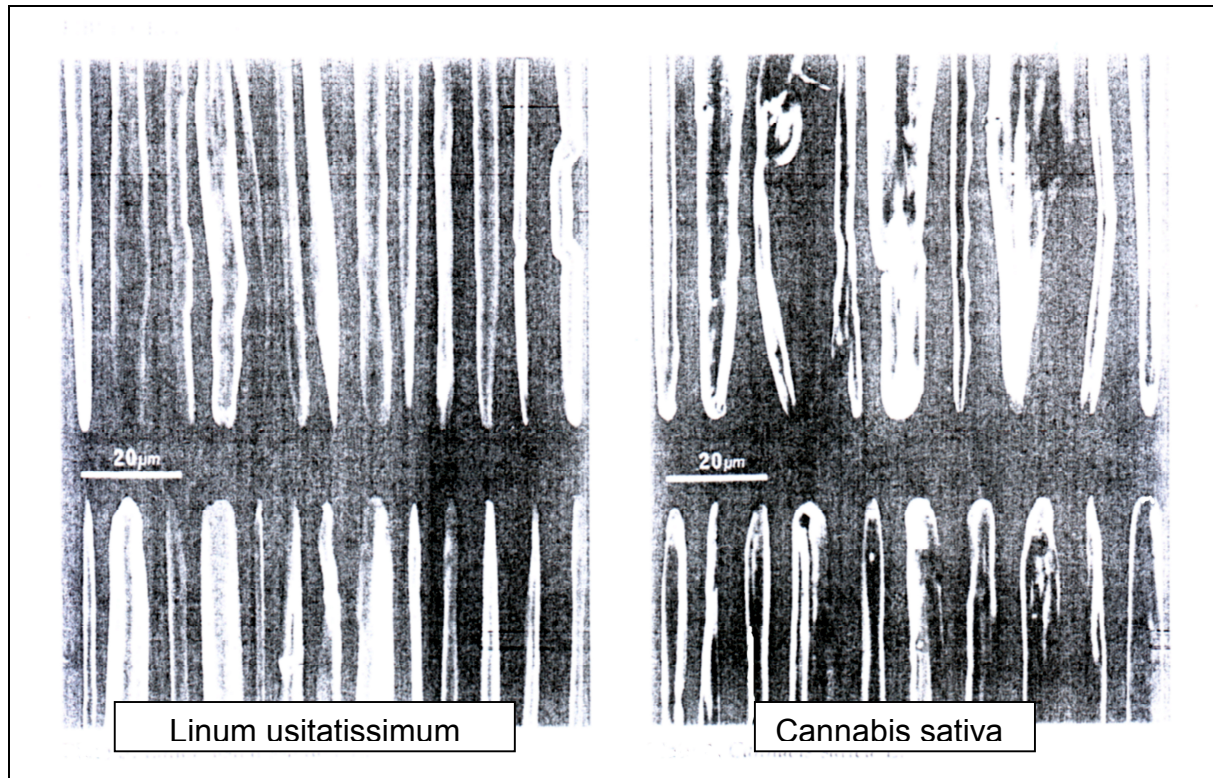


Abb. 3: Mikroskopische Darstellung der Einzelfaserenden von Flachs und Hanf, die eine Möglichkeit der Unterscheidung bieten kann (Aus HEERMANN & HERZOG 1931). Bei einigen Hanffaserenden zeigen sich in der oberen Reihe rechts die charakteristischen Verzweigungen.

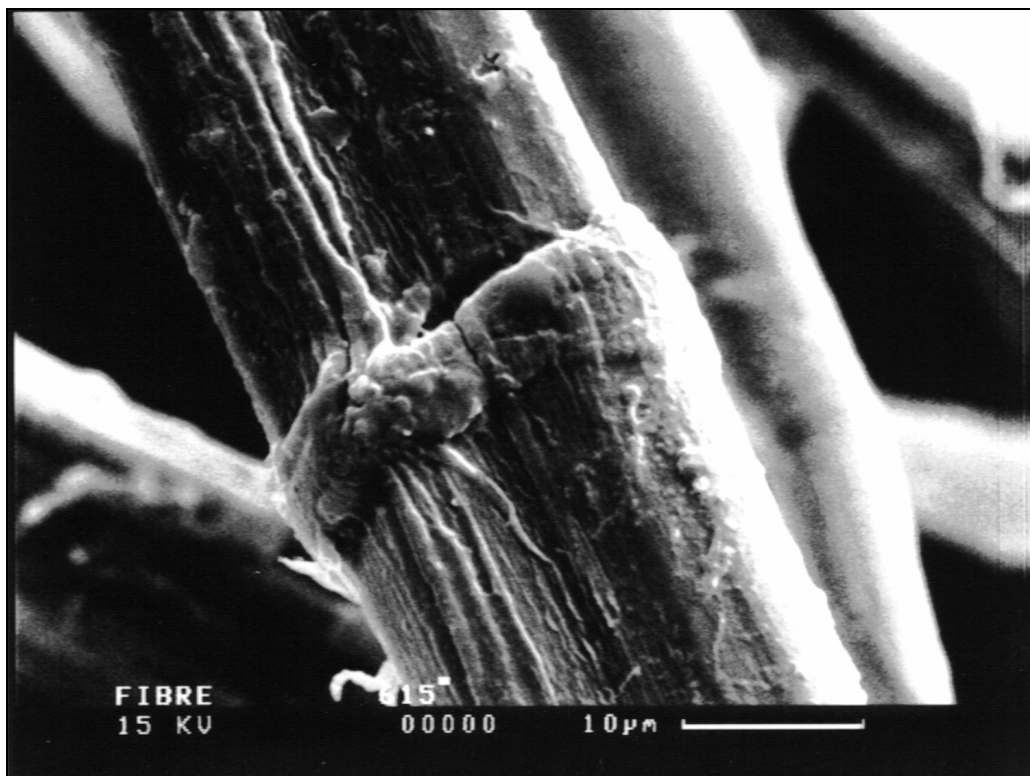


Abb. 4: Enzymatisch aufgeschlossene Einzelfaserzelle von Hanf im Elektronenmikroskop (Aufnahme: Faserinstitut Bremen). Die ringförmige Anschwellung zeigt die Faserenden benachbarter Zellen.

2.3.4 Interfibrilläre Matrix und Primärwand

Die Matrix, in die das mikrofibrilläre Cellulose-Gerüst eingebettet ist, besteht aus Pektin bzw. pektischen Substanzen sowie aus nicht-cellulosischen Polysacchariden, die mit dem Sammelbegriff Hemicellulosen bezeichnet werden. Die Polysaccharide werden traditionell nach der jeweils angewendeten Extraktionsmethode aus der Zellwand klassifiziert. Danach ist Pektin der Bestandteil der Zellwand, der mit Heißwasser und chelatisierenden Substanzen extrahiert werden kann. Der wasserunlösliche Teil wird als Protopektin definiert (u.a. SAKAI & OKUSHIMA 1978, SAKAI 1991). Die mit alkalischer Lösung zu extrahierenden Substanzen werden als Hemicellulosen bezeichnet, die Hemicellulosen sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit der Cellulose verbunden. Zwischen den Protopektinen und den Hemicellulosen werden kovalente Bindungen ausgebildet. Nach der klassischen Einteilung sind Protopektin und Hemicellulose nicht deutlich zu unterscheiden. Die Definition der Hemicellulosen und der pektischen Polysaccharide über Herkunft und Struktur, die chemischen Bestandteile, Bindungen und die Funktionen erscheint daher geeigneter, diese Kohlenhydratpolymere zu klassifizieren. Die frühere Definition des Protopektins wird durch die meisten Arbeitsgruppen nicht mehr weitergeführt (WILLIATS et al. 1999, 2001, VINCKEN et al. 2001).

2.3.5 Cellulose

Cellulose ist ein lineares Polysaccharid von β -D-Glucoseeinheiten, die über β -1-4-glycosidische Bindungen verknüpft sind. Der Polymerisationsgrad der Glucose kann zwischen 2.000 und 15.000 Dalton pro Molekül Cellulose betragen. Der Cellulosegehalt ist in der Sekundärzellwand mit 50 % am größten, während in der Primärzellwand nur ein Anteil von 8-14 % (10-20 %) vorliegt (FRANZ & BLASCHEK 1990). Die Cellulosemakromoleküle sind als kristallines Kettengitter angeordnet (SHARMA & VAN SUMERE 1992). Bei den kristallinen Strukturen (Amorphen) unterscheidet man Cellulose I (native Cellulose) und die daraus durch chemische Verfahren oder Wärmebehandlung entstandenen Modifikationen Cellulose II, III und IV. Die monoklinen Elementarzellen der Cellulose I β haben die Dimension von $0,790 \times 0,835 \times 1,036 \text{ nm}^3$ (MEYER & MISCH 1937), es existiert hierzu in Abweichung noch die Variante Cellulose I α mit den Dimensionen $0,593 \times 0,674 \times 1,036 \text{ nm}^3$.

Etwa 100 Celluloseketten bilden hochgeordnete Kristallgitter, die sich zusammenlagern

und die Micellen bilden (ROBARDS 1974). Mehrere Micellen sind zu Elementarfibrillen gebündelt und diese bilden wiederum gebündelt die Mikrofibrillen (Durchmesser 5-30nm, im Mittel 10nm). Die Mikrofibrillen bilden die morphologische Grundeinheit der Zellwand. Mehrere dieser Einheiten bilden die Makrofibrillen aus (PETERS 2004).

Die Cellulosefibrillen der Pflanzenfasern sind parallel zueinander angeordnet, sie liegen aber zur Faserlängsachse in einem spitzen Winkel, was zu einer hohen Orientierung und hohen Zugspannung führt (BRETT & WALDRON 1996).

2.3.6 Pektin und pektische Polysaccharide

Pektin und die pektischen Polysaccharide sind strukturell die am meisten komplexen Matrixpolymere der Pflanzenzellwand, ihre genaue Struktur und viele der Funktionen sind bisher ungeklärt (KNOX 1997, VINCKEN et al. 2001, Knox 2002, McCANN & KNOX 2011). Die Anwendung von in vitro-Methoden der Depolymerisierung von pektischen Polysacchariden mit Hilfe von Pektinasen und die Analyse der resultierenden Oligomere im Vergleich zu chemischen Abbaureaktionen haben eine Reihe neuer Erkenntnisse über die Funktionen und Bindungsformen der pektischen Polysaccharide gebracht.

Protopektine sind laut botanischer Definition die nicht wasserlöslichen Bestandteile, die sich im Phragmoplasten an der Mittellamelle der Pflanzenzelle organisieren (BRESINSKY et al. 2008). Die Definition der Biochemiker, wie sie in der American Chemical Society benutzt wird, ist unschärfer gehalten und definiert Protopektin als wasserunlösliche pektische Bestandteile des intakten Pflanzengewebes (JAYANI et al. 2005). Bei der Hydrolyse des Protopektins entsteht Pektin oder Pektinsäure die aus Galacturonsäure und weitere Resten bestehen, wobei Galacturonsäuremoleküle an der Carboxylgruppe bis zu 75% methyliert sein können.

Das Pektin ist ein saures Heteropolysaccharid aus Galacturonsäure und Rhamnose als Hauptkomponenten und weiteren bis zu 15 damit verbundenen unterschiedlichen Monosacchariden, die meist über kovalente Bindungen miteinander verbunden sind (SAKAI 1992, MOHEN 1999, RIDLEY et al. 2001, WILLATS et al. 2001, VORAGEN et al. 2003, COSGROVE 2005). Pektinmoleküle werden durch beta-1,4-glycosidische Bindungen zwischen Pyranose-Ringen von beta-D-Galacturonsäure gebildet. Das Polymer ist als trans-1-4-Polysaccharidhelix zu charakterisieren, da sich beide Hydroxylgruppen am 1. und 4. Kohlenstoffatom in axialer Position befinden (WILLIATS et al. 2001). Die Polygalacturonsäure kann mit Acetylresten am zweiten und dritten Sauerstoffatom und

Methylresten an der Carboxylgruppe ausgebildet sein (VINCKEN et al. 2003). Dieses Polymer wird als **Homogalacturonan (HG)** bezeichnet. Homogalacturonan kann als lineares Polymer aus 100–200 Galacturonsäuremonomeren gebildet werden (THIBAUT et al. 1993). In Abhängigkeit vom Grad der dissoziierten Hydroxygruppen und Calciumionen kann es als Helix-Konformation vorliegen, aber auch einzelne Faltblattstrukturen werden diskutiert (PÉREZ et al. 2000). Einzelne eingebundene Rhamnopyranosen sorgen für einen Knick in der Hauptkette (ENGELSEN et al. 1996). An die Rhamnose kann Xylose als Seitenkette gebunden sein.

In der Pektinindustrie werden niedrigverestertes Pektin mit einem Veresterungsgrad von bis zu 50 % und hochverestertes Pektin mit einem Veresterungsgrad von über 50 % unterschieden. Bei den hochveresterten Pektinvarianten liegen die nicht methylierten Carboxylgruppen als freie Säuregruppen oder als Ammonium-, Kalium-, Calcium- oder Natrium-Salz vor. Neben dem Veresterungsgrad ist der Polymerisationsgrad für die physikalisch-chemischen Eigenschaften, insbesondere die Viskosität bzw. Gelbildung ausschlaggebend. Hochverestertes Pektin ist nur bei einer höheren Konzentration ab etwa 55 % löslicher Moleküle wie Glucose oder einem sauren Milieu von ca. pH 3 in der Lage, ein Gel zu bilden. Niedrigverestertes Pektin besitzt in Anwesenheit von Calciumionen sehr schnell die Gelbildungsfähigkeit, dabei bilden sich sogenannte „eggbox“-Strukturen zwischen den zweiwertigen Ionen und den Carboxylgruppen der Polygalacturonsäureketten aus (GIDLEY et al. 1979, **Abb. 5**).

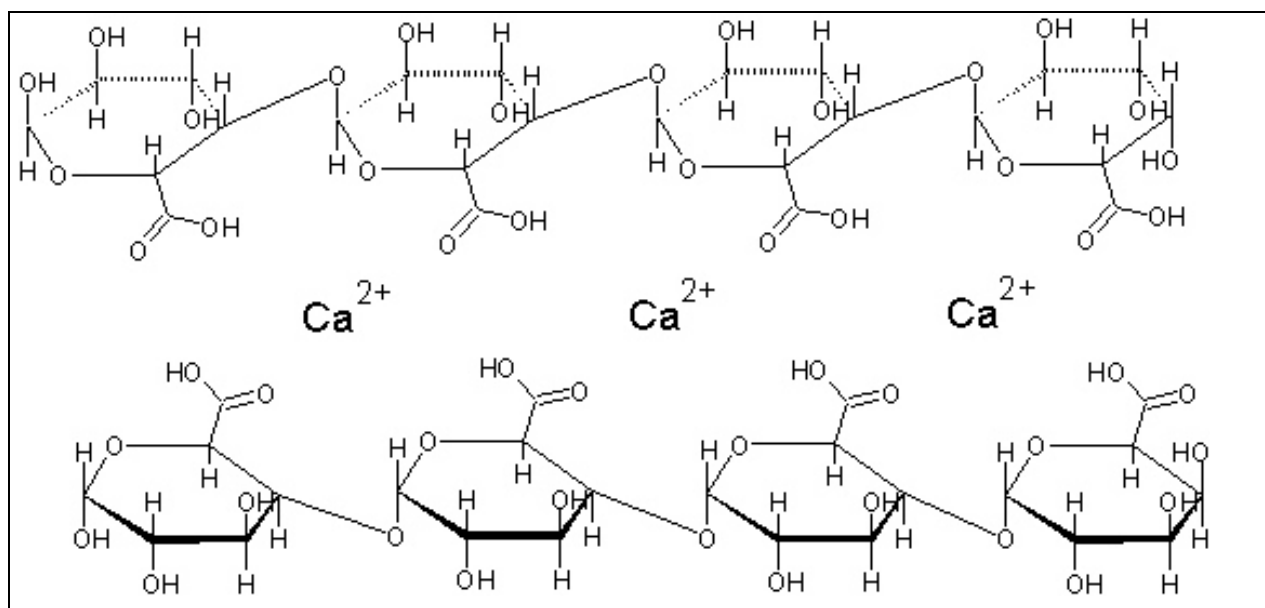


Abb. 5: „Egg Box“-Struktur der Bindung von Calciumionen an die Carboxylgruppen der Polygalacturonsäure. Die Ionen beeinflussen die Gelbildungsfähigkeit der Pektine.

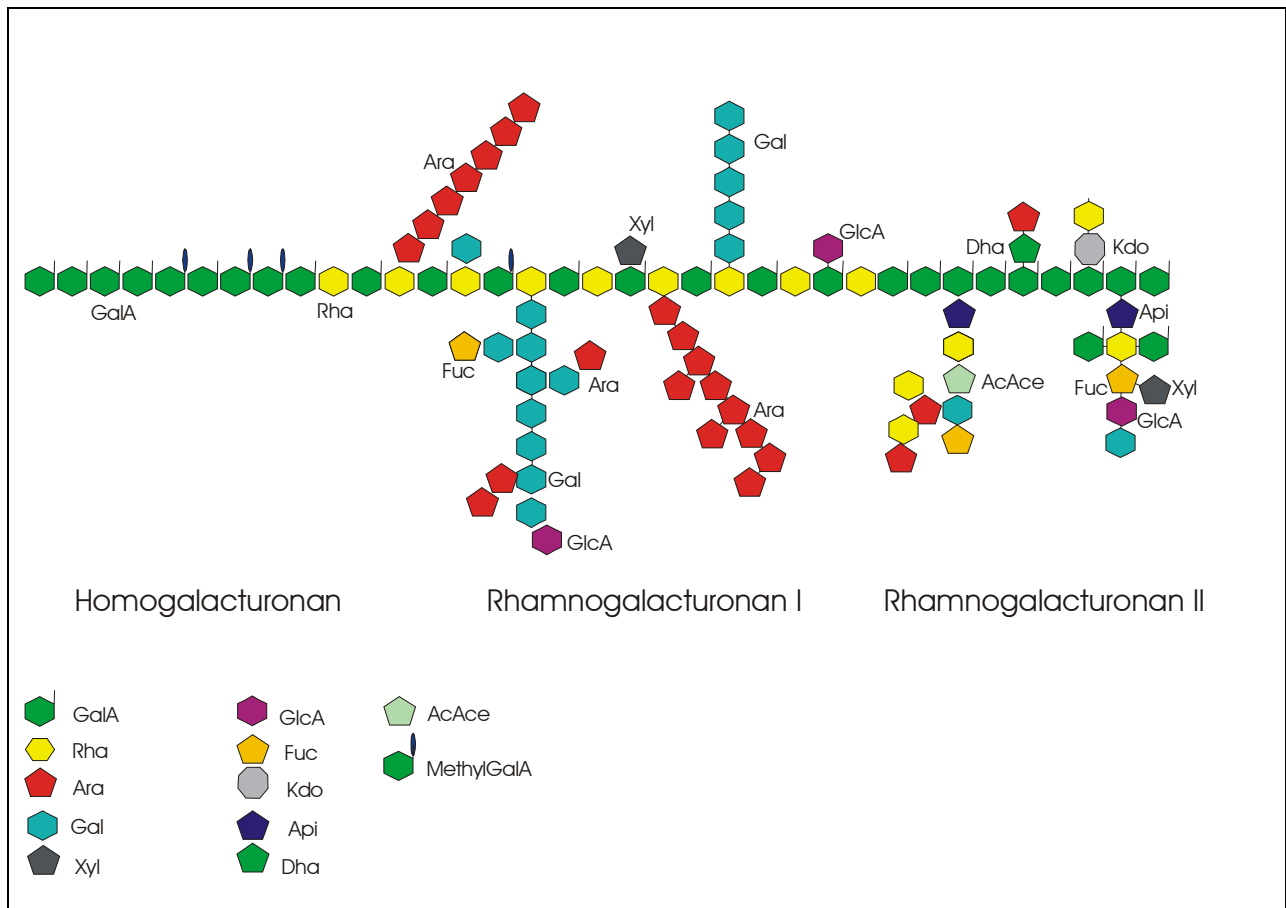


Abb. 6: Modell der verschiedenen Pektinabschnitte nach ROSE et al. (2000), O'NEILL et al. (1990) und WILLATS et al. (2001). Galacturonsäure (GalA) und Rhamnose (Rha) bilden die Hauptkette des Polymers. Die Seitenketten werden aus den Monomeren Arabinose, Fucose, Galactose, Xylose und Glucuronsäure gebildet. Das Rhamnogalacturonan II ist ein in die Hauptkette eingebundener Oligomerabschnitt mit weiteren, seltenen Kohlenhydraten (Apiose (Api), Acerinsäure (AcceA), Keto-Desoxy-Manno-Octulosonsäure (Kdo), Deoxy-lyxo-Heptulosansäure (Dha)).

Salze von teilweise verestertem Pektin werden als Pektinat definiert, bei einem Veresterungsgrad unter 5% als Pektat. Eine Reihe von Pektin-Varianten enthält außerdem weitere Zucker: Galaktose (Gal), Arabinose (Ara), Mannose (Man), Xylose (Xyl), Fucose (Fuc), Glucose (Glu). Diese sind häufig über die Position 4 der 1,2-verknüpften Rhamnosemoleküle als Seitengruppen an die Polygalakturonsäure-Hauptkette gebunden. Dies kann direkt oder über ein 1,4-verknüpftes Galakturonsäuremolekül geschehen (KIYOHARA et al. 1989). Das Pektinpolymer wird aufgrund der chemischen Zusammensetzung in die sogenannten "smooth regions" (**Homogalacturonan**), die hauptsächlich aus der Abfolge der Galacturonsäure mit einzelnen Rhamnosemolekülen im Verhältnis von etwa 100:1 gebildet werden und in die verzweigten „hairy regions“ (DE VRIES et al. 1982) eingeteilt, in denen das Verhältnis von Galacturonsäure zu Rhamnose bei 3:1 bis 1:1 anzutreffen ist (vgl. **Abb. 6**).

Die „hairy regions“ werden als **Rhamnogalacturonan I (RG I)** bezeichnet.

Rhamnogalacturonan I ist ein Heteropolymer aus sich wiederholenden 1,2-L-Rhamnosyl-(1,4)-D-Galacturonsäure-Disaccharideinheiten (LAU et al. 1985).

In diesem Bereich finden sich die an die Rhamnose gebundenen Verzweigungen, deren Seitenketten aus Arabinose, Galactose, Arabinogalactose und Xylose gebildet werden (**Abb. 6** Mitte). Die Seitenkettenpolymere des RGI werden aus Arabinogalactan I, Arabinogalactan II, 5-Arabinan, 3,5-Arabinan und Galactan gebildet. Das Arabinogalactan kann als Typ 1 mit einer wenig verzweigten Galactan-Hauptkette mit Arabinanresten auftreten und als Typ 2 mit einer mehrfach verzweigten Galactankette mit Arabinanresten. Einige weitere Polysaccharide wie Fucose und Glucuronsäure finden sich ebenfalls in den Seitenketten. Die Rhamnose des RG I kann zwischen 20% und 80% mit Seitenketten verbunden sein. Das Rhamnogalacturonan findet sich im Besonderen in der Primärwand der Zellen.

Eine weitere Pektinvariante wird als **Rhamnogalacturonan II (RG II)** bezeichnet. Rhamnogalacturonan II ist ein komplexes, verzweigtes, aber kurzkettiges Zuckerpolymer der primären Zellwand mit verschiedenen glycosylen Resten. Mehrere Varianten sind bisher analysiert worden (DARVILL et al. 1978, O'NEIL et al. 1990, VINCKEN et al. 2001). Sie enthalten Galacturonsäure, Rhamnose, Galactose und Fucose. Zumindest eine dieser Varianten bildet einen kreuzverbunden Borat-Diol-Ester. Diese Variante von RG II findet sich während der Wachstumsphase vermehrt in der Pflanzenzellwand (O'NEILL et al. 1996, MOHNEN 1999, FLEISCHER et al. 1999). Rhamnogalacturonan II kann neben Xyloglucanseitenketten noch spezielle Zucker wie Apiose (Api), Acerinsäure (AcefA), Keto-Desoxy-Manno-Octulonsäure (KdO) und 3-Desoxy-D-Lyx-2-Heptulosaricsäure (Dha) enthalten (DARVILL et al. 1978, O'NEILL et al. 2001). Beim RG II besteht das oligomere Grundgerüst ausschließlich aus Galacturonsäure und die Rhamnose findet sich nur in den Seitenketten (**Abb. 6** rechts).

2.3.7 Hemicellulosen

Hemicellulosen werden aus verschiedenen monomeren Pentosen und Hexosen gebildet, diese sind D-Glucose, D-Galactose, D-Mannose, D-Xylose, L-Arabinose und Glucuronsäure (VEIRMAN 1968, DERMINOT & TASDHOMME 1977). Das Grundgerüst der Hemicellulosen wird aus 1-4-beta-D-Pyranosyl-Einheiten gebildet, deren viertes Sauerstoffatom horizontal orientiert ist, entsprechend Glucose, Mannose und Xylose

(YORK et al. 1990). Die Polymere enthalten u.a. Xyloglucan, Glucomannan und beta-(1-3)- Glucan und Glucuronoxylan.

Bei den Hemicellulosen finden sich unterschiedliche Seitenketten aus Arabinogalactan II, Xylogalactan, Galactomannan, Arabinoxylan, Galactogluco-Mannan, Glucomannan, und β -1,3-Glucan. Ausschließlich bei den Poaceen findet sich β -1,3- β -1,4-Glucan (HEREDIA et al. 1995). Die Hemicellulosen finden sich zu einem größeren Teil in der Sekundärwand der Pflanzenzelle.

Xyloglucan besteht aus einem Grundgerüst aus linearem β -1,4-Glucan mit Seitenketten von Xylose-, Galactose-, Fucose- und Arabinose-Resten und bildet bis zu 20 % des Trockengewichtes der Pflanzenzellwand, Es ist nicht wasserlöslich und kann mit glycosylen Seitenketten substituiert sein (YORK et al. 1990). Galactomannan ist ein Polysaccharid mit einem α -(1,4)-D-Mannan-Grundgerüst und verschiedenen Galactosylsubstituenten.

Glucuronoxylan ist eine Hemicellulose, die 1,4-Xylose als Grundgerüst und 4-O- Methyl-Glucuronsäure und vereinzelt Arabinose als Seitenkette enthält. Galactoglucomannan und Glucomannan sind weitere Zellwandhemicellulosen, die sich in den Zellwänden von Angiospermen finden (HAMILTON 1961).

2.3.8 Funktion der pektischen Polysaccharide

Die Funktion der pektischen Polysaccharide ist noch nicht vollständig geklärt, es gibt aber bereits eine Reihe von Erkenntnissen, daß die Multifunktionalität des Pektin-Netzwerkes das osmotische Milieu der Zelle beeinflusst. Die pektischen Polysaccharide regulieren die Zellwandporosität, die Zell-Zell Adhäsion und die Zell-Expansion. Oligomere des Homogalacturonans scheinen eine wichtige Rolle im Signaltransport, in der Zellentwicklung und in der Abwehr der Zelle zu spielen (ALDINGTON & FRY 1993, DARVILL et al. 1992). Diese regulatorischen Funktionen stehen den strukturellen Funktionen der pektischen Polysaccharide gegenüber.

Einsichten in die molekulare Biologie und Biochemie der Pektine entwickeln sich erst in den letzten Jahren (WILLIATS et al. 2001, BLAKE et al. 2008). Homogalacturonan ist in verschiedene Aufgaben der Zellwandaktivitäten eingebunden und beeinflusst die Zell-Adhäsion, Zell-Expansion, Zellwanddurchlässigkeit und Abwehr (DUMVILLE & FRY 2000). Ein wichtiger Aspekt dieser Aktivitäten ist die Modifikation der Methyl-Veresterung der Homogalacturonan-Abschnitte.

Der Grad und die Verteilung der Methylester kann die Fähigkeiten zur Calciumbindung, Gelbildungsfähigkeit und Anfälligkeit für einen enzymatischen Angriff während der Entwicklung und Pathogenese beeinflussen (WILLIATS et al. 2001).

Die Verteilung von hydrophilen und hydrophoben Gruppen im Homogalacturonanbestandteil des Pektinmoleküls und der Veresterungsgrad bestimmen die Gelbildungsfähigkeit einer bestimmten Pektinvariante. Abschnitte von mehr als 14 nichtveresterten Galacturonsäure-Polymerbereichen bilden die Grundlage für die ionischen Ca^{2+} Kreuzbindungen und die Gelbildungsfähigkeit (JARVIS 1984). Je niedriger der Veresterungsgrad des Pektins, desto größer ist die Reaktivität gegenüber den Calciumionen zur Gelbildung. Die Estergruppen sind weniger hydrophil als die Säuregruppen, daher bildet ein langkettiges, hochverestertes Pektin ein Gel erst bei höheren Temperaturen als ein hochverestertes Pektin mit kleinerem Polymerisationsgrad. Eine Amidierung der niedrig veresterten Pektine führt zu einer Erhöhung der hydrophilen Eigenschaften des Pektins und erhöht die Gelbildungsfähigkeit. Die Amidierung ist ein Nebenprodukt des Herstellungsprozesses und wird in der Pektinindustrie vielfach genutzt (Informationen des Pektinproduzenten CPKelco <http://www.cpkelco.com/products-pectin.html> 09/2008).

Funktion des Rhamnogalacturonan II: Durch Arbeiten an Arabidopsis-Mutanten mit defizitärer Bildung des RG II konnten einige Funktionen aufgeklärt werden (O'NEILL et al. 2004). So ist Rhamnogalacturonan II am Prozess der turgorgesteuerten Zellexpansion beteiligt und an der Bindung von Schwermetallen.

2.3.10 Weitere Strukturmodellvarianten von Pektin

Die Arbeitsgruppe der niederländischen Universität Wageningen (VINCKEN et al. 2001, VINCKEN et al. 2003) brachte eine neue Variante in die Diskussion des Pektins. Sie hat Anzeichen dafür gefunden, dass das Pektingrundgerüst nicht aus Homogalacturonan besteht, sondern dieses vielmehr eine Seitenkette eines Rhamnogalacturonan-Gerüsts darstellt, wie Arabinan und Galactan. Der Pektin-Aufbau erscheint dann ähnlich einem Kamm mit einem Rhamnogalacturonan-Grundgerüst und langen Seitenketten von Homogalacturonan, Rhamnogalacturonan II, Arabinan, Arabino-galactan und Xylan. Diese These wurde bisher nicht von anderen Pectinarbeitsgruppen (WILLIATS et al. 2001, KNOX 1997) aufgenommen, insbesondere die verschiedenen molekulargenetischen Methoden und die Methodik der in situ-Analyse mit Antikörpern kann in diesem Zusammenhang weitere Erkenntnisse über Eigenschaften, Struktur und Funktion der verschiedenen pektischen Kohlenhydrate erbringen.

2.3.11 Lignin

Lignin ist ein stabiles, hochgradig dreidimensional verbundenes aromatisches Polymer. Die Hauptkomponenten sind die Phenylpropanderivate p-Cumaryl-, Coniferyl-, und Sinapyl-Alkohol. Innerhalb der Kettenstruktur existieren verschiedene Bindungstypen. Guaiacyl und Syringyl sind die wichtigen Ligninpolymerkomponenten der Bastfaserpflanzen. Der Lignin-Gehalt von Flachsfasern liegt bei 2-5% des TG in Abhängigkeit von Parenchymgehalt, Röstgrad und Reifegrad der Pflanzen mit einem Verhältnis von 0,2-0,4 Syringyl zu Guaiacyl. Der Ligningehalt der Hanffaser liegt mit 6-8% bei einem Verhältnis von 1/1 Syringyl zu Guaiacyl (andere Quellen sprechen von 2,3-4,7%) höher als bei der Flachsfaser (MACKIE 1998, ROWELL et al. 1997), daher wird häufig in der Literatur die schwierigere Verfeinerung der Hanffasern gegenüber den Flachsfasern auf den höheren Ligningehalt zurückgeführt. Der Ligningehalt in den Hanfschäben liegt bei ca. 20% (LÜDTKE 1961). Die Klason-Methode zur Ligninmessung verwendet einen Aufschluss mit 72%iger Schwefelsäure, nach mehrmaligem Waschen bleiben unlösliche Reste zurück, die als Klason-Lignin angegeben werden. Störstoffe können auftreten und das gravimetrische Ergebnis erhöhen, bzw. ein Teil der Ligninkomponenten kann weiter gelöst sein und muss berücksichtigt werden. Eine weitere Methode zur Ligninbestimmung erfolgt durch chemische Oxidation mit Kaliumpermanganat und Silbersulfatfällung mit anschließender Extraktion.

In der Natur erfolgt ein substanzieller Abbau des phenolischen Lignins mit anschließender Mineralisierung durch Basidiomyceten. Der oxidative Abbau der Lignins gelingt den Pilzen mit Hilfe von extrazellulären Oxidoreduktasen (Lignin-Peroxidasen (EC 1.11.1.14)) im pH-Bereich von 2,5-4,5. Ein technisches Verfahren wurde aus diesem Prozess mit Laccase, O₂-Oxidoreduktase bzw. Kupferoxidase (EC 1.10.3.2) entwickelt. Die Laccasen benötigen in diesem Verfahren ein Mediatorensystem, z.B. Pentothiazin und Mangan-Peroxidasen (EC1.11.1.13) im Wirkungsbereich von pH 2,0-7,5 für die Reaktion (NOVONORDISK 1995, POTTHAST et al. 2001).

Beim Flachs zeigte die Arbeitsgruppe um AIKIN et al. (2007), dass die Anwesenheit von Lignin keine unmittelbare Auswirkung auf den Röste- und Aufschlussfolg hat. Bei einem enzymatischen Aufschluss der Bastfaserpflanzen scheint für einen Abbau des Lignins keine Notwendigkeit zu bestehen, um qualitativ hochwertige Fasern zu erlangen.

2.3.12 Primärfasern / Sekundärfasern

Während der Wachstumsphase werden in der Pflanze zunächst die Primärfasern gebildet, die das Längenwachstum der Pflanze unterstützen sollen. Die Langfasern des Hanfes erreichen eine mittlere Länge von 25-55 mm. Im späteren Wachstumsverlauf werden zusätzlich kurze Sekundärfasern gebildet. Sekundäre Faserbündel weisen Faserzellen mit kleinerem Durchmesser, kleinerem Lumen, aber auch wesentlich geringere Länge aus (ca. 2 mm). Die Hanfpflanze erreicht sortenabhängig den geringsten Anteil von Sekundärfasern und zugleich eine gute Faserqualität etwa 10 Tage vor der Samenreife, also etwa 200-280 Tage nach der Keimung (SCHULZ 2002).

Dies ist bei vielen Sorten auch der Zeitpunkt des höchsten Faserertrages. Nach diesem Zeitpunkt erfolgt eine stärkere Lignifizierung der Zellwände. Der Fasergehalt ist abhängig von den Anbaubedingungen und den Sorteneigenschaften. Dabei unterscheiden sich auch die Fasergehalte von männlichen und weiblichen Pflanzen bei den diözischen Sorten (KELLER et al. 2001, HÖPPNER & MENGE-HARTMANN 2003).

2.4 Physikalische Parameter der Hanf- und Flachsfaserzellen

Der Durchmesser der Elementarfaserquerschnitte von Hanffaserzellen beträgt zwischen 10-51 µm, im Mittel 12-20 µm (ULRICH 1954). Als abweichende Angaben finden sich in

der Literatur auch Werte von 18-25 µm mittlerer Breite für die Einzelfasern (BOCSA 1995, MÜSSIG & STEVENS 2010). Die Einzelfaser hat einen ovalen bis abgeflachten Querschnitt und eine Faserlänge von 8-55 mm, bzw. eine mittlere Faserlänge von 15-25 mm (HANF 1997). Die Literaturwerte für Flachsfasern liegen bei 5-76 µm Faserbreite und 25-32 mm Faserlänge (HANF 1997).

Tab. 1: Vergleich von Länge, Durchmesser und Dichte der heimischen Bastfaserpflanzen (verändert nach SELL und MEDIAVILLA 1999, HANF 1997, MÜSSIG & STEVENS 2010*).

Faserpflanze	Länge Faser [mm]	Länge Bündel [mm]	Durchmesser Faser [µm]	Durchmesser Bündel [µm]	Dichte [g/cm³]
Flachs	22-33 (4-40*), im Mittel 32	(100*) 200-1500	(1,7-76*), 19-25, im Mittel 19)	40-620 (*)	1,4-1,5
Hanf	15-20 (8-55*) im Mittel 25	(650*)1000-3000	(3-51*), 22-37 (im Mittel 25)	20- 500	1,4-1,5
Brennnessel	5-55 (87*)	19-88 (-215*)	(12*) 20-80 (126*)	Keine Bündel	1,5

Die höchste durchschnittliche Zugkraft für Faserhanf findet sich bei der Sorte JUSO mit 72 cN/tex, bzw. eine Reißfestigkeit von bis zu 1.110 N/mm² bei Rösthanf und 930 N/mm² bei Röstflachs. Die entsprechenden Werte aus den Zugversuchen ergeben ein E-Modul von 90 kN/mm² für Rösthanf und 93 kN/mm² für Röstflachs. Das spezifische Gewicht für Hanffasern liegt bei 1,4-1,5 kg/l und die Zersetzungstemperatur bei 335 °C (BOCSA & KARUS 1997).

2.5 Natürliche Prozesse beim Abbau pektischer Substanzen

Die Aufbereitung des geernteten Stängelmaterials erfolgte jahrhundertlang in traditioneller Weise über eine sogenannte Röste (oder Rotte) entweder auf dem Feld in Hocken oder im Schwad oder in einem Wasserbassin bzw. Teich oder Kanal (Warm- und Kaltwasserröste). Dabei soll ein mikrobiologischer Prozess der Fermentation den Abbau der Pektine der Mittellamelle soweit ermöglichen, daß die Faserzellen, die in der Pflanze als Faserbündel von Elementarfaserzellen im Bastbereich vorliegen, bis zu einem nur wenige Zellen bis Einzelzellen umfassenden Faserelement abgebaut

werden. Besonders die Tauröste auf dem Feld beinhaltet in unseren Breiten ein großes Risiko des Ernteverlustes durch zu starke Zersetzung des Pflanzenmaterials bis zur Faserschädigung durch Zelluloseabbau. Die Tau- oder Feldröste beinhaltet eine Aufhäufung der geernteten Stängel im Schwad oder in Hocken und ein ein- bis mehrmaliges Wenden des Schwads während einer zwei- bis vierwöchigen Liegezeit. Ein Abtrocknen der Garben erfolgte beim Hanf häufig in Hocken, während beim Flachs eine Parallel-Lage der gerauften, also mit Wurzel aus der Erde gezogenen Pflanzen im Schwad angestrebt wird, da die Flachsschwingen die Orientierung der gerichteten Handvullen in der Verarbeitung beibehalten können. Der Röstefortschritt zeigt sich in einer allmählichen Farbveränderung des Stängelmateri als von grün über gelb, ocker zu grau und zu schwarz (siehe **Abb. 7**), diese werden als Röststufen bzw. Röstgrade bezeichnet.



Abb. 7: Röststufen von Hanfstängeln. Die rechte Probe ist frisch geernteter Grünhanf, die linke Probe kann als Schwarzhanf eingestuft werden (eigene Aufnahme 2002).

Eine grobe Röststufenfarbskala kann zur Qualitätsbeschreibung Anwendung finden. Währen in der Praxis oft nur eine vier- oder fünfstufige Beurteilung des Materials erfolgt, existieren eine Reihe von Messverfahren (NIR-Messung zur Bestimmung des A1000 Wertes, LAB-Farbmessung), die eine Normierung ermöglichen, aber noch nicht in der Beurteilungspraxis des Handels Einzug gefunden haben (persönl. Mitteilung der Faserverarbeiter C. Grashorn, Agrodienst, Huntelosen und E. Heeger, Holsteinflachs, Mielsdorf 2002).

Unterschiedliche Formen der Wasserröste waren in Deutschland und Frankreich Anfang des letzten Jahrhunderts verbreitet:

- die Kaltwasserröste in im freien errichteten Erdgruben
- die Warmwasser-Bassinröste in ausgemauerten, überdachten Bassins
- die Warmwasser-Kammerröste in oberirdisch angelegten, allseitig geschlossenen Röstbehältern
- die Warmwasser-Kanalröste in überdachten, gemauerten langen Röstkanälen, in denen der Transport über rollende Transport-Kästen stattfand (MARQUART 1919, SCHNEIDER 1939, FLADER & NEUER 1939).

In den sechziger Jahren wurde noch in Italien und in Polen die Teichröste oder in abgewandelter Form die Warmwasserröste durchgeführt, in Schwaben vermutlich noch bis zum endgültigen Anbauverbot in Deutschland die Kanalröste bis in die 70er Jahre (BUTTER 2001). Die Warmwasserröste findet sich noch heute in China, Rumänien und Ungarn (AYUSO 1996, BÖCSA & KARUS 1997). Die Wasserröste in Rumänien und Ungarn erfolgt oft unter Zuhilfenahme von warmen Thermalquellen, daher sind die Anbauzahlen mit 40.000 ha für Rumänien und 10.000 ha in Ungarn (1996) nicht zwangsläufig mit einem hohen Energieeinsatz für die Röste verbunden, aber mit einem hohen Wasserverbrauch für die anschließenden Reinigungsschritte (bis zu 50.000 L Wasser für eine Tonne Stroh (AYOSO 1996)).

Die Wasserröste lässt sich in drei verschiedene Phasen einteilen. Die physikalische Phase des Quellens bzw. der Auslaugung, die aerobe biologische Vorphase und die anaerobe biologische Hauptphase.

Schon in der Quellungsphase erfolgt ein Quellen der pektischen Substanzen und eine Extraktion von Stäuben, Pilzresten, Zuckern, Gerbstoffen, Eiweißen und Mineralstoffen, die das Quellungswasser bräunlich färben und belasten. In der aeroben Vorphase beginnt ein langsamer Abbau mit einer Verschiebung des Milieus in den sauren Bereich, der in der anaeroben Hauptphase mit der Bildung von Essigsäure, Methanol, Buttersäure, Propionsäure, Aceton, H_2 , H_2S , CO_2 und CH_4 seinen Abschluss findet.

Eine Steuerung des Vorganges durch eine Belüftung und die Einstellung eines basischen Milieus wurde schon früh entwickelt und fand die Weiterentwicklung von der Flussröste in die Kanalröste mit durchspülten Kammern. Auch in dieser Variante zeigt sich eine starke Belastung der Abwässer, aber eine geringere Geruchsbelastung. Dabei

soll sich der BSB₅ gegenüber der anaeroben Wasserröste um die Hälfte reduziert haben (AYOSO 1996).

Die Röstzeit für eine Kaltwasserröste wird bei HEUSER (1924) mit 24-26 Tagen angegeben, in der Warmwasserröste soll die Röstzeit auf 3-4 Tage verkürzt werden können. Durch einen stetigen Zufluss von Warmwasser ist der Anteil der aeroben Bakterien in diesem Verfahren höher (RUSCHMANN 1923).

Nach der Wasserröste muss eine weitere mechanische Bearbeitung der Stängel erfolgen, bei der zunächst über Quetschwalzen der Wassergehalt verringert wird, danach müssen die Baststreifen noch von einem Feuchtegehalt von 300 % tw bis zu einem Restfeuchtegehalt der Fasern von 10-14 % heruntergetrocknet werden, um für eine mechanische Weiterverarbeitung im Brecher und in der Reibe, auf der Schwinge und im Hechel geeignet zu sein. Bei der Gewinnung von Langfasern aus geröstetem Flachs konnte festgestellt werden, daß eine Entfernung von 80% des Gesamtpektins ausreichend war, um eine gute Feinheit und gewünschte Qualität zu erreichen (AVROVA 1975). Ziel ist daher nicht allein die Entfernung des Pektins und die Auflösung zur Einzelfaser, sondern der Qualitätserhalt bezüglich der Festigkeit, der Haptik und des Glanzes bei optimaler Feinheit.

2.6 Weitere Verfahren der Faseraufbereitung/Fasergewinnung

2.6.1 Chemische Modifikation

In der Produktionspraxis erfolgt die chemische Modifikation der Fasern in der Mehrheit durch eine Säure- oder Basenbehandlung zum Faseraufschluss. Die Basenbehandlung beinhaltet ein Kochen der Fasern in konzentrierter Natronlauge als Aufschluss- und Bleichprozess. Es kann dabei zu einer Schädigung der kristallinen Cellulosestruktur und einer Versprödung der Fasern kommen. Durch eine anschließende chemische Bleiche mit u.a. elementarem Chlor, Natriumhypochlorit, Chlordioxyd, Natriumhydroxyd, Schwefelsäure, Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumperborat, Wasserstoffperoxyd, Peroxyessigsäure oder Ozon wird ein höherer Weissgrad der Fasern erreicht (u.a. KOLB 1868, WAENTIG 1923, DE 69007267T2 1994, EP0557730 1997).

Der Einsatz von Tensiden führt zu einer Oberflächenmodifikation der Fasern bezüglich Ladung, Benetzung und Haftvermögen. Chelatoren (Komplexbildner u.a. Oxalsäure, DTPA, EDTA) und Antioxidationsmittel (u.a. Citronensäure) werden zur Modifikation der

Fasern eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften zu beeinflussen und Faserbegleitstoffe zu entfernen. So entfernen Komplexbildner dabei die Ca^{2+} - Ionen in den Egg-Box Strukturen der Homogalacturonanabschnitte des Pektins und verbessern damit die Zugänglichkeit zum Pektingerüst und dessen Abbau.

Bei den chemischen Faseraufbereitungsverfahren hat sich das Laugenverfahren bewährt: Die Fasern werden nach der trockenen Entholzung in konzentrierter NaOH-Lösung mit einer Konzentration bis zu 14% gekocht oder in einem Druckkessel bei 121°C erwärmt, dann erfolgt mehrmaliges Spülen in warmen und kaltem Wasser. Anschließend dient ein Säurebad zur Neutralisierung. Es folgen weitere Waschschriffe in einem heißen Sodabad, ein Waschgang in einer Waschmaschine und anschließend das Aufbringen von Avivage (Textilschliffe) für die Spinnvorbereitung. Ein anderes Verfahren beinhaltet das Autoklavieren in einer Lösung von 6% Kaliumhydroxyd, 0,4% Natriummetasilicat und 0,3% Natriumtetraphosphat bei einem Flottenverhältnis von 1:10, anschließend erfolgen Waschschriffe mit warmem und kaltem Wasser. Das Neutralisieren erfolgt mit Essigsäure. Für eine Tonne Flachsstroh werden beim Laugenverfahren 12,5 kg NaOH, 4 kg Soda, 2,5 kg HCl und 24 kg Avivage benötigt, das Abwasser enthält dann 340 mg/l Salz und 3,5 g/l organische Stoffe. Eine weitere Variante der chemischen Aufbereitung ist das Säureverfahren mit verdünnter Schwefelsäure. Zu den chemischen Aufschluss- und Bleichprozessen existieren eine Reihe von Patenten, u.a. Patent WO97/19221, PCT/EP95/04521. Beschreibungen eines Bleichverfahrens mit Soda und Wasserglas werden schon bei HEERMANN 1921 bei der Textilveredelung von Bastfasermaterial erwähnt.

2.6.2 Physikalisch-chemische Modifikation

Zu den physikalisch-chemischen Verfahren zählen das Dampfdruckaufschluss- und das Ultraschallaufschluss-Verfahren zur Bastfasergewinnung:

In den 1980er Jahren entstand das Dampfdruck-Aufschlussverfahren der Universität Reutlingen. Erste Patente zur Kotonisierung (Vereinzelung) der Bastfaserbündel wurden bereits für GMINDER in Reutlingen 1931 und durch ROWELL 1932 beantragt. Daneben wurde das Ultraschallaufschlussverfahren von der Fa. ECCO-Gleittechnik, Seeshaupt entwickelt (ECCO-Gleittechnik 1989). Im Ultraschallaufschluss erzeugen Piezokristalle Ultraschallwellen, die in Flüssigkeiten die Bildung von Hohlräumen auslösen. Durch die Druckunterschiede bilden sich in der Entspannungsphase in der

Flüssigkeit winzige Gas- oder Dampfblasen. In der Kompressionsphase implodieren diese Blasen und erzeugen Druckdifferenzen und hohe Temperaturen, die die Faserbündel separieren (ZIMMER & KLOSS 1995).

2.6.3 Mikrobiologische/enzymatische Modifikation

- Die klassische Wasserröste erreicht die höchste Faserqualität durch anaerobe bakterielle Zersetzung der Faser kittsubstanzen (HEUSER 1927, TOBLER 1928, CHESSON 1978). Mehrere Formen der Wasserröste werden unterschieden: Warmwasser-, Kanal- und anaerobe Röste. Alle zeigen sehr gute Faserqualitäten, die Kombination Feldröste und Trockenaufbereitung erreicht zunächst Qualitäten, die für eine technische Nutzung geeignet sind, für eine hochwertige und textile Qualität müssen allerdings weitere Aufbereitungsschritte erfolgen (BUTTER 2001).
- Bei der Feldröste werden die Faser kittsubstanzen durch Pilze und Bakterien im wechselfeuchten und aeroben Milieu aufgeschlossen.
- Aufschluss- bzw. Feuchtkonservierungsverfahren mittels anaerober Milchsäuregärung: Nach der Ernte durch einen Häcksler und einer Einkürzung erfolgt die feuchte Lagerung in einem Silageschlauch. Die einsetzende Milchsäuregärung und weitere Gärprozesse führen zum Aufschluss der Pflanze und zur Modifikation der Fasern (IDLER et al. 1997, IDLER & EHLERT 1999).

Die Faseraufbereitung mit Hilfe eines Einsatzes von Starterkulturen folgt der Praxis der natürlichen Wasserrösteverfahren. Hierzu gibt es eine Reihe von Arbeiten an den verschiedenen Bastfaserpflanzen Ramie (BRÜHLMANN 1994, LEUPIN 1998), Hanf und Flachs (SHARMA & VAN SUMERE 1992, VALADARES et al. 2010). Versuche zur Entwicklung einer semikontinuierlichen Flachsröste mit Hilfe bakterieller Mikroorganismen in einem Fermenter finden sich bei SCHROTH (1995). Eine Methode der kontrollierten biologischen Degummierung im Bioreaktor wurde an der ETH Zürich entwickelt (LEUPIN 1998), diese fand allerdings bisher keine technische Umsetzung, da neben der Abwasserproblematik, die Prozessdauer von mindestens 48 Stunden und die zusätzlich einzusetzenden Chemikalien (z.B. Natriumdodecylsulfat (SDS)) einen weiteren Kostenfaktor und nur geringe ökologische Vorteile gegenüber einem chemischen Verfahren darstellen.

Die Ergebnisse der verschiedenen Arbeiten weisen auf die Möglichkeit hin, bestimmte Kulturbedingungen und mit den vorhandenen Mikroorganismen einen gesicherten Rösteverlauf einzustellen. Die Erhaltungskulturen mussten im Bioreaktor vorgehalten und zugesetzt werden, da es zu einer Verminderung der Abbauproduktivität bei mehrmaliger Flottenverwendung kommt. Diese Variable vermindert bisher die Einsatzmöglichkeit in einem industriell umzusetzenden Verfahren der Faseraufbereitung.

Die Faseraufbereitung unter Einsatz von Enzymen war Gegenstand einer Reihe von Arbeiten zur Flachsforschung. Dabei wurden verschiedene Versuche mit Komplexbildnern, mit der Behandlung von Vorerntegut, mit liegendem Erntegut („Sprayretting“) und mit gehäckseltem Pflanzenmaterial durchgeführt (SHARMA 1987, VAN SUMERE & COWAN 1987, AKIN et al. 2000, AKIN et al. 2007). Nur wenige Arbeiten befassten sich mit enzymatischen Aufschlussversuchen von Hanf. Während HÖPPNER & MENGE-HARTMANN (2007) bei den Landessortenversuchen 1994-1996 die enzymatische Freilegung der Bastfasern vom Holzstängel für die anschließenden Messverfahren im Sinne eines Fried-Tests durchführten (siehe SHARMA & VAN SUMERE 1992), konnte KORTE (2006) die Wirkung verschiedener Enzyme auf den Einsatz und die Herstellung von hanffaserverstärkten Kunststoffen mit Kurzfasern darstellen. Die eigenen Arbeiten mit Faserhanf schließen hier mit dem Schwerpunkt auf der möglichen Gewinnung von Langfaserrohstoffen an.

2.7 Fasern und modifikatorische Eigenschaften

2.7.1 Altersspezifische Unterschiede

Die Charakteristik der Fasern des Hanfes weist in der Wachstumsphase der Pflanze altersspezifische Unterschiede auf. Der Fasergehalt ist in den Stammabschnitten und in den Altersstadien unterschiedlich ausgeprägt, im apikalen Abschnitt ist der Fasergehalt geringer als im mittleren und basalen Abschnitt. Den höchsten Fasergehalt erreicht die Pflanze zum Zeitpunkt der Blüte der männlichen Pflanzen, der Strohertrag steigt mit dem Pflanzenalter im Mittel bis 16 t/ha (Maximaler Ertrag ca. 30 t/ha) bei einer Wuchshöhe von 1,50 bis zu 5,00 m (6,00 m maximale Wuchshöhe z.B. auf Niedermoorböden). Der mittlere Stängeldurchmesser liegt dabei um 6 bis 9 mm, maximal bei 10-20 mm (LEON et al. 2004, MAKAREVIC 1937, NASSONOV 1940). Der Bastgehalt des Faserhanfes ist ebenfalls vom Pflanzenalter abhängig, es besteht eine Korrelation des

Bastgehaltes mit dem Fasergehalt, wobei der Fasergehalt ca. 50-60 % des Bastgehaltes beträgt und einen mittleren Fasergehalt von bis zu 36 % TG erreichen kann (NEUER et al. 1946, GRIGORYEV & MIROSHNIKOV 1998, MEDIAVILLA et al. 2001). In späten Wachstumsphasen kommt es zu einer Bildung von kurzen Sekundärfasern im Basalbereich der Pflanzen (KELLER et al. 2001 s.u.). Ebenfalls mit der fortschreitenden Alterung steigt der Ligningehalt im basalen Stammabschnitt auf 2,8-6 % TG (CRONIER et al. 2005). Auch bei den polymeren Kohlenhydratbestandteilen steigt der Gehalt an Galactomannan mit zunehmendem Pflanzenalter in den Faserzellen an (CRONIER et al. 2005).

2.7.2 Sortenspezifische/genotypische Unterschiede der Faserhanfpflanze

Die Sortenunterschiede der Faserhanfpflanzen wurden in verschiedenen Anbauversuchen für Deutschland aufgezeigt (MEDIAVILLA 1999, HÖPPNER & MENGE-HARTMANN 1999, 2007).

Nach HÖPPNER & MENGE-HARTMANN (1999) liegt der Strohertrag in einem deutschen Sortenversuch bei 8-18 t/ha. Früh reifende Sorten haben geringere Fasererträge, da sie in den Aufbau generativer Organe investieren, späte Sorten investieren vermehrt in vegetative Organe (ROTTMANN-MEYER 2002).

Die Einzelfaserfestigkeit der mechanisch aufbereiteten Pflanzen liegt zwischen 35 und 74 cN/tex bzw. 1012-2458 Mpa (THYGESEN et al. 2007), die mittlere Faserbündelfestigkeit bei 488-700 Mpa (MWAIKAMBO & ANSELL 2006).

Die Fasern weisen eine mittlere Dehnung von 1,0-6,0 % auf (MÜSSIG & STEVENS 2010). Bei den Pflanzeninhaltsstoffen des Hanfes sind Unterschiede in den Gehalten der Cannabinoide sortenabhängig. Die Tetrahydrocannabinol-Gehalte der Faserhanfsorten liegen zwischen 0,1-1,2 % (MEDIAVILLA et al. 1999), wobei nur Sorten mit einem Gehalt unter 0,2 % zum Faseranbau genehmigt werden.

Im Bezug auf die Verspinnbarkeit zeigen sich in Abhängigkeit von Faserfeinheit, Faserlänge, Verzweigungsgrad, Biegesteifigkeit, Kurzstapelfaser/Stapellänge Sortenunterschiede (STEFFES 2000), ebenso im Grad der Entholzbarkeit der Faserhanfsorten (MEDIAVILLA et al. 1999, SCHEER-TRIEBEL & LEON 2000). Die Sorten zeigen zudem deutliche Unterschiede in der Zeitspanne bis zum Erreichen der Samenreife, je nach Sorte liegen nach dem Keimen zwischen 72 und 141 Tagen nach der Aussaat Ende April/Anfang Mai bis zum Beginn der Samenreife. Bei zweihäusigen Sorten sind die

männlichen Pflanzen früher ausgeblüht als die weiblichen Pflanzen (HÖPPNER, MENGE-HARTMANN 2007).

2.7.3 Artenunterschiede der Bastfaserpflanzen

Nessel: Die Fasernesselsorten können einen Strohertrag von 3-13 t/ha erreichen (BREDEMANN 1959, DREYER 1999). Die Faserbreitenverteilung weist eine homogenere Verteilung als Flachs und Hanf auf (Siehe **Abb. 41**). Die Fasern erreichen Festigkeiten bis 41 cN/tex (SCHEER-TRIEBEL & LÉON 2000) bei einer Dehnung von 1,2 % (DREYER 1999, MÜSSIG & STEVENS 2010). Der Ligningehalt der Fasernessel liegt bei 0,5%, der Pektingehalt bei 0,9-4,8 (im Mittel 2,5) %. Fette und Wachse bilden 4% der Pflanzentrockenmasse (MÜSSIG & STEVENS 2010, SCHEER-TRIEBEL & LÉON 2000). Die Faserlängen der Faserkollektive erreichen 19-215 mm, die Einzelfaser 2-87 mm bei einem Faserdurchmesser von 12-126 µm (MÜSSIG & STEVENS 2010). Nach BREDEMANN (1956) liegen die Fasern der Nessel nicht als eigentliche Faserbündel wie in den übrigen Bastfaserpflanzen vor, sondern als Einzelfasern.

Flachs: Der Strohertrag von Lein liegt bei den Ölleinsorten bei ca. 7 t, beim Faserlein (Flachs) um 12-15 t/ha (SCHEER-TRIEBEL & LÉON 2000). Der Fasergehalt des Flachses kann 14-40 % in Abhängigkeit von Standort, Sorte, Anbauverfahren sowie Aufschlussvarianten erreichen (SCHEER-TRIEBEL & LÉON 2000). Die Faserlänge der Flachsfaser erreicht 20-100mm, die Faserfeinheit als Faserbündelfeinheit 40-620 µm, der Faserdurchmesser liegt bei 1,7-76 µm (MÜSSIG, STEVENS 2010). Die Festigkeit der Fasern erreicht 30-62 cN/tex bei einer Dehnung von 1,5-4,0 %. Flachs besitzt einen etwas geringeren Ligningehalt als der Faserhanf, in der Lignin-Zusammensetzung ist das Verhältnis Syringyl- zu Guaiacyl-Lignin um die Hälfte geringer als beim Hanf (MÜSSIG & STEVENS 2010, DEL RIO et al. 2007).

Der Homogalacturonangehalt ist beim Hanf geringer als beim Flachs (CRONIER et al. 2005), der Pektingehalt gemessen als Uronsäuregehalt liegt beim Flachs bei 0,9-3,8 (im Mittel 2,5) % (MÜSSIG & STEVENS 2010).

Der Ligningehalt für Flachs wird bei den gleichen Autoren mit 2-5 % angegeben, der Gehalt an Fetten und Wachsen mit 1,3-1,7 (im Mittel 1,5) %.

Hanf: Faserhanf erreicht einen Strohertrag von 8 bzw. 10 t/ha bis max. 18 t/ha und einen Faserertrag von bis 3 t/ha (MÜNZER 1999, HÖPPNER & MENGE-HARTMANN 1994, VON BUTTLAR et al. 1997, SCHEER-TRIEBEL & LÉON 2000). Der Fasergehalt der Faserhanfsorten liegt zwischen 15 und 41 % (MÜNZER 1999, VON BUTTLAR et al. 1997, BOCSA & KARUS 1997) bei einem Einzelfaserdurchmesser von 3-51 µm und einer Faserlänge der Einzelfasern von 8,3-55 mm. Die Faserbündellängen erreichen 650-5.000 mm, die Faserbündelfeinheit liegt bei 25-500 µm. Die Festigkeit der Hanffasern beträgt 35-74 cN/tex bei einer Dehnung von 1,0-6,0 %. Die Faserlängen der Primärfasern des Hanfes liegen zwischen 15 und 30 mm, die der Sekundärfasern zwischen 1 und 2 mm.

Die Hanfpflanze weist einen Pektingehalt von 0,8-2,5 % (im Mittel 1%) gemessen als Uronsäuregehalt, einen Gehalt an Fetten und Wachsen von 0,7-0,8 % und einen Ligningehalt von 2,8-13 % (im Mittel 6 %) auf (MÜSSIG & STEVENS 2010).

2.7.4 Standortsspezifische Unterschiede

Bei einer geringen Wüchsigkeit bilden die Pflanzen feinere Fasern, so liefern z.B. Grenzertragsböden feine Fasern bei geringen Erträgen (MENGE-HARTMANN 2007). Es besteht ein Zusammenhang zwischen den Faserqualitäten und dem Standort, den Anbaumethoden, der Düngung (NAUMENKO 2006, MASTEL et al. 1998, LÉON et al. 2004) und dem Wasserhaushalt. Niedermoorstandorte lassen eine gute Wüchsigkeit zu, staunasse Böden sind dagegen nicht gut geeignet (SCHEEL 1937). Ertragsbestimmend sind auch die geographische Lage und Ausrichtung der Anbaufläche. Eine bestimmte Anzahl von Sonnentagen bzw. eine Wärmesumme wird am Anbaustandort bis zur Erntereife benötigt, so gibt z.B. MANN (1998) Mindesttemperaturen von 18-20°C an 100-130 Tagen an, die zur Samenausreifung der verschiedenen Sorten führen.

2.7.5 Anbau-/ Erntespezifische Unterschiede

Ein später Erntetermin kann eine höhere Strohausbeute ermöglichen, dabei nimmt aber der Faseranteil nicht entsprechend mit dem Pflanzenalter zu, sondern der Schäbenanteil steigt an (MENGE-HARTMANN 2007). Maximale Stroherträge werden bei Saatstärken von 150-250 keimfähigen Körnern pro m² erreicht, bei höheren Saatlängen

erfolgt eine Selbstausdünnung der Pflanzen im Bestand (HÖPPNER & MENGE HARTMANN 1994). Hohe N-Düngergaben können den Strohertrag erhöhen, sie haben allerdings keine Auswirkung auf eine Erhöhung des Fasergehaltes (RÖHRICHT et al. 1997, MASTEL et al. 1998), führen aber zu einer Abnahme der Festigkeit (bis 60 kg/ha N kommt es zu einer Erhöhung der Festigkeit, bei höheren N-Gaben nimmt diese wieder ab (MENGE-HARTMANN & HÖPPNER 1995, RÖHRICHT et al 1997). Feinere Fasern können ebenfalls durch Pflanzung in engem Reihenabstand erreicht werden (MENGE-HARTMANN 2007).

Bei den Erntemethoden bzw. Nachernteverfahren wurde für die klimatisch ungünstigen Gebiete die Methode einer späten Aussaat, einer Standröste im Winter und einer anschließenden Frühjahrsernte propagiert und scheint speziell in Finnland und Norwegen von Vorteil für den Betriebsablauf zu sein, die Qualitäten des Erntegutes können für technische Zwecke trotz verminderter Festigkeit als ausreichend angesehen werden (SANKARI 2000).

Der Erntezeitpunkt war bis zum Jahr 2006 gesetzlich über den Reifegrad der Pflanzen vorgegeben. Dieses Erntefenster war weder für die Faserqualität noch den Faserertrag optimal. Nach der Aufhebung des gesetzlich festgelegten Erntetermins ist der Zeitpunkt der Ernte für die Fasergewinnung für die Sorten unterschiedlich zu betrachten (in der Verordnung EG Nr. 2461/1999 ist noch der 10. Tag nach Ende der Blüte als frühester Zeitpunkt der Ernte genannt). Eine Zunahme des Strohertrages ist mit den Zeitpunkten von Blühbeginn, Vollblüte, Blühende und Samenreife auch mit einer Abnahme des Fasergehaltes korreliert (VETTER et al. 2007). Ein Optimum kann im Bereich des Blühendes gesehen werden (NAUMENKO 2006). Bezüglich der Qualitäten Festigkeit, Feinheit, Dehnung konnte zumindest in den Ernteversuchen in Thüringen keine Korrelation des Erntetermins auf die Faserqualitäten festgestellt werden (VETTER et al. 2007). Mit dem festgelegten Erntetermin sollte sichergestellt werden, dass nur genehmigte Sorten angebaut werden. Es sollten Proben der Sorten durch die Genehmigungsbehörde (BLE) zu dem Zeitpunkt der Samenreife aus dem Bestand entnommen werden können, an dem der THC-Gehalt der Pflanzen am höchsten ist. Der Grenzwert von 0,2% Delta-9-THC darf hierbei nicht überschritten werden. Nach CRONIER et al. (2005) ist der optimale Zeitpunkt der Faserqualität am Ende der Wachstumsphase und mit steigendem Reifegrad der Samen überschritten, da der Ligningehalt basal von 3,92% auf 4,48% im Juni bis August und apikal von 2,70% auf 3,58% ansteigt. Der mit zunehmendem Reifegrad steigende Gehalt an kurzen Sekundärfasern ist für die Gewinnung von hochwertigen Fasern nicht interessant, diese können allerdings für die Produktion von Werg und Zellstoff genutzt werden, ihr Gehalt

steigt mit den Reifestadien von ca. 10% bis 45% des Gesamtfasergehaltes (WERFT 1994).

2.7.6 Technische Modifikation

In den mechanischen Verfahren der Trockenaufbereitung kann es zu Faserschädigungen durch die verschiedenen Aggregate Ballenöffner, Grobauflöser, Brecherwalzen, Krempe, Karde, Scheiben- und Hammermühle kommen. In den Verfahren Brecherwalze und Krempe muss das eingesetzte Stroh eine Restfeuchte von unter 14% Feuchte aufweisen, im Hammerwerk kann Stroh mit bis 18% Feuchte verarbeitet werden, der Vorteil ist eine bessere Regulierbarkeit. Die Verweilzeit des Gutes im Hammerwerk ist drehzahlabhängig einstellbar (PECENKA 2009).

Die Kotonisierung, also der Aufschluss der Bündel bis zur Einzelfaser mit einer Erzeugung von Kurzstapelfasern ähnlich der Baumwolle, kann mit verschiedenen Formen der mechanische Aufbereitung der Fasern mittels mehrerer Auflöse- und Reinigungsstufen für den Einsatz im Textilbereich erreicht werden. Diese Form der Aufbereitung führt zur Erzeugung von Kurzfaserbündeln, dem Flockenbast bzw. Hanfwerg. Weitere technische Verfahren zur Modifikation von Fasern bieten das Häckseln des Hanfstrohs und die Aufbereitung des Strohs in einer Scheiben- oder Sichtertermühle zur Erzeugung von technischem Fasermaterial. Eine Auswahl von unterschiedlichen mechanischen Aufbereitungsverfahren mit ihren unterschiedlichen Parametern findet sich bei PECENKA (2009).

2.8 Optimieren der Produkte

2.8.1 Qualität der Produkte und der Produktherstellung- Betrachtung der verschiedenen Qualitätsindikatoren

Die unterschiedlichen Produkte des Anbaus von Faserhanf sind Fasern (Langfasern, Kurzfasern), Schäben, Samen bzw. Öl und weitere Pflanzenreste (i.e. Blattmasse).

Folgende Parameter bestimmen die Produktqualität des Faserhanfes:

Feinheit bzw. Verteilung der Faserfeinheiten, Festigkeit, Dehnung, E-Modul, Quantität/ Faserertrag der Fasern. Spinnbarkeit, Biegesteifigkeit, Feuchtegehalt, Staubgehalt, Weisgrad bzw. Farbe/Schwärzung der Fasern, Griff (Haptik), Geruch, Faserlänge, Stapellänge und Verarbeitungsfähigkeit (Oberflächenbeschaffenheit). Dabei sind die

Funktion und Lage der Fasern in der Pflanze für die Eigenschaften der Fasern bestimmend. Entholzbarkeit der Stängel/des Stroh, Gehalt an Inhaltsstoffen Öle, Fette, Terpene der Samen. Zu Gehalten und Zusammensetzungen der Sameninhaltsstoffe verschiedener Sorten finden sich Angaben bei HÖPPNER & MENGE-HARTMANN (1994) und DEFERNE & PATE (1996).

2.8.2 Optimierung der Produkte: Quantität

Verfahren zur Optimierung der Menge/Ausbeute des Rohstoffs und zur Verringerung des Energieeinsatzes: Der höchste Energiebetrag ist bei einer Faserproduktion ohne Trocknungsphase durch den Einsatz von Kunstdüngern gegeben, dieser liegt laut Bericht des Nova-Institut (2008) bei 1,95 MJ/kg Hanffaser bei einem Gesamtenergieaufwand von 5 MJ/kg Hanffaser. Eine Trockenaufbereitung ohne vorgeschalteten Röstprozess ist nur unter Qualitäts- und Ausbeuteverlusten durchzuführen, das Häckseln von Grünhanf z.B. mit einem Maiserntegebiss mit starker Einkürzung verbunden. Weitere Ernteverfahren mit dem Ziel der Langfaser-, Kurzfaser und Ganzpflanzengewinnung, mit Fasereinkürzungen, getrennter Körnerernte, Ablegen im Quader- oder Rundballen, Schwad oder gerichteter Lage wurden bei GUSOVIVUS (2002) untersucht. Die einzelnen Prozessschritte von Ernte, Transport und Trockenaufbereitung sind mit Material- und Faserverlusten verbunden. Der Einsatz eines Prallaufschlussverfahrens (z.B. Hammermühle) für die Faseraufbereitung ist mit Schwächung, Aufspießen und Einkürzung der Fasern verbunden (NAUMENKO 2006). Der Prallaufschluss erzeugt ein Produkt mit geringerem Schäbengehalt als das Aufbereitungsverfahren mit Brecherwalzen. Er erscheint aber aufgrund der mit dem Verfahren verbundenen Einkürzung und Faserschädigung nicht zur Gewinnung von textilen Qualitäten, sondern nur für technische Anwendungen geeignet.

2.8.3 Prozessoptimierung

Eine Prozessoptimierung kann durch Verfahren zur Optimierung der Röste/Verminderung des Zeitbedarfs der Prozessschritte und eine Verminderung der Schädigung bzw. des Witterungsrisikos erfolgen. Die normale Prozessdauer des Wasserrösteverfahrens liegen bei 3-4 Tagen, die der Feldröste bei 2-3 Wochen. Die Prozesszeit der Feldröste ist als risikoreich anzusehen, da eine starke Witterungsabhängigkeit besteht. Der September bietet als Feldliegezeit in Deutschland oft eine

Schlechtwetterlage. Die Ballen, der Schwad oder das Häckselgut müssen trocken geborgen werden, um in der Trockenaufbereitung mit verschiedenen Verfahren weiter bearbeitet zu werden.

Bei der Wasserröste gibt es eine Reihe von Parametern, bei denen Optimierungsansätze denkbar sind. Dies sind Reduzierung oder Modifikation der Abbauprodukte und des Abwassers und die Minimierung des Energieeinsatzes bei der Warmwasserröste. In den frühen Prozessentwicklungen des neunzehnten Jahrhunderts wurde die Bewegung der gerösteten Fasern aus den Becken über Hebeanlagen/ Hebekästen durchgeführt, später zeigten die Prozesse eine Bewegung der Flotte durch die Fasern. In den Nassverfahren wird stets ein energieaufwendiger Trocknungsprozess benötigt. Die anaeroben und aerobe Varianten der Wasserröste weisen Unterschiede in der Qualität der Fasern, aber auch in der Abwasserzusammensetzung, dem chemischen und biologischen Sauerstoffbedarfs (CSB/BSB), dem Anteil der organischen Säuren und Alkohole im Abwasser auf. Hier sind diese Parameter Ziele der Optimierung im Prozessverlauf und in der Abwasserbehandlung. Eine Standröste als Winterhanf oder Gefrierröste der geernteten Pflanzenstängel war in Amerika um 1900 eine verbreitete Form der Faseraufbereitung und wurde auch in jüngerer Zeit weiterentwickelt. Die Standröste im Spätsommer durch Abtöten der Pflanzen mit Hilfe von Infrarot-Wärmestrahlung oder Herbizideinsatz (i.e. Glyphosat) wurde in mehreren Projekten untersucht (SHARMA 1987, SHARMA & VAN SUMERE 1992, HANSEN 1994), diese zeigten eine Reihe von Perspektiven, eine Markteinführung gelang aber bisher nicht.

3 Problemstellung

Die Jahresproduktion von Flachsgarn in Deutschland erreicht ca. 5.000 Tonnen (2009). Dies entspricht einem Flächenäquivalent von 20.000-30.000 Hektar. Schon bei einer Steigerung des Flachsanteils an der Garnproduktion von 1% auf 3% könnte sich das Anbauäquivalent des Flachses verdoppeln. Flachs- und Hanftextilien erreichen in Deutschland mehrere 100 Millionen Euro Umsatz, es werden aber zurzeit weniger als 2.000 Hektar angebaut. Die klimatischen Bedingungen sind in Deutschland für Faserhanfanbau und für den Flachs-anbau ausreichend. Das entscheidende Hindernis für eine Ausweitung des Anbaus der Faserpflanzen stellen die risikoreichen Nachernteverfahren dar. In Nordeuropa gibt es für die Produktion von Flachs- und Hanffasern ein hohes Risiko, da die Witterung im September häufig zu feucht für die nötige Feldliegezeit ist, um eine geeignete Feldröste durchführen zu können.

Ein Aufschlussverfahren mit geringen Witterungsrisiken und geringen ökologischen und ökonomischen Kosten würde den Schlüssel zu einer hohen Wertschöpfungskette darstellen. Eine traditionelle Wasserröste ist aufgrund des erheblichen Wasserverbrauchs und der Abwasserbelastung sowie der Zeitintensität nicht geeignet, in Deutschland großtechnisch durchgeführt zu werden. Das Problem der Abwasserreinigung ist technisch lösbar, aber kostenintensiv. Ein weiterer Nachteil gegenüber der Tauröste stellt die nötige Trocknungsphase nach einem nassen Verfahrensschritt dar. Ein chemischer Faseraufschluss verursacht ebenfalls eine hohe Belastung der Abwässer und erzeugt eine qualitativ schlechtere Faser als eine klassische Wasserröste. Eine Minimierung der Anbaurisiken und eine bessere Steuerung des Rösteprozesses waren daher Ziel einer Reihe von Forschungsvorhaben im letzten Jahrhundert. Die Entwicklung moderner physikalischer Aufschluss-Methoden wurde in den letzten Jahren mit einer Reihe von Forschungsprojekten unterstützt, die unter anderem zu den Verfahren des Ultraschall- und Dampfdruckaufschlusses führten.

Diese Verfahren konnten bisher aufgrund der Kosten und Qualitäten nicht am Markt durchgesetzt werden. Biotechnologischen Verfahren zum Abbau der die Faserzellen verbindenden Pflanzenklebstoffe wurden zunächst an Flachs (*Linum usitatissimum* L.) und Ramie (*Boehmeria nivea* L.) untersucht (SHARMA & VAN SUMERE 1992, LEUPIN 1996, FOULK et al. 2000). So wurde eine Methode eines Abbaus von Faserpflanzenpektin durch pektinolytische Enzyme in großen Behältern oder direkt am Pflanzenmaterial entwickelt. Dabei wurden Enzymgemische eingesetzt, wie sie bereits ähnlich zur Steigerung der Saftausbeute und Saftklärung von Fruchtsäften, Wein oder für die textile

Behandlung von Baumwolle großtechnisch erzeugt werden. SHARMA & VAN SUMERE (1992) nennen eine Reihe von Versuchen der enzymatischen Flachsrröste, unter anderem eine Methode der Standrröste, bei denen die Pflanzen mit Herbiziden zum Absterben gebracht und anschließend ohne Mahd mit einer Enzymlösung oder mit Mikroorganismen beimpft werden. Diese Variante wurde in den 80er Jahren für den Flachs-anbau in Irland mit seinen für eine Feldrröste ungünstigen klimatischen Bedingungen entwickelt, erbrachte aber nicht den gewünschten wirtschaftlichen und qualitativen Vorteil.

Die textile, hochwertigste Nutzung von Faserhanf wird in Deutschland bisher mit importierten wassergerösteten Langfasern durchgeführt, deren Qualität bisher nicht von anderen Verfahren erreicht werden kann. Voraussetzung für die Verwendung des Hanfes als textiler Rohstoff ist das Verspinnen einer besonders feinen und festen Faser, die durch Verfeinerung der Faserbündel erreicht wird. Diese erfolgt entweder nach der Grobentholzung des Pflanzenstängels traditionell in einem chemischen Verfahren mit kochender, konzentrierter Natronlauge oder über eine Kalt- oder Warmwasserröste in großen Becken oder Teichen mit der damit verbundenen Belastung der Gewässer/Abwässer.

Beim Flachs versuchten einige Arbeitsgruppen in Verbindung mit Komplexbildnern (AIKIN et al. 2007) enzymatische Aufschlussvariante zu entwickeln. Mehrere Firmen haben daraufhin pektinolytische Enzyme aus Mikroorganismen für den Flachs-aufschluss vertrieben (Viscozymes™ bzw. Flachszym™ von der Firma Novozymes, Deutschland, Lyvelin™ von der Firma Lyven, Frankreich).

Kommerzielle pektinolytische Enzymgemische, die im Großmaßstab produziert werden, stammen meist aus der Lebensmittelindustrie (hier: Wein- und Fruchtsaftgewinnung) oder aus textilen Anwendungen z.B. zur Bearbeitung von Baumwollgeweben zur Entfärbung, Färbepreparierung (Bioscouring) und/oder „Stone-Washing“ von Jeansstoff. Diese Enzymgemische sind im Gegensatz zu den hochreinen Analyse-Enzymen häufig mit Nebenaktivitäten verbunden, die z.B. für die Fruchtsaftklärung auch benötigt werden. Diese kommerziellen Enzymgemische waren Gegenstand einer Reihe von Voruntersuchungen, die eine Eignung der Pektinasen für den Einsatz zur Faseraufbereitung zeigen sollten. Beim Screening der Pektinenzyme war die Vermeidung einer starken Faserschädigung durch Cellulaseaktivität ein wichtiger zu untersuchender Aspekt. Inwieweit diese Nebenaktivitäten für eine erfolgreiche Fasergewinnung notwendig oder störend sind, sollten die Untersuchungen zeigen. Die Anwendung

pektinolytischer Enzymgemische auf den Aufschluss von Faserhanf wurde bisher nicht erfolgreich durchgeführt und in einen größeren Maßstab umgesetzt. Die vorliegende Arbeit behandelt diese Problematik und soll die Grundlagen zu einer großtechnischen Anwendung schaffen. In dem für Hanf zu entwickelnden Verfahren sollen die feldgeröstete Faser nach dem Durchgang durch einen Grobauflöser in einem Nassverfahren gewaschen und dann mit pektinabbauenden Enzymen (Polygalacturonasen und Rhamnogalacturonasen) behandelt werden.

Um die Vorgänge der Röste darzustellen und die möglichen enzymatischen Aufbereitungsprozesse zu charakterisieren, sollte eine Analyse der Struktur und chemischen Zusammensetzung von Hanf- und Flachspektin erfolgen. Eine Untersuchung der Kohlenhydrat-Bausteine der Pektin-Hemicellulosen-Struktur der Hanfbastfasern verschiedener Röstestadien mit chromatographischen Methoden sollte die Grundlage für die möglichen enzymatischen Abbaureaktionen darstellen, die in einem natürlichen Rösteprozess zur Faserverfeinerung führen. Hierauf sollte dann eine mögliche Strategie der Faseraufbereitung zurückgeführt werden. Es war insbesondere zu prüfen, ob die Reaktion im basischen Bereich geeignet ist, die physikalischen Fasereigenschaften zu erhalten.

Die EC-Klassen der Depolymerasen pektischer Kohlenhydratpolymere, die für einen enzymatischen Bastfaseraufschluss in Frage kommen können, sind in der **Tab. 2** aufgeführt.

Tab. 2: Klassifizierung der Pektindepolymerasen (SEETHALER 1991).

EC-Nummer	Name	Bevorzugtes Substrat	Systematischer Name	Mechanismus
EC 3.2.1.15	Endo-Polygalakturonase	Pektinsäure	Poly-(1,4- α -D-galaktosiduronat)-Glykanohydrolase	zufällig (random)
EC 3.2.1.67	Exo-Polygalakturonase	Pektinsäure	Poly-(1,4- α -D galaktosiduronat)-galakturononohydrolase	terminal
EC 3.2.1.82	Exo-Polydigalacturonase, Oligo-Galacturonase	Pektinsäure Oligogalakturonat	Poly-(1,4- α -D-galactosiduronat)-Digalacturonohydrolase Oligo-(1,4- α -D-galakturonat)-Hydrolase	terminal vom nicht reduzierendem Ende her
EC 4.2.2.2	Endo-Pektinsäure-Lyase	Pektinsäure	Poly-(1,4- α -D-galaktosiduronat)-Endolyase	zufällig (random)
EC 4.2.2.6	Oligo-Galakturonat-Lyase	Oligogalakturonat	Oligo-(1,4- α -D galaktosiduronat)-Lyase	terminal vom reduzierendem Ende her
EC 4.2.2.9	Exo-Polygalacturonat-Lyase	Pektinsäure	Poly-(1,4- α -D-galaktosiduronat)-Lyase	terminal

Eine Reihe weiterer Enzyme kann zur Separierung der Einzelfasern aus den Bastfaserkollektiven dienen. Dies sind insbesondere die Enzyme, die die Seitenketten der pektischen Kohlenhydratpolymere abbauen können (Rhamnogalacturonasen, Arabinogalactanasen, Arabinasen, Mannasen). Daneben erscheint der Abbau der Hemicellulosen und des Xylans in Frage zu kommen, um hochwertige Fasern aus den Faserbündeln zu gewinnen. Die ermittelten Laborergebnisse sollten die Grundlage für die verschiedenen Prozessschritte und eine schrittweise Maßstabsvergrößerung bereitstellen.

4 Material und Methoden

4.1 Faserrohstoffe

Als Grundlage eines möglichen enzymatisch/mikrobiologischen Aufschlussverfahrens wurden eine Reihe von Methoden zur Messung der enzymatischen Vorgänge und der chemischen Analyse der Faserverbundpolymere durchgeführt. Eine Vermessung des Endproduktes „aufgeschlossene Faser“ bezüglich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften diente indirekt zur Beurteilung der erreichbaren technischen und textilen Faserqualitäten. Zunächst wurde eine Reihe unterschiedlicher Faserrohstoffe untersucht, um anschließend eine bestimmte Erntequalität einer Charge als Standard festzulegen. Mit Hilfe dieses Faserstandards der Sorte **Fedora** (Charge intern nach dem Anbauort in Gardelegen/Niedersachsen als GDE02 Hanf bezeichnet) wurde dann eine Vielzahl der enzymatischen Faserbehandlungsvarianten im Reagenzglasmaßstab als Grundlage sowohl für den Laboranlagenmaßstab (ca. 200 g Faser) als auch für den Pilotanlagenmaßstab (ca. 50 kg Faser) durchgeführt. Ausgewählt wurde eine mittlere Röstqualität einer Faserhanfsorte (Einstufung in Röstgrad 3), die einen hohen Strohertrag erreichte. Zum Einsatz kam trocken entholztes Fasermaterial (Erntejahr: 2002) aus der Faseraufbereitung (Fasertrockenlinie des Herstellers Démaitre) der Firma Agro-Dienst GmbH in Großenkneten/Huntelosen, Niedersachsen.

Es erfolgte der Aufbau einer Laborfärbeanlage am Institut für Umweltverfahrenstechnik der Universität Bremen und einer Pilotanlage mit einer Abwasserreinigungsanlage inkl. eines Bioreaktors mit innenliegendem Staurohr zur Belüftung und einer Ultrafiltrationsanlage in Neerstedt bei der Fa. Agro-Dienst GmbH. Die Anlagen wurden im Zusammenhang mit dem BMBF-Projekt: „Neues nachhaltiges Produktionsverfahren zur Herstellung innovativer Materialien für technische Anwendungen und Textilien mittels biotechnologischer Modifikation von Naturfasern“ (BMBF 2004) finanziert und standen für die Versuchsdurchführungen zur Verfügung. Die Vorversuche wurden mit verschiedenen anderen Faserrohstoffen und -Herkünften durchgeführt, die in **Tab. 3** aufgeführt sind. Die Röstgradstufen in der Tab. beziehen sich auf eine fünfstufige Skala, die einer persönlichen subjektiven Einschätzung entspricht, dabei wird der optimale Röstgrad 3 nur unzureichend aufgelöst, die Qualitätsunterschiede sind also größer, als über die fünfstufige Skala zum Ausdruck kommt

Tab. 3: Faserrohstoffe der Firmen Badische Naturfaseraufbereitung, Agrodienst Neerstedt, Holsteinflachs und vom Institut für Angewandte Botanik Hamburg.

Bezeichnung	Material	Herkunft	Röstgrad
3 C Hanf	Grünhanf	BaFa	ungeröstet
R 3 Hanf	Rösthafn	BaFa	Röstgrad 3
BII52-Hanf	Ballen 52 Rösthafn	Agro-Dienst	Röstgrad 4-5
BII63-Hanf	Ballen 63 Rösthafn	Agro-Dienst	Röstgrad 4-5
Geyerhanf	Rösthafn Geyer	Agro-Dienst	Röstgrad 3-4
KGE02-Hanf	Rösthafn KGE 02	Agro-Dienst	Röstgrad 3-4
GDE02-Hanf	Rösthafn GDE 02	Agro-Dienst	Röstgrad 3-4
Versuch 1 Hanf	Rösthafn	BaFa	Röstgrad 2
Versuch 3 Hanf	Rösthafn	BaFa	Röstgrad 3
Versuch 4 Hanf	Rösthafn	BaFa	Röstgrad 3
Versuch 5 Hanf	Rösthafn	BaFa	Röstgrad 3
2C Hanf	Rösthafn	BaFa	Röstgrad 3
4C Hanf	Rösthafn	BaFa	Röstgrad 3
Fasernessel	Klon 13 Grönnessel	langBot, HH 1998	ungeröstet
Flachs 01	Flachs Sorte Futura	Holsteinflachs, Mielsdorf	Röstgrad 3

Die Heterogenität in Bezug auf erreichbare Festigkeiten und Feinheiten waren in den Rohstoffen so ausgeprägt (siehe **Abb. 35**), dass für eine Vergleichbarkeit der Experimente möglichst ähnliche Rohstoffe eingesetzt wurden. Für die Versuche im größeren Maßstab an der Laborfärb- und Pilotanlage standen von den Rohstoffvarianten Hanf GDE 02, Hanf KGE 02, Geyerhanf und Holsteinflachs 1/2001 mehrere hundert Kilo zur Verfügung. Die Lieferanten der Faserhanfrohstoffe waren die Fa. Badische Naturfaseraufbereitung GmbH, Malsch und Fa. Agro-Dienst, Großenkneten/Huntelosen. Einen Großballen Flachs stellte die Fa. Holsteinflachs, Mielsdorf zur Verfügung. Die in wenigen Versuchen zu Vergleichszwecken der Bastfaserpflanzen eingesetzte Fasernessel entstammte der Erhaltungssammlung des Versuchsfeldes des Instituts für Angewandte Botanik, Universität Hamburg. Es handelt sich um den Brennessel Klon 13, dieser wurde mechanisch durch eine Hammermühle am Leibniz-Institut in Bornim bei Potsdam aufbereitet.

4.2 Kommerzielle Enzympräparate

Für die Faserbehandlungsversuche standen eine Reihe von kommerziellen Enzympräparaten zur Verfügung, die Angaben zu den Enzymaktivitäten sind den Herstellerangaben entnommen:

- **Viscozym LTM** der Firma Novozymes: Viscozym ist eine flüssige Breitband-Carbohydase mit Xylanase-, Hemicellulase (31.200 VHSU/g), β -Glucanase (108 FBGU/g), Arabinase- und Cellulaseaktivitäten (725 NCU/g). Die endo-Polygalacturonaseaktivität liegt bei (10.700 PSU/g) Das Präparat ist ein Enzymgemisch mit hoher Pectinaseaktivität und geringer Cellulase-Aktivität. Viscozyme wird aus ausgewählten *Aspergillus aculeatus*-Stämmen gewonnen. Die Enzym-Formulierung wird zum Abbau von Zellwandmaterial von pflanzlichen Geweben und bei der Verarbeitung von Ballaststoffen und Gemüse in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Optimale Aktivitäten des Enzymgemisches finden sich bei einem pH Bereich von 3,3–5,5 und Temperaturen von 25-55 °C
- **Lyvelin** der Fa. Lyven SA, Gagny, Frankreich: Lyvelin ist eine endo-Polygalacturonase (EC 3.2.1.15) aus ausgewählten *Aspergillus niger*-Stämmen. Die Polygalacturonase-Aktivität ist mit 11.000 U/g angegeben (ADAMSEN et al. 2002).
- **Bioprep 3000 LTM** der Firma Novozymes: BioPrep 3000 L ist eine Pectat- Lyase (EC 4.2.2.2). BioPrep 3.000 L wird aus genetisch modifizierten *Bacillus*-Stämmen produziert. Die Lyase-Aktivität wird mit 3.000 APSU/g (APSU Alkalische Pectinase Standard Einheit) angegeben. Die Konzentration der Enzymproteine im Produkt soll 1-10 % betragen.
- **Baylase EVO ©** der Firma Bayer: Baylase ist eine gebrauchsfertige Verdünnung des Produktes Bioprep 3.000 L von Novozymes ca. 1:10 mit zusätzlichen Stabilisatoren zur Behandlung von Baumwolle bei der Färbung und Ausrüstung von Jeansstoff.
- **Pectinex smash©** von der Firma Novozymes: Das Produkt soll nach Herstellerangaben Pectintranseliminase-, Polygalacturonase- und Pectin-esterase-Aktivität enthalten, als Neben-Aktivitäten sind Hemicellulase- bzw. Arabinase- und Cellulase-Aktivität angegeben. Die Aktivität soll 5.000 FDU/ml betragen (Gehalt an Enzymproteinen 1-10 %). Die optimale Enzymaktivität liegt in einem pH-Bereich um 4,5 und einer Temperatur von 50 °C.

- **Pectinex ultra SP** der Firma Novozymes: Pectinex ultra SP soll pectolytische und hemicellulytische Aktivität enthalten. Die Aktivität wird mit 26.000 PG/ml gemessen über die Viscositätsverringerng von Pectinstandard angegeben. Pectinex ultra SP enthält nach MUTTER et al. (1994, 1996) auch α -L-RG-Rhamnhydrolase (bewirkt die Freisetzung von Rhamnose am terminalen, nichtreduzierendem Ende des Rhamnogalacturonans).
- **Citrozym** von der Firma Novozymes: Citrozym ist eine Polygalacturonase mit einer Aktivität von 7.000 PECTU/ml. Citrozym wird aus Stämmen von *Aspergillus aculeatus* und *A. niger* gewonnen und wird in der Produktion von Zitrussäften eingesetzt.
- **Rohapect**® MA von der Firma AB-Enzymes: Rohapect ist eine Pectin-Glycosidase. Dieses Produkt wird in der Behandlung von Fruchtmaische während des Pressvorganges eingesetzt. Das Produkt soll die Saftausbeute erhöhen. Rohapect dient auch zur Depektinisierung von Apfel- und Birnensaft, bei der Filtrierung soll außerdem die Arabinantrübung verhindert werden.
- **Novoshape**® der Firma Novozymes: Novoshape ist eine Pectyl-Hydrolase. Das Produkt stammt aus der fruchtverarbeitenden Industrie, es dient der Abspaltung der Methyl-Gruppen von der Galacturonsäure und besitzt keine weitere Polygalacturonaseaktivität. Die Enzymaktivität wird mit 10 EU/ml an Citruspectin mit einem DE von 72 % angegeben.
- **Novabiotec®-Pectinase** von der Firma Novabiotec Dr. Fechter GmbH: Das Produkt enthält Pectinase-, Pectinesterase- und Pectinlyase-Aktivität. Die Pectinase-Aktivität ist mit 40.000 Unit/ml angegeben. (1 Unit = Freisetzung von 1 μ mol Galacturonsäure/min = 0,001 mmol/min. Das Produkt hat einen Proteingehalt von 1-10 %.

Tab. 4: Eingesetzte Enzymformulierungen und Herstellerangaben zu den enthaltenen Aktivitäten.

Produktname	Abkürzung	Enthaltene Enzyme nach Herstellerangaben	Empfohlener pH-Bereich
Viscozym	V	Pektinesterase, Pektinase, Xylanase, Hemicellulase, β -Glucanase, Arabinase, Cellulaseaktivitäten, endo-Polygalacturonaseaktivität	pH 4-5
Lyvelin	L	endo-Polygalacturonase	pH 4-5
Bioprep 3000L	BioP	Pectinlyase/Transeliminase	pH 8-9
Baylase Evo	Bayl	Pectinlyase/Transeliminase	pH 8-9
Pectinex Smash	PEXS	Pectintranseliminase, Polygalacturonase, Pectinesterase, Hemicellulase (Arabanase), Cellulase.	pH 4-5
Pectinex ultra	PEXU	Pectintranseliminase, Polygalacturonase, Pectinesterase, Hemicellulase (Arabanase), Cellulase, Rhamnogalacturonan-Lyase	pH 4-5
Rohapect	Roha	Pectin-Glycosidase	pH 4-5
Citrozym	C	Polygalacturonase	pH 4-5
Novoshape	Novo	Pectyl-(Methyl)-Hydrolase	pH 4-5
Novabiotec Pectinase	NB	Pectinase, Pectinesterase, Pectinlyase	pH 4-5

4.3 Untersuchungsmethoden: Chromatographische Verfahren

Chromatographische Verfahren beruhen auf der Wechselwirkung der Analysesubstanz mit einer stationären und einer mobilen Phase. Der Trenneffekt beruht darauf, daß sich die Analyten mit unterschiedlichen substanz-spezifischen Verzögerungen über die chromatographische Trennstrecke bewegen. Die Verzögerungen auf der Trennstrecke werden dabei durch Ladungs- und Größen-Unterschiede verursacht.

4.3.1 Analyse der pektischen Substanzen mit Hilfe einer Dünnschichtchromatographie (TLC) der hydrolysierten Zuckermonomere

Für eine schnelle Ansprache der Zusammensetzung der pektischen Substanzen unterschiedlicher Röststufen des Faserhanfes kann eine Trennung der polymeren

Zucker mit Hilfe einer Dünnschichtchromatographie über eine Kieselgel-Platten durchgeführt werden. Die Neutralzucker lassen sich nach einer Hydrolyse der Zuckerpolymeren durch verdünnte Salzsäure auftrennen und identifizieren.

Je 10 µl Zuckerextrakt werden in 2 ml 1N HCl gelöst und 2 h im Wasserbad bei 100°C erhitzt. Danach wird das Hydrolysegemisch im Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand anschließend in 10 µl Aqua demin. wieder gelöst und als 1 cm langer Strich auf die markierte Startlinie der Kiesel-Gelplatte gegeben.

Die DC-Platte wird zuvor im Ofen wasserfrei getrocknet. Als DC-Fertigplatte wurden Kieselgel-Platten der Firma Merck mit der Bezeichnung DC-Kieselgel F254, 20*20, 0,5 mm Schichtdicke verwendet. Die Trennung der Neutralzuckermonomeren erfolgt durch ein Laufmittelgemisch von 2-Butanol, Aceton und Aqua dest. im Verhältnis 4:5:1 in einer Desaga-Chromatographiekammer. Die Trennung wird zweistufig durchgeführt. Nach etwa einer halben Stunde erreicht das Laufmittel die Hälfte der Platte und die Trennung wird durch eine Trocknungsphase von 3 h bei 50°C im Trockenschrank unterbrochen und danach erneut für ca. 60 min in die DC-Kammer gegeben. Nach dieser Zeit ist die Platte zu etwa Dreiviertel vom Laufmittel bedeckt. Anschließend erfolgt eine erneute Trocknung von 3 h bei 50°C und die Anfärbung der Zucker mit einer Diphenylamin-Anilin-Sprühreagenz nach MAIER (1974). Die Entwicklung der Färbung erfolgt mit einer Erhitzung auf 105°C.

Zum Herstellen der Sprühreagenz (Diphenylamin-Anilin-Reagenz) nach MAIER (1974) werden 0,5 g Diphenylamin + 0,5 g Anilin + 50 ml Ethanol (96 %)+ 5 ml Phosphorsäure (85 %) zusammen gegeben.

Die verschiedenen Neutralzucker zeigen deutlich unterschiedliche Braun- bis Schwarztöne, die zusätzlich zum relativen Retentionsfaktor bei der Identifizierung der Einzelzucker dienen (CHAPLIN 1995).

Zur Identifizierung dienen parallel laufende Standardzucker, deren Retentionsfaktoren ebenfalls ermittelt werden.

4.3.2 Analyse der pektischen Substanzen mit Hilfe einer gaschromatographischen Untersuchung (GC-Analyse) der hydrolysierten Zucker

Die Pektinanalyse erfolgt an einem Hewlett-Packard Gaschromatographen HP GC 5890, Automatic Injector HP 7673A und Integrator HP 3396A. Die Chromatographiesäule wird mit dem Trägergas Helium durchströmt.

Die Isolierung des Pektins erfolgt durch eine alkoholische Fällung eines Heißwasser-

auszuges aus Flachs- und Hanffasern bzw. Hanffasern verschiedener Röstgrade. Daneben werden NaOH- (1 mol) und Oxalsäure-Auszüge (0,5%) der Fasern untersucht, um weitere schwer lösliche Pektinbausteine nachweisen zu können. Bei der Gaschromatographie werden die Analyten zunächst derivatisiert. Die funktionellen Gruppen, also z.B. -OH, -NH₂, werden durch stabilere Gruppen ersetzt, im Falle der Silylierung durch ein Alkylsilyl. Die Proben werden im GC-Ofen über eine Wasserstoffflamme erhitzt und beim Verdampfen über eine Kapillarsäule gegeben, dabei besteht die stationäre Phase als dünner Film an der Innenseite einer Kapillare, z.B. einer Silica-Säule, die bis zu einem Temperaturbereich von 330°C stabil ist. Die mobile Phase ist das Heliumgas.

Zur Analyse der pektischen Zuckerkomponenten wird die Kombination von BSA (N,O-Bis-(trimethylsilyl)-Acetamid) und TMCS (Trimethylchlorosilan) als häufigste Reagentien für die Silylierung genutzt. Dabei ist die Reaktion von BSA für eine Reihe von funktionellen Gruppen geeignet, so z.B. Alkohole, Amide, Amine, Aminosäuren, Carboxylsäure und Enole. TMCS dient bei der Reaktion als Katalysator und wird mit dem Lösungsmittel Pyridin verwendet. Die Reaktion mit BSA bildet stabile Produkte mit vielen organischen funktionellen Gruppen, die Mischung mit TMCS ist besonders geeignet, Amide, sekundäre Amine und sterisch gehinderte Hydroxyle zu silylieren. Dabei ist die Derivatisierungsreaktion eine nucleophile Additionsreaktion, Silylderivate werden durch den Ersatz des Aktiven Protons aus einer -OH, -COOH, =NH, -NH₂, und -SH Gruppe gebildet (KNAPP 1979, GESSLER 1991).

Zur Probenvorbereitung werden 1.200 µl Probensubstanz werden zu 1200 µl methanolischer HCl (0,5 mol/l) und 1.200 µl Standard Sorbit und Erythrit (1:100 Verdünnung) gegeben, dann werden die Proben 4 h bei 100°C getrocknet. Es erfolgt die Zugabe von 500 µl Pyridin und anschließendes Abdampfen im Rotationsverdampfer. Zum Rückstand werden 500 µl Pyridin, 250 µl BSA, 50 µl CTMS und 250 µl TCTF hinzugefügt, anschließend werden die Proben 1 h bei 60°C in den Trockenschrank geben. Die Ausgangslösung soll einer Konzentration von 1 mg/ml entsprechen.

Um die Ergebnisse vergleichen zu können wurde eine weitere gaschromatographische Messreihe am Braunschweiger Institut für Lebensmittelchemie durchgeführt.

Die Anweisung zur Probenvorbereitung sind der amtlichen Sammlung der Lebensmitteluntersuchungsverfahren entnommen (LUFA §35 LMBG Abschnitt L 00.00-13: Analyse von Dickungsmitteln). Als Einstellung des Gaschromatographen dient eine Starttemperatur von 120° C mit einer Steigerung von 1° C pro Minute. Ab 160° C wird

mit 20° C pro Minute auf 260° C geheizt. Danach erfolgt ein schnelles Durchheizen der Säule bis 290° C.

4.3.3 Bestimmung der reduzierenden Zucker

Die Messung der reduzierenden Zucker erfolgt mit der Dinitrosalicylsäure-Methode (DNSS) nach CHAPLIN (1994), die Kalibrierung galt für den Bereich von 5-500 µg Glucose in 100 ml. Gemessen wird bei dieser Methode die Bildung reduzierender Zucker nach Zugabe der Enzymgemische mit Hilfe einer photometrischen Messung bei 570 nm in einem Ultraspec 3.000 UV-Spectrophotometer der Fa. Amersham Pharmacia Biotec.

Es werden zwei Reagenzien angesetzt:

- 4 g NaOH Plättchen werden in 50 ml deionisiertem Wasser gelöst (2 molare NaOH-Lösung) und 0,25 g 3,5-Dinitrosalicylsäure ($C_7H_4N_2O_7$) in die 50 ml zur Herstellung der NaOH-DNS-Lösung hinzugefügt.
- 75 mg Natrium-Kalium Tartrat ($C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$) werden in einen 250 ml Kolben gegeben und mit 150 ml deionisiertem Wasser aufgefüllt.

Zur Natrium-Kalium-Tartrat-Lösung wird die NaOH-DNS-Lösung gegeben und mit deionisiertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Als Substrat dient ein Polygalacturonsäure-Standard, dessen Abbau durch die zu prüfenden Enzyme mit Hilfe der frei werdenden reduzierenden Zucker gemessen wird. Die Reaktion wird unter Zugabe von Glycin- bzw. TRIS-Puffer durchgeführt.

Zur Durchführung werden 900 µl Substrat und 100 µl Enzym in ein Eppendorfgefäß gegeben und bei 37° C inkubiert. Das Stoppen der Reaktion erfolgt im Eisbad (T0/T10/T30 /T45/T60).

Nach der Durchmischung der Proben werden 100 µl je Probe entnommen und in ein weiteres Eppendorfgefäß gegeben. Es werden 1 ml DNS-Reagenz hinzugefügt, im Wasserbad bei 100° C für 10 min erhitzt und im kalten Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach kurzem Abzentrifugieren (10 min bei 5.000 rpm) werden 900 µl aus dem Eppendorfgefäß entnommen und in eine Mikroküvette pipettiert. Die anschließende Messung erfolgt bei 570 nm im Ultraspec 3.000 Spectrophotometer. Die Kalibrierkurve zwischen 0,1 g/l und 5 g/l für den Polygalacturonsäure-Abbau wird aus

einer Stammlösung mit 5 g/l (entspricht 0,5 g/100 ml) Monogalacturonsäure erstellt. Die **Abb. 8** zeigt eine Kalibriergerade zur Bestimmung der reduzierenden Zucker mit der DNS-Methode.

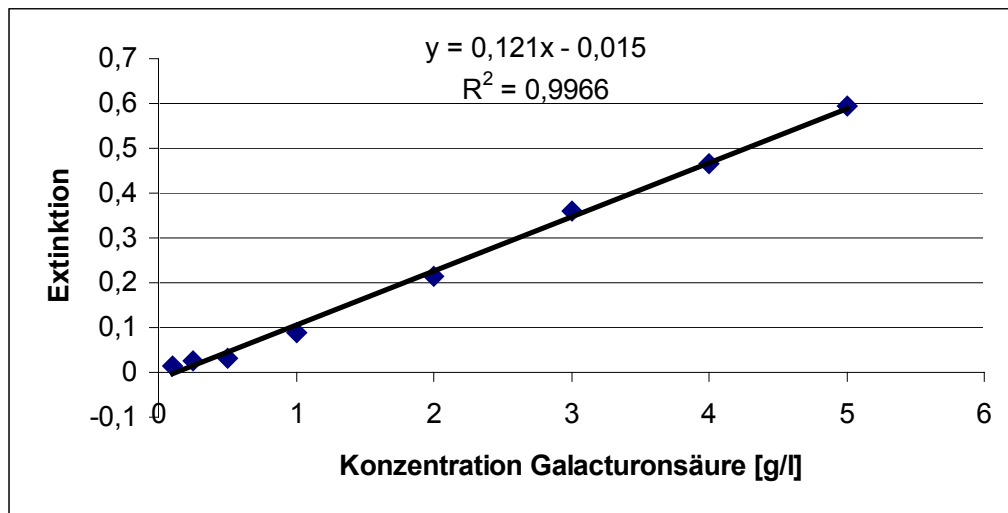


Abb. 8: Kalibriergerade zur Bestimmung der reduzierenden Zucker.

4.3.4 Bestimmung des Uronsäuregehaltes: Metahydroxydiphenyl-Methode (MHDP- bzw. Phenylphenol-Methode)

Die Bestimmung des Gehaltes an Galacturonsäure als Indikator für den Pektingehalt erfolgt in einer Abwandlung der Vorschrift von LIST et al. (1985) und BLUMENKRANZ & ASBOE-HANSEN (1975), die bezüglich der eingesetzten Chemikalienvolumen stark verringert wird. Die photometrische Pektinbestimmung erfolgt hier über die Messung des Gehaltes von Uronsäuren (Summe der Gehalte von Galacturon- und Glucuronsäure) mit Hilfe einer Heißwasserextraktion aus den unterschiedlichen Faserbehandlungsvarianten und Rohstoffen. Die Methode ist für einen Messbereich von 5 µg-100 µg/ml Gehalt von Monogalacturonsäure (Uronsäure) gültig, also entsprechend 5 mg/l–100 mg/l. Eine Unterscheidung von Glucuronsäure und Galacturonsäure erfolgt bei dieser Methode nicht.

Zur Durchführung werden eine Hydrolysereagenz und eine Farbreagenz angesetzt. Die Hydrolysereagenz ist eine 0,0125 molare Natriumtetraborat-Schwefelsäure-Lösung. Hierzu werden Natriumtetraborat 0,25152 g (1M = 201,22 g/l mal 0,0125m = 2,5152 g/l) in 100 ml Schwefelsäure 97 % gelöst. Für die MHDP-Farbreagens-Lösung (0,15% MHDP in 0,5 % NaOH) erfolgt zunächst die Herstellung einer 10 % NaOH-Lösung

(20fach konz. von 0,5 %). In einem 200 ml Kolben werden 1 g NaOH in 10 ml Wasser gelöst, dazu wird eine 3 % MHDP-Lösung gegeben. Für den Blindwert erfolgt die Herstellung einer 0,5 % NaOH-Lösung, also 0,25 g NaOH gelöst in 50 ml destilliertem Wasser. Zum Probenaufschluss werden je 2 mal 12,5 g ofentrockener Faserproben pro Fasertyp in einen 400 ml Meßbecher eingewogen und anschließend in eine 400 ml Schottflasche gegeben. Danach erfolgt ein Auffüllen der Schottflasche mit 200 ml destilliertem Wasser. Die Probe wird 20 Minuten bei 122°C autoklaviert, anschließend aus dem Autoklaven genommen und die Flüssigkeit in einen 250 ml Meßkolben heiß über einen Faltenfilter abfiltriert. Der Messkolben wird auf 250 ml aufgefüllt.

Zur photometrischen Bestimmung der Proben und zur Erstellung der Eichreihe werden vom Hydrolyseansatz jeweils 2 mal 200 µl Gemisch abgenommen und in zwei Eppendorfgefäße mit Sicherheitsdeckel gegeben. Zur den Proben werden 1,2 ml Tetraborat-Schwefelsäure-Lösung gegeben, die Eppendorfgefäße verschlossen und der Inhalt auf dem Vibrationsmischer gemischt und 10 Minuten in einen Ständer in ein kochendes Wasserbad gegeben. Nach dem Erhitzen werden die Proben in einem Eisbad abgekühlt. Von der MHDP-Lösung werden 20 µl zu den gekühlten Proben gegeben und wiederholt auf den Vibrationsmischer geschüttelt. Die Extinktionsmessung des violetten Farbstoffes erfolgt im UV/VIS Spektralphotometer bei 520 nm nach einer 10 minütigen Wartezeit auf Eis.

Für die Erstellung der Kalibriergeraden werden in einen 100 ml Kolben 0,01 g Galacturonsäure mit destilliertem Wasser gelöst (0,1g/l = 100 µg/ml = 100 mg/l).

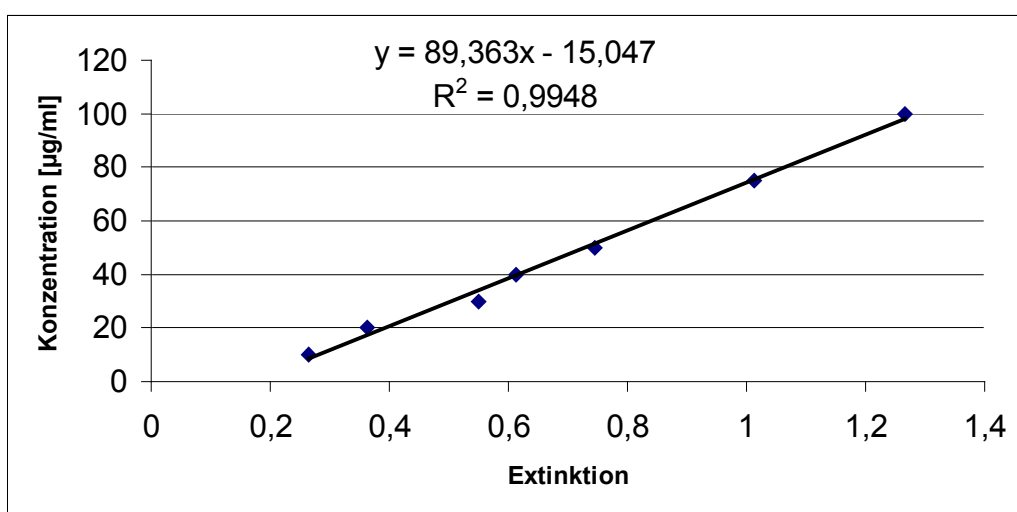


Abb. 9: Kalibriergerade zur Messung der Uronsäurekonzentration nach der MHDP-Methode.

4.4 Messung von Fasern und pektischen Substanzen mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer

Eine Analyse von Fasermaterial und verschiedenen Extraktionsvarianten der pektischen Substanzen erfolgt mit Hilfe eines Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers. Dabei wird die Messung einer Materialprobe in einem durch einen Spiegel geteilten Strahlengang durchgeführt. Es werden alle Wellenlängen gleichzeitig über den gesamten definierten Infrarot-Frequenzbereich gemessen. Die Interferenz zwischen dem Originalsignal und dem durch das Material über Transmission bzw. Absorption veränderten Signal werden in einer Messzelle aufgezeichnet. Es können eine große Anzahl von Messungen innerhalb einer kurzen Zeitspanne verarbeitet und mit Hilfe einer Fournier-Transformation berechnet und als Spektrum dargestellt werden. Die Messungen erfolgt an der Technischen Universität Harburg mit Hilfe eines Vertex 70 FT-Infrarot-Spektrometer des Herstellers Bruker Optics. Das Gerät besitzt eine spektrale Auflösung von $<0,4 \text{ cm}^{-1}$.

Die Auswertung der Messprotokolle wurde mit dem Programm Opus durchgeführt. In der Literatur finden sich zum Vergleich der eigenen Messwerte eine Reihe von Angaben zu FTIR-Pektinuntersuchungen, diese beziehen sich auf Absorptionsangaben bei bestimmten Wellenzahlen die verschiedenen Stoff- und funktionellen Gruppen der pektischen Substanzen zugewiesen werden können (Siehe **Tab. 15**).



Abb. 10: Fasermessung im FTIR. Auf den Messtisch wird ein Faserknäuel oder eine vorher zu präparierende Substrattablette verbracht und gemessen. Das Einbringen der Fasern in die Messzelle ist einfach und schnell durchzuführen (eigene Aufnahme 2010).

4.5 Messung verschiedener Kohlenhydrat-Depolymerisierungs-Aktivitäten mit Hilfe des Lochplatten-Tests (Cup-Plate-Test)

Der Lochplatten- oder Cup-Plate-Test (DINGLE et al. (1953), RIED & COLLMER (1985), BRÜHLMANN (1994), LEUPIN (1996) ist ein semiquantitativer Plattengelttest (Schnelltest) zum enzymatischen Abbauverhalten eines Standardsubstrates mit Hilfe einer komplexometrischen Anfärbung von Kohlenhydratpolymeren. Die Anfärbung von z.B. Carboxymethylcellulose (CMC) kann durch Kongorot erfolgen (karminroter Diazofarbstoff), dieser Farbstoff bindet sich über Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund seiner planaren Struktur an das Kohlenhydratpolymer.

Nach dem enzymatischen Abbau lassen sich die Polymere noch anfärben, die Oligomere und Monomere sind nicht oder nur schwach anfärbbar. Die Methode eignet sich auch zur semiquantitativen Bestimmung von Pektinase-, Xylanase- und Arabinase-Aktivität von Enzymen und Fermentationsprodukten. Voraussetzung hierfür ist ein Farbstoff, der das Kohlenhydratpolymer des Substrates komplexometrisch färbt. Für die Färbung der unterschiedlichen Pektine eignet sich Rutheniumrot, für die Färbung von Xylan Remazolbrilliantblau. Die Tests können durch Verwendung von Pufferlösungen auch zur Bestimmung der optimalen pH-Bereiche des Substrat-Abbaus dienen. Ein pH-Wechsel ist allerdings nur bei Carboxymethylcellulose-Substrat möglich, der Farbnachweis zum Abbau der Standardpektine (Substrat Polygalacturonsäure) muss im neutralen pH-Bereich stattfinden, da bei niedrigem pH die Pectin-Gele nicht fest werden bzw. die Färbereaktion nicht funktioniert. Eine große Schwierigkeit ergibt sich bei allen Aktivitätsmessungen in der Auswahl eines Standardsubstrates. Dabei ist aufgrund der komplexen Struktur der pektischen Substanzen und der verschiedenen Herkünfte keine Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei unterschiedlichen oder nicht bekannten Substratherkünften gegeben. Auch unterschiedliche Bulk-Nummern eines Herstellers können unterschiedliche Aktivitätsergebnisse der Enzyme aufweisen, wenn die technische Gewinnung aus heterogenen Herkünften von Citrusalbedo oder Zuckerrüben erfolgt.

4.6 Bestimmung der physikalischen Faserkennwerte

4.6.1 Messung der Faserfeinheit

(Faserbündelbreitenmessung und Faserbreitenmessung)

Neben der mikroskopischen Betrachtung von Einzelfasern und der möglichen statistischen Vermessung vieler Einzelproben sind eine Reihe von automatisierten Messverfahren entwickelt worden, die insbesondere bildanalytische Methoden betreffen. Diese sind heute überwiegend in der Beurteilung von textilen Baumwollfasern in der Anwendung. Eine grobe Einteilung der Faserbündelfeinheit von Bastfaser kann daneben auch folgendermaßen erfolgen: Feine Fasern besitzen einen durchschnittlichen Durchmesser von 12-22 μm , grobe Fasern einen durchschnittlichen Durchmesser von 22-100 μm . Bei der bildanalytischen Methode wird nicht der tatsächliche Querschnitt der Zellen betrachtet, sondern die breite Seite einer Zelle, da sich die im Querschnitt ovalen Zellen auf dem Objektträger mit der breiten Seite abbildet (DRIELING 2001). Ein automatisiertes Einzelzellmessverfahren tastet mit einem Laser den ganzen Querschnitt einer Zelle ab, indem das Gerät um die eingespannte Faserzelle herumfährt und den genauen dreidimensionalen Querschnittsverlauf angibt. Dieses Verfahren ist für eine statistische Messung von Faserproben größeren Umfangs nicht geeignet, kann aber zur Kalibrierung des OFDA-Verfahrens (s.u.) oder des Fibershape-Verfahrens herangezogen werden. Mit bildanalytischen Querschnittsbestimmungen können Absolutwerte und Verteilungen geprüft werden, der Prüfaufwand ist hoch und die Reproduzierbarkeit allerdings relativ gering.

Textile Einheiten der Feinheit

Die Angabe der Faserfeinheit erfolgt in der Textilbranche häufig als Quotient aus Masse und Länge des Materials und ist nicht auf den Durchmesser des Materials bezogen.

a) Faserfeinheit (Einheit tex bzw. dtex)

Das international einheitliche, gesetzlich vorgeschriebene textile Feinheitsmaß ist die längenbezogene Masse, das tex. Dabei ist 1 tex die Masse von 1 Gramm bezogen auf 1.000 m (1 km) Länge (SCHENEK 2000).

Eine grobe Klassifizierung der textilen Gebilde oder Fasern wird folgend definiert:

- 7,0 dtex – Grobfasern
- 7,0 - 2,4 dtex – mittelfeine Fasern
- 2,4 - 1,0 dtex – Feinfasern
- 1,0 - 0,3 dtex – Microfasern
- unter 0,3 dtex – Supermicrofasern

Vor allem für Garne wird in der Textilindustrie Zentraleuropas noch die alten Feinheitsdefinitionen Nummer metrisch (Nm, 1 Nm = 1 m/1 Gramm) verwendet. Die metrische Nummer 1 Nm = 1 mg⁻¹ kann über einen Umrechnungsfaktor in Tex = 1.000/Nm beschrieben werden.

b) Faserfeinheit (Einheit Denier bzw. den)

Eine weitere historische Maßeinheit zur Garnsortierung, die durch das Tex-System ersetzt wurde, ist die Einheit **Denier (den.)**. Diese ist vor allem zur Feinheitsbestimmung von Polyamid-Filamenten noch in Gebrauch. 9.000 m wiegen ein Gramm. Je kleiner die den-Zahl, desto feiner ist das Garn.

4.6.2 OFDA-Verfahren zur Feinheitsermittlung

Der zur Feinheitsermittlung an Wolle entwickelte OFDA (Optical-based Fibre Diameter Analyser) stellt neben der bildanalytischen Querschnittsmessung ein geeignetes Messgerät zur Prüfung der Feinheitsverteilung einer Kollektivfaserprobe von Bastfasern dar. Das rechnerbasierende Analysegerät erfasst die Breite von Faserabschnitten auf einem Objektträger optisch mit Hilfe eines Lichtstrahles (vergleichbar einem Diarahmen über eine Projektion), dabei legen sich die Bastfasern gemäß ihres Querschnittes auf die breite Seite, es kann also nicht der genaue Durchmesser festgestellt werden, sondern nur die größere Breite der beinahe rechteckigen Faserabschnitte der Bastfasern. Fasern können ab einer Breite von etwa 4 µm erfasst werden. Der Einsatz eines bildanalytischen Systems ermöglicht die Vermessung einer Vielzahl von Faserbündeln, die Ergebnisse sind daher statistisch auszuwerten, sobald eine Kalibrierung mit Standardfasern durchgeführt wurde. Die gemessene mittlere OFDA-Feinheit eines Musters muss daher größer sein, als der tatsächliche mittlere Feinheitsverlauf der dreidimensionalen Bastfasern. Allerdings werden auch die Faserenden vermessen, deren spitz zulaufende Form eine Verschiebung der Messwerte in die kleinen Größenklassen verursacht. Inwieweit sich beide Messfehler beeinflussen, konnte bisher nicht geklärt werden. Von Nachteil ist die natürliche schiefe Größenklassen-Verteilung der Hanffasern (log-Normalverteilung, Siehe **Abb. 11**), eine Kalibrierung für die Auswertungsalgorithmen des Messcomputers muss daher mit Hilfe genormter Bastfaserstandards erfolgen, z.B. Flachsstandards „gleicher Behandlungsstufen“ (DRIELING et al. 1999, DRIELING 2001). Bei der Auswertung der OFDA-Messprotokolle muss der unterschiedliche Standard von Baumwolle und Bastfaserpflanzen berücksichtigt werden. Die Verteilung der Feinheit liegt bei der Baumwolle eher im Bereich einer Normalverteilung. Für eine Vergleichbarkeit der Bastfaserpflanzen existieren keine anerkannten Feinheits-Standards für Hanf, aber es können die Flachs IFS Standards des Institut Textile de France herangezogen werden. Diese wurden nach der DIN EN ISO 2062 1995-05 mit einem Flowmeter vermessen und sind als Probenstandards erhältlich. Bei dem automatisierten OFDA-Verfahren werden in der Auswertung eine Reihe von Verteilungsparameter erfasst, wie die Zentilen und Quartilen, der Anteil feiner Fasern (der sogenannten Komfortwert (Anteil Fasern < 30 µm)) und der Anteil grober Fasern (Faser >100 µm).

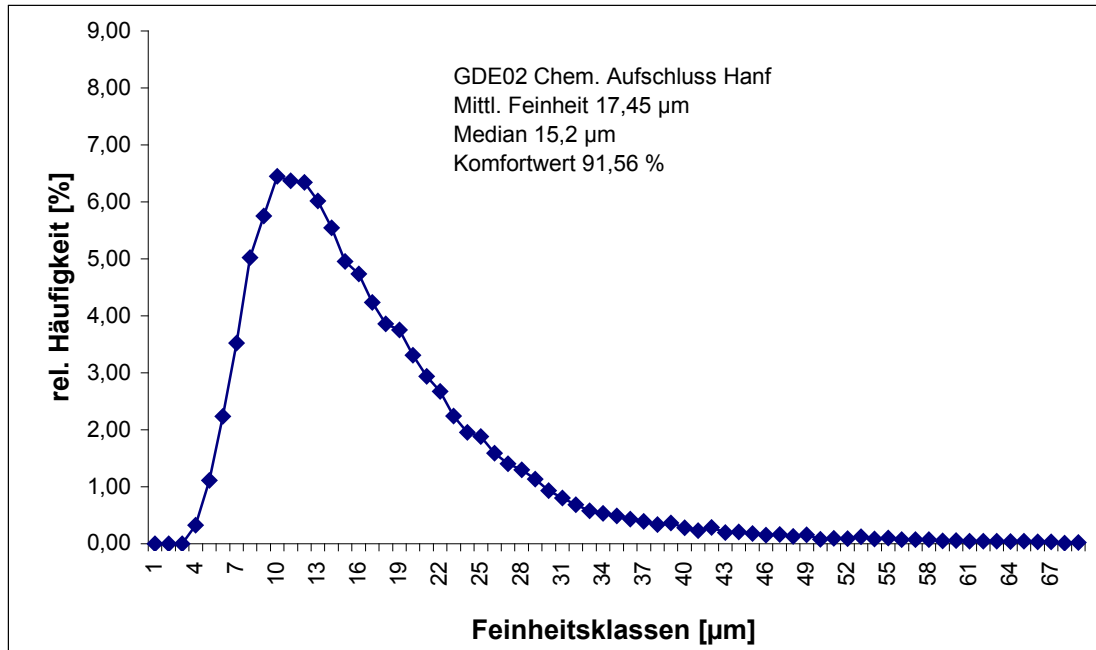


Abb. 11: Links schiefe Verteilung der Feinheitsgrößenklassen einer chemisch aufgeschlossenen Hanfprobe. Während das arithmetische Mittel bei 17,45 μm liegt, sieht man eine Gewichtung auf den Größenklassen 7-22 μm . Der Median (50% Zentile) liegt bei 15 μm (Die Verteilung kann als Dichtefunktion der log-Normalverteilung beschrieben werden). Die Fasern waren in diesem Versuch so stark aufgeschlossen, dass die Qualität bezüglich der Festigkeit nicht mehr gegeben war und der Kurzfaserteil hoch lag.

4.6.3 Weitere Methoden der Vermessung von Elementarfasern:

Eine dem OFDA-Verfahren ähnliche Feinheitsmessvariante ist das Fibershape-Verfahren. Es ermöglicht ebenfalls eine hohe Zahl an Einzelmessungen mit Hilfe eines hochauflösenden Computerscanners. Dabei werden Faserproben in einem diarahmen-ähnlichen Projektträger gegeben und mit einem Diascanner (z.B. Minolta Dimage Scan MultiPro) bei einer Auflösung von 4.800 dpi gescannt. Die Vermessung erfolgt mittels einer speziellen Bildanalysesoftware. Mit dem Messsystem können Partikel, Fasern, fibrillierte Fasern und Mischungen aus unterschiedlichen Faserkomponenten nach unterschiedlichen Gesichtspunkten mittels quantitativer Bildanalyse ausgewertet werden.

Typische Auswertungen sind z.B. Bestimmung der Faserlänge, Faserbreite, I/D-Verhältnis, Schmutz- und Staubgröße und optische Eigenschaften.

Messbereiche ab 5 μm bis zu mehreren Zentimetern können mit einem einzigen Messsystem erfasst werden. Weitere Vorteile sind der günstige Preis des Systems gegenüber dem OFDA-Gerät, eine hohe Probenleistung und die Möglichkeit der

Kalibrierung mit verschiedenen Faser- und Partikelstandards. Das Messgerät stand allerdings für die gesamte Probenbearbeitung nicht zur Verfügung, die wenigen Probemessungen sprachen für die Praktikabilität der Fibreshape-Methode.

Drei weitere Methoden der Fasermessung sollten noch erwähnt werden:

- a. Messung mit Hilfe eines Lichtmikroskopes, eines Fluoreszenz-Mikroskopes oder eines Elektronenmikroskop. Ein hoher präparativer Aufwand zur Vorbereitung der Proben behindert eine Bearbeitung von großen Probenmengen (wie z.B. Probenanalysen über 20.000 Einzelmessungen im OFDA-Verfahren).
- b. Vermessung von Elementarfasern mit Hilfe eines Lasermessgerätes und einer Bilderkennungs-Software. Dieses Verfahren ist für eine statistische Messung von Faserproben größeren Umfangs ebenfalls nicht gut geeignet, kann aber zur Kalibrierung des OFDA-Verfahrens oder des Fibershape-Verfahrens herangezogen werden.
- c. Airflow-Verfahren: Das Airflow-Verfahren ist ein schnelles Verfahren zur gravimetrischen Feinheitmessung, der Widerstand einer gewogenen Faserprobe gegen einen definierten Luftstrom in einem festgelegten Volumen ergibt einen gewichtsbezogenen Feinheitwert. Zur Probenvorbereitung ist eine Reinigung der Fasern von Staub, Faserresten und Schäben notwendig, um eine repräsentative Porengröße der Faserwirrlage gegen den Luftstrom zu erzeugen.

4.6.4 Faserfestigkeit: Messung der Festigkeit mittels Zugprüfung

Die Messung der Faserfestigkeit wurden am Faserinstitut Bremen unter klimatisch korrigierten Standardbedingungen mit Hilfe eines Zugversuches in einer Instron-Universalzug-Prüfmaschine Typ 4502 und mit Hilfe eines Spinlab Stelometers Typ 654 vorgenommen. Bei der Zugprüfung werden die Faserbündelproben in eine Klemmvorrichtung (z.B. Pressleyklemme) gegeben und in einem dynamischen Zugversuch die Faserkollektiv-Festigkeiten gemessen. Die Darstellung der Messung wird über eine Zug/Dehnungskurve angegeben. Die Belastung erfolgt bis zum Bruch der Faserbündel, dabei wird von der Mess-Elektronik die Kraft-Längenänderung der Probe aufgenommen.

Bei dieser Festigkeitsprüfung wird die Feinheit eines Prüfmusters als Masse des Prüfteils je Längeneinheit definiert.

Die Angabe der Faserfestigkeit kann querschnitts- oder massenbezogen erfolgen. Verwendung findet in der vorliegenden Arbeit die Angabe der massenbezogenen Faserfestigkeit in cN/tex nach DIN 60905 1985/12. Für den Messvorgang wird eine definierte Vorspannung der Probe eingestellt.

Die Einspannbedingungen z.B. Einspannlänge und Zuggeschwindigkeit beeinflussen die Messergebnisse, daher ist eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Prüfmethoden und Prüforte trotz gleicher Messeinheiten nicht ausreichend gegeben. Bei der Universal-Zugmaschine kann die Abzugsgeschwindigkeit und die Abzugskraft eingestellt werden, beim Stelometer erfolgt der Zug über ein Pendel, bei dem die Zugkraft über die Achse eingestellt werden kann. Die Bewegung erfolgt aufgrund der Achsenlage anfangs langsamer und steigert sich dann. Ein einstellbarer Gummianschlag begrenzt den Arbeitsweg. Beim Zugversuch werden Faserbündel mit einer Länge eingespannt, die kürzer als die Einzelfaserlänge ist.

Die Angabe von Messwerten für die Faserbündelprüfung im Vergleich zu Einzelfaserprüfungen wurde u.a. in einem Versuch des Faserinstitutes Bremen untersucht. BÄUMER et al. (1996) führten einen Vergleich der Methoden mit einer Auswertung idealisierter Faserbündel durch (mit gleicher Vorspannung, gleicher Dehnung und gleichem Bruchverhalten), wobei die Abweichung der tatsächlichen Einzelfasermessungen und der Bündelmessungen als gering eingestuft wurden.

5 Ergebnisse

5.1 Analyse pektischer Substanzen: Chromatographische Verfahren

5.1.1 Dünnschicht-Chromatographie

Eine Dünnschichtchromatographie der pektischen Substanzen der Bastfasern sollte Hinweise auf die Kohlenhydratmonomere geben, die als Zielsubstanz für einen enzymatischen Abbau der Faserkittsubstanzen dienen können. Die Untersuchung mit Hilfe einer Kieselgel-Dünnschicht-Chromatographie nach einer Hydrolyse der Kohlenhydrat-Polymere ergab für die verschiedenen Röstgrade des Hanfes eine Trennung in die monomeren Komponenten Galactose, Rhamnose, Arabinose, Mannose und Glucose (**Abb. 12**). Beim Röstflachs zeigten sich in der Dünnschicht-Chromatographie nur die Komponenten Rhamnose, Galactose und Glucose deutlich (**Abb. 13**). Die Identifizierung von Mannose gegenüber Arabinose kann durch die unterschiedliche Färbung erfolgen, während die relativen Retentionszeiten im Gemisch sehr ähnlich sind (**Abb. 12**). Die monomeren Zucker Xylose und Fucose sind nicht mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie zu identifizieren, da die Retentionszeiten zu ähnlich sind. Die Uronsäuren konnten über die Dünnschicht-Chromatographie ebenfalls nicht identifiziert werden, da sie in mit dem verwendeten Laufmittel Butanol/Aceton in der Kieselgelschicht nicht mobil sind. In der Chromatographie zeigen die Hexosen eine rötliche, die Pentosen eine bläuliche Färbung.

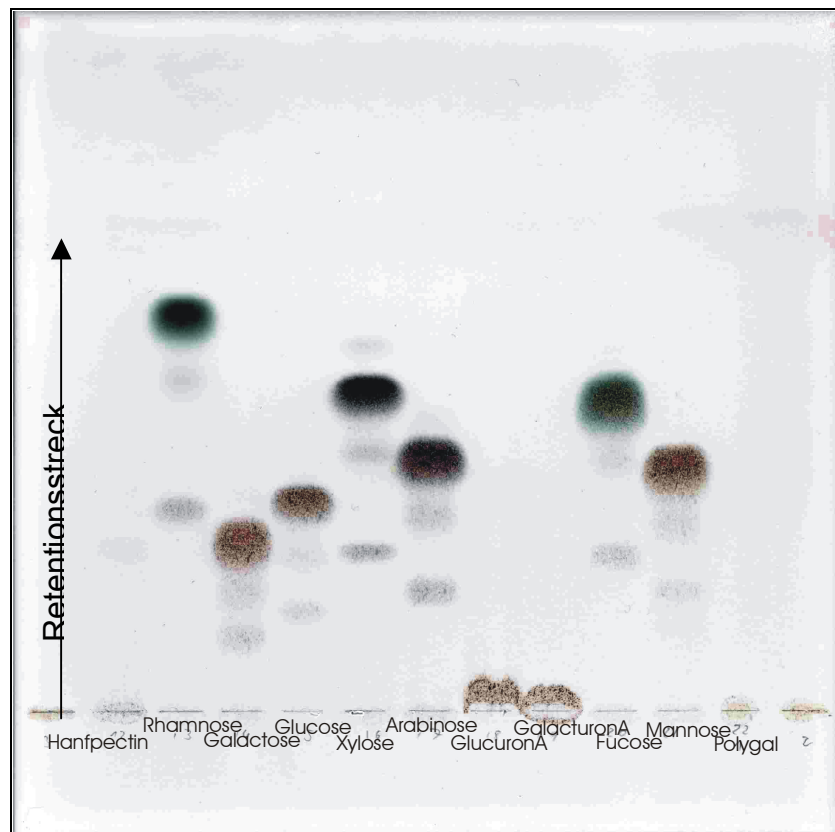


Abb. 12: Dünnschicht-Chromatographie monomerer Neutralzucker, Glucuronsäure und Galacturonsäure zur Ermittlung der Retentionsstrecken.

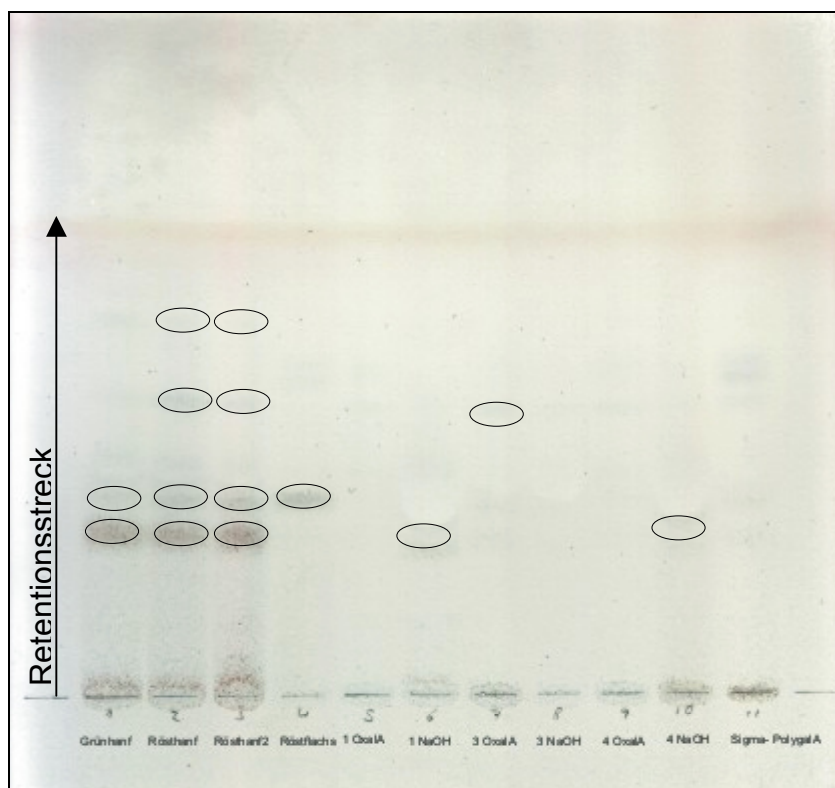


Abb. 13: Dünnschicht-Chromatographie pektischer Substanzen verschiedener Hanf- und Flachsextrakte. Die Uronsäuren sind nicht auf der Kieselgel-Platte mobil, geringe Konzentrationen der monomeren Neutralzucker sind nur als gering gefärbte Flecken erkennbar. Bei der Probe Nr. 11 im rechten Bildrand handelt es sich um eine Polygalacturonsäure. Die ovalen Markierungen dienen der Visualisierung.

Die Ergebnisse der Dünnschicht-Chromatographie zeigten für die pektischen Substanzen der Bastfaserpflanzen die Kohlenhydratmonomere Arabinose, Galactose, Mannose und Rhamnose. Die Detektion ist allerdings bei geringen Konzentrationen nicht deutlich. Die Dünnschicht-Chromatographie kann aber als Identifizierungshilfe für die spätere quantitative Bestimmung der Neutral-Zuckerkomponenten mit Hilfe der Gas-Chromatographie herangezogen werden.

5.2 Gaschromatographische Untersuchung von Kohlehydrat-Monomeren der pektischen Substanzen von Flachs und Hanf

Die Proben der Lysatsubstanzen von Bastfaserpflanzen wurden für die gaschromatographische Untersuchung mit methanolischer HCl hydrolysiert und trimethylsilyliert (SWEELY et al. 1963) und am Braunschweiger Institut für Lebensmitteluntersuchungen und am Biozentrum Klein Flottbek der Universität Hamburg untersucht. Die Gas-Chromatogramme der Hydrolyseprodukte zeigen eine Reihe von Detektionspeaks, die für die einzelnen Kohlenhydratmonomere aufgrund der Anzahl der funktionellen Gruppen und Methylierungszustände bis zu sechs unterschiedliche Retentionszeiten aufweisen können. Die Detektionspeaks können sich in einem Kohlenhydratgemisch überlagern, daher lassen sich einzelne Komponenten nur durch gezieltes Zumischen von Referenzzuckern identifizieren. Als interne Standardzucker für die Bestimmung des Anfangs- und Endpunktes der Monomerendetektion werden Erythrit und Sorbit eingesetzt, die in jeweils einer deutlichen Detektionsspitze detektiert werden.

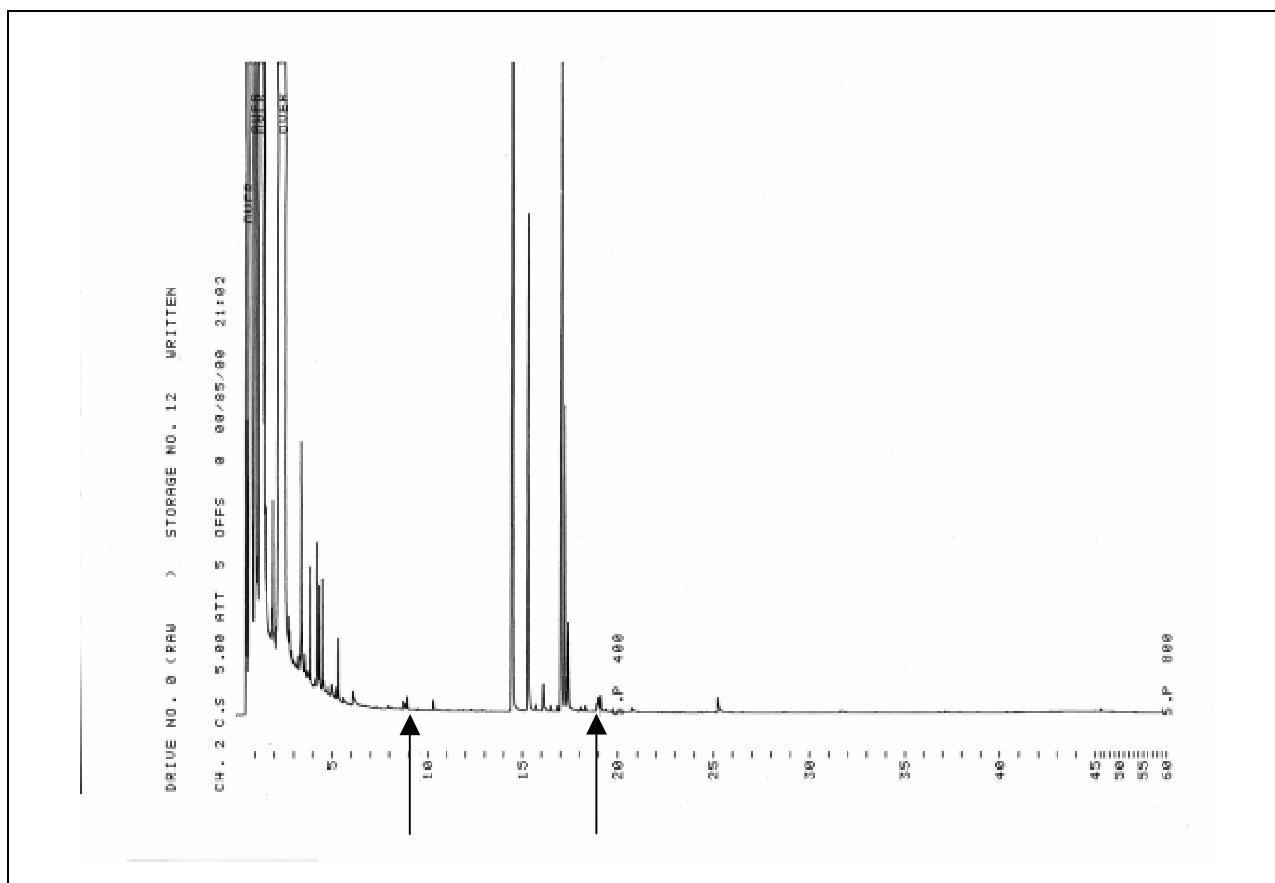


Abb. 14: Gas-Chromatogramm von Galacturonsäure und den internen Standards Erythrit und Sorbit (Verd. 1:20). In dieser Temperaturführungsvariante detektieren bei 9,3 min und 19,1 min die beiden internen Standards (Pfeile), die Peaks zwischen 14 und 18 min sind den funktionellen Gruppen der Galacturonsäure zuzuordnen (Vergl. **Tab. 5**).

Tab. 5: Die unterschiedlichen Retentionszeiten der funktionellen Gruppen des Galacturonsäurestandards zeigen 6 unterschiedliche Detektionen (GalA 1-5: Galacturonic Acid 1-5) zusätzlich zu den internen Standardzuckern Erythrit und Sorbit, die im Beispiel bei 13,9 und 48,5 min detektieren (Veränderte Aufheizungsvariante gegenüber der **Abb. 14**).

GalA	Run 715		Peakhöhe	Peakfläche	Zucker
RT [min]	rel. RT. Ery	rel. RT. Sorbit	Abs.	% Zucker	
13,346			1208	0,65	n.ident.
13,937	1,000	0,287	1789	0,96	Erythrit
32,515	2,333	0,670	66332	35,71	GalA1
35,103	2,519	0,723	34910	18,80	GalA2
37,954	2,723	0,782	2521	1,36	GalA2a
41,548	2,981	0,856	42146	22,69	GalA3
42,110	3,021	0,868	22756	12,25	GalA4
42,565	3,054	0,877	8466	4,56	GalA5
48,245	3,462	0,994	1226	0,66	n.ident.
48,538	3,483	1,000	1573	0,85	Sorbit

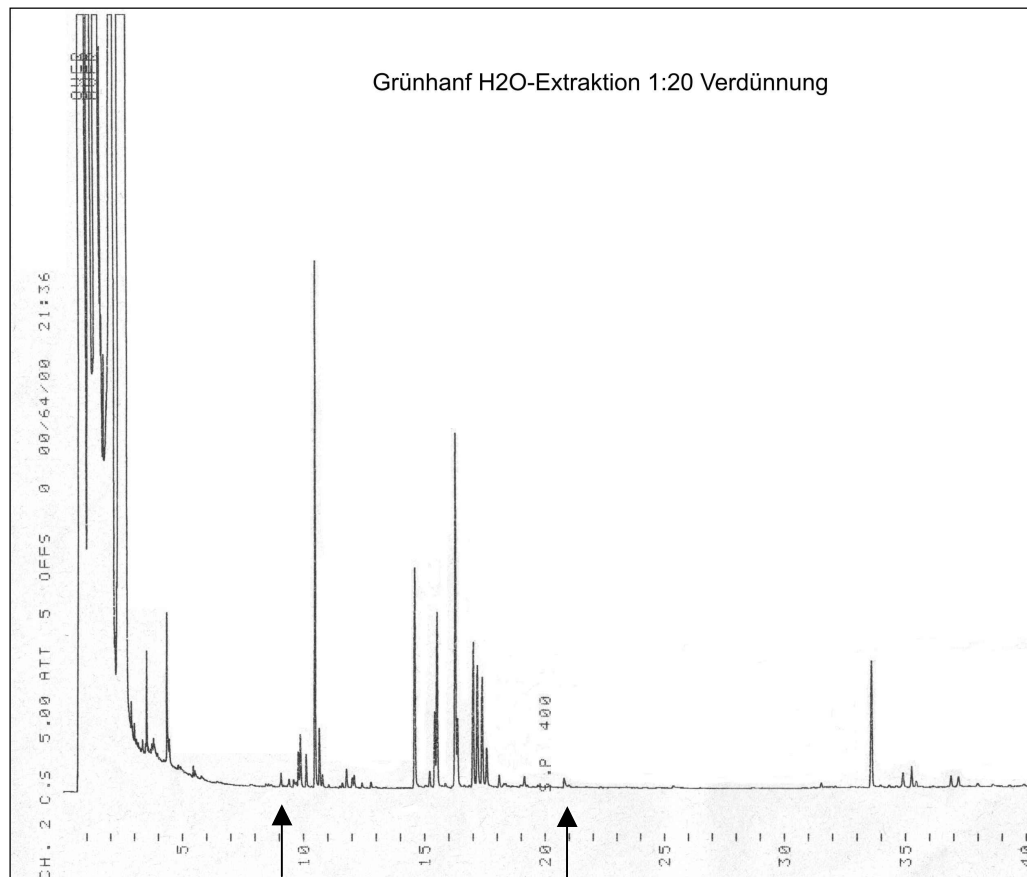


Abb. 15: Gas-Chromatogramm von Grünhanfheißwasserauszügen und den internen Standards Erythrit und Sorbit (Verdünnung 1:20). Die Markierungspfeile sind den internen Standards zugeordnet. Die Zuordnung der Detektionen erfolgt in der **Tab. 6**.

Tab. 6: GLC-Analyse der Zuckermomere aus den pektischen Substanzen des Gas-Chromatogramms Abb. 15. (Analysedaten: Braunschweiger Institut für Lebensmitteluntersuchungen und eigene Untersuchungen).

	Grünhanf H ₂ O-Auszug	Grünhanf NaOH-Auszug	Grünhanf Oxalsäure-Auszug	Rösthhanf H ₂ O-Auszug
Zucker	Gehalt [%]	Gehalt [%]	Gehalt [%]	Gehalt [%]
Arabinose	4,20	9,97	8,73	1,08
Rhamnose	18,01	14,80	n.d.	20,31
Xylose	0,56	4,32	0,66	0,76
Fucose	0,52	2,83	0,73	0,43
Mannose	0,64	3,74	4,43	2,34
Galactose	14,26	15,01	11,62	25,97
Glucose	0,54	5,81	9,08	1,66
Galacturonsäure	30,07	12,82	15,60	22,03

Die **Tab. 6** weist auf Unterschiede in der prozentualen Zusammensetzung der Polysaccharide hin. Bei Grünhanf und Rösthhanf treten die Saccharide Arabinose,

Galactose, Mannose, Glucose, Galcturonsäure und Rhamnose in verschiedenen Mengenverhältnissen auf. Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Dünnschicht-Chromatographie erfolgt eine Detektion verschiedener Kohlenhydrate aus den Extrakten, die eingesetzten Konzentrationen waren allerdings nur wenig über der Nachweisgrenze und die Uronsäuren waren nicht zu trennen. Eine genaue Detektion geringer Konzentrationen konnte durch die gaschromatographische Methode erbracht werden.

5.2.1 Gaschromatographische Analyse der pektischen Substanzen heimischer Faserpflanzen aus verschiedenen Röstestadien

Die gaschromatographischen Analysen der Kohlenhydratmonomere nach der Hydrolyse am Biozentrum Klein Flottbek der Universität Hamburg weisen einen Abbau der Polymere und eine Verringerung der Anteile von Arabinose, Rhamnose, Glucose, Mannose, Xylose, Galactose und Galacturonsäure während des Feldröstevorganges auf. Die Auftrennung der Zucker mit Hilfe der Silylierung und saurer Hydrolyse (Seaman-Hydrolyse) zeigen bis auf die schwierige Trennung von Mannose und Glucose die vermuteten Bausteine Rhamnose und Galacturonsäure, Arabinogalactan und Xylose. Die **Abb. 16** fasst die Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchung von Grünhanf und Rösthanf zusammen. Die Untersuchung erfolgte für die unterschiedlichen Röststufen an gleichem Probenvolumen, daher kann über diese Auswertung keine Quantifizierung der Rohfasergehalte erfolgen.

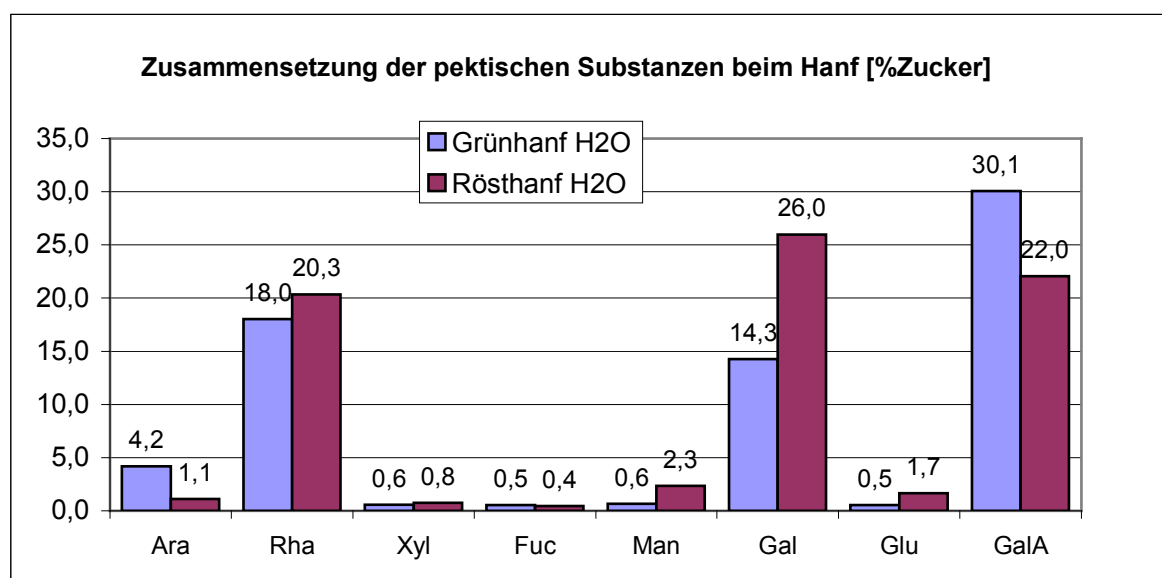


Abb. 16: Veränderung der Zusammensetzung der Zuckermomeren in der Heißwasserfraktion beim Grünhanf und beim Rösthanf. Die Gesamtmenge an pektischen Substanzen wird beim natürlichen Feldröstevorgang von 5-6 % auf 1-2 % tw. reduziert.

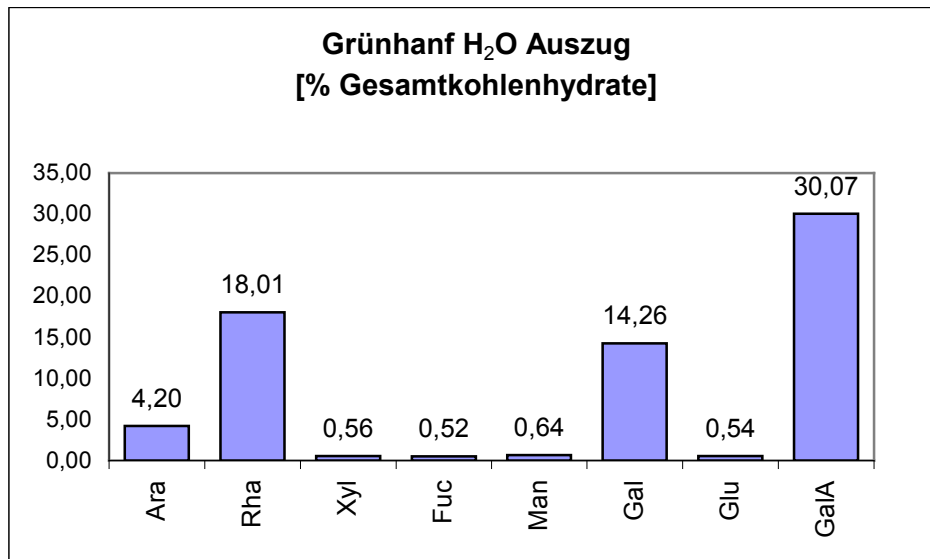


Abb. 17: Prozentuale Anteile der monomeren Zucker von Grünhanf aus der Heißwasser-Extraktion.

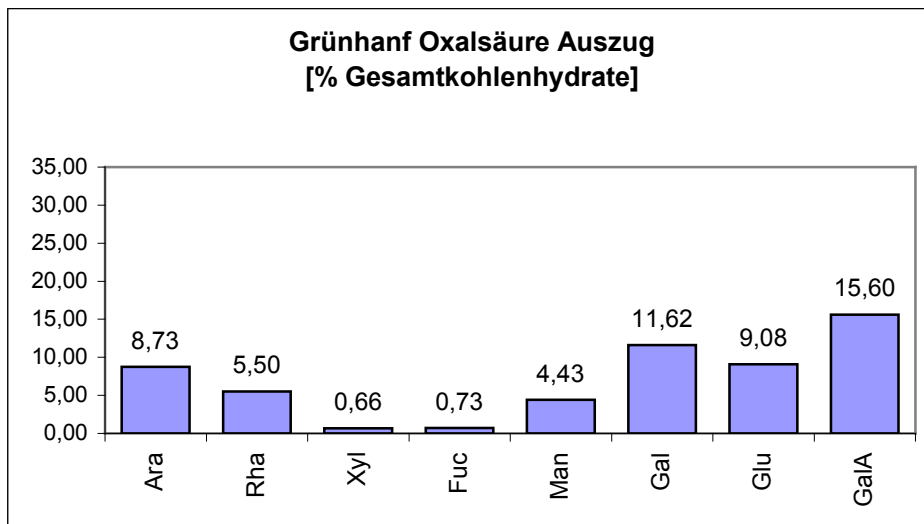


Abb. 18: Prozentuale Anteile der monomeren Zucker von Grünhanf aus der Oxalsäure-Extraktion.

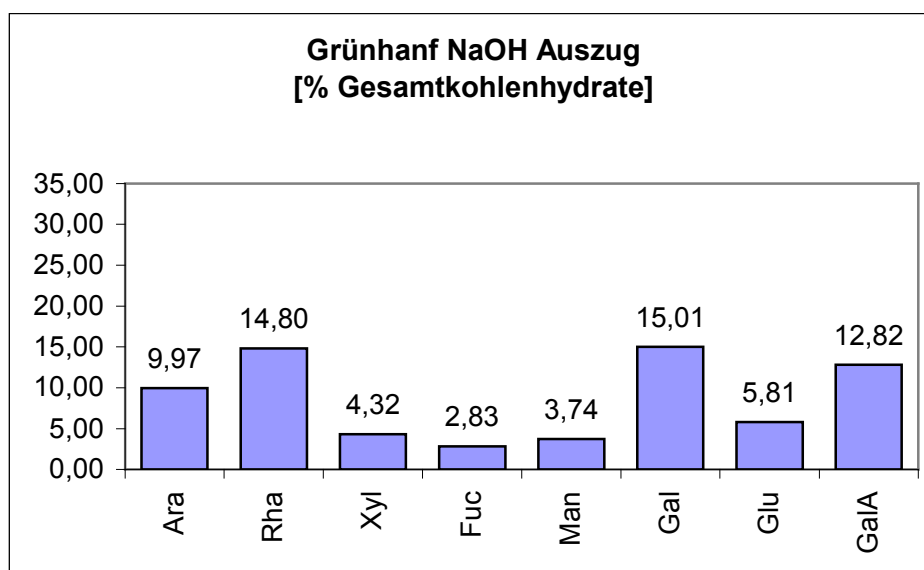


Abb. 19: Prozentuale Anteile der monomeren Zucker von Grünhanf aus der Natronlaugen-Extraktion.

Die gaschromatographischen Untersuchungen von Grünhanf der verschiedenen Extraktionsvarianten zeigen in der Heißwasserextraktion (**Abb. 17**) einen hohen prozentualen Anteil von Rhamnose und Galacturonsäure, in der Oxalsäurefraktion (**Abb. 18**) bestimmen die prozentualen Anteile von Galacturonsäure, Glucose und Galactose bzw. Arabinose die Kohlenhydrate. Bei der Natronlaugenextraktion (**Abb. 19**) sind die prozentualen Anteile von Galactose, Rhamnose und Glucose beinahe gleich verteilt (bzw. ein etwas geringerer Arabinoseanteil), die Natronlaugenextraktion würde nach dem klassischen Definitionsbegriff den Hemicellulosenanteil der Gesamtkohlenhydrate abbilden. In dieser Fraktion finden sich die Arabinoxylane, Galactomannane und Fucose in höheren Anteilen als in den Heißwasser- und Oxalsäureauszügen, der Anteil an Rhamnose ist in Bezug auf die klassische Definition in dieser Fraktion zu hoch (das Verhältnis Rhamnose zu Galacturonsäure beträgt in dieser Extraktionsvariante bei Grünhanf 1,15:1).

5.3 Bestimmung von Uronsäuregehalten als Indikator zum Abbau pektischer Substanzen

Der Gehalt an Uronsäuren in den verschiedenen Standardfasermaterialien und für die verschiedenen Röstgrade, Faserrohstoffe und Aufschlussversuche ist in der folgenden Tab. dargestellt. Die Bestimmung der Uronsäuregehalte erfolgte anhand von Heiß-Wasserextraktionen bzw. Autoklavieren der nicht pulverisierten Fasern. Die Methode erfasst gleichermaßen Glucuronsäure und Galacturonsäure, diese können allerdings nur in den gaschromatographischen Messungen unterschieden werden.

Tab. 7: Messung der Uronsäuregehalte verschiedener Faserhanfrohstoffe nach der MHDP-Methode (BLUMENKRANZ & ASBOE-HANSEN 1973).

Rohstoff	Uronsäuregehalt [% tw.]
Versuch 1 Hanf	5,0 %
Versuch 3 Hanf	3,1 %
Versuch 4 Hanf	4,5 %
Versuch 5 Hanf	4,0 %
Grünhanf Bafa	6,2 %
2C Hanf	4,5 %
4C Hanf	5,2 %
GDE 02 Hanf	2,1 %
Geyerhanf	2,0 %

Die Versuche für die Umsetzung der Laborergebnisse aus den Becherglasversuchen auf eine Laboranlage im Maßstab 2,5 kg Faser und auf eine Pilotanlage mit einem Volumen von 120 kg Faser pro Versuchsansatz erfolgten mit dem Rohstoff GDE 02 Hanf. Dabei wurde die Reduzierung des Uronsäuregehaltes an der Rohfaser in den Enzymbehandlungsversuchen neben den erreichten Feinheiten und Festigkeiten als Merkmal der Faserqualität herangezogen.

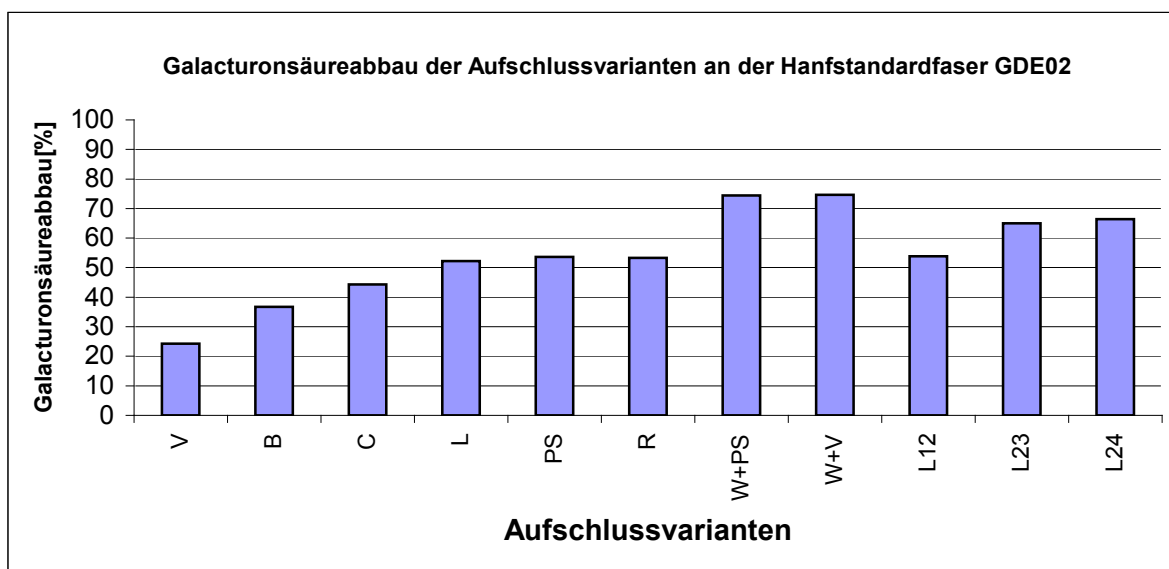


Abb. 20: Reduktion des Uronsäuregehaltes für eine Auswahl von unterschiedlichen Behandlungsvarianten. Man erkennt, dass mit einem zusätzlichen Waschschrift über 70 % der heißwasserlöslichen Uronsäuren an der Faser entfernt werden können (Erhitzen im Autoklaven). Zwei Versuche in der Laborfärbearanlage (L23 und L24) zeigten eine Reduzierung der Uronsäuren auf ca. 65 %. Die hier abgebildeten Enzymvarianten waren: Viscozym (V), Bioprep (B), Citrozym (C), Lyvelin (L), Pectinex Smash (PS), Rohapect (R). W bezeichnet einen vorgeschalteten Waschschrift.

Ein vorgeschalteter Waschschrift entfernt einen Teil des Abbausubstrates, daher gelangen die Enzyme an den eigentlichen Zielort der Abbaureaktion zu den Faserkittsubstanzen an den Fasern und werden nicht von Staub und anhaftenden Kohlenhydraten, Fetten, Wachsen und Proteinen bzw. Abbauprodukten der Röstorganismen behindert. Die Ergebnisse dokumentieren einen Abbau der Uronsäuren mit Hilfe der unterschiedlichen Enzymformulierungen, während die chromatographischen Kohlenhydratanalysen auf eine Reihe weiterer pektischer Substanzen und Hemicellulosenbestandteile hinweisen, die aus dem Netzwerk des Faserverbundes entfernt werden müssen, um den Faseraufschluss zu erreichen. Zur Beurteilung der Faserqualitäten und der unterschiedlichen Verfahren wurden weitere Untersuchungen vorgenommen.

5.4 Faser- und Pektinmessungen nach dem FTIR-Verfahren

Faserproben und Lysat-Substanzen aus verschiedenen Extraktionsmethoden wurden mit Hilfe einer Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) im Labor des Instituts für Technische Biokatalyse an der TU Hamburg-Harburg untersucht.

Bei den unterschiedlichen Röstgraden der Hanffaserproben zeigten sich unterschiedliche Absorptionsmaxima in den Wellenzahlen $750\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, $800\text{--}1.300\text{ cm}^{-1}$, $1.500\text{--}1.800\text{ cm}^{-1}$, $2.200\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$ und $2.800\text{--}3.000\text{ cm}^{-1}$, die Lysate der Oxalsäure und NaOH-Fractionen weisen Absorptionsmaxima bei $1.200\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$ und bei $1.600\text{--}1.780\text{ cm}^{-1}$ auf (siehe **Abb. 21**).

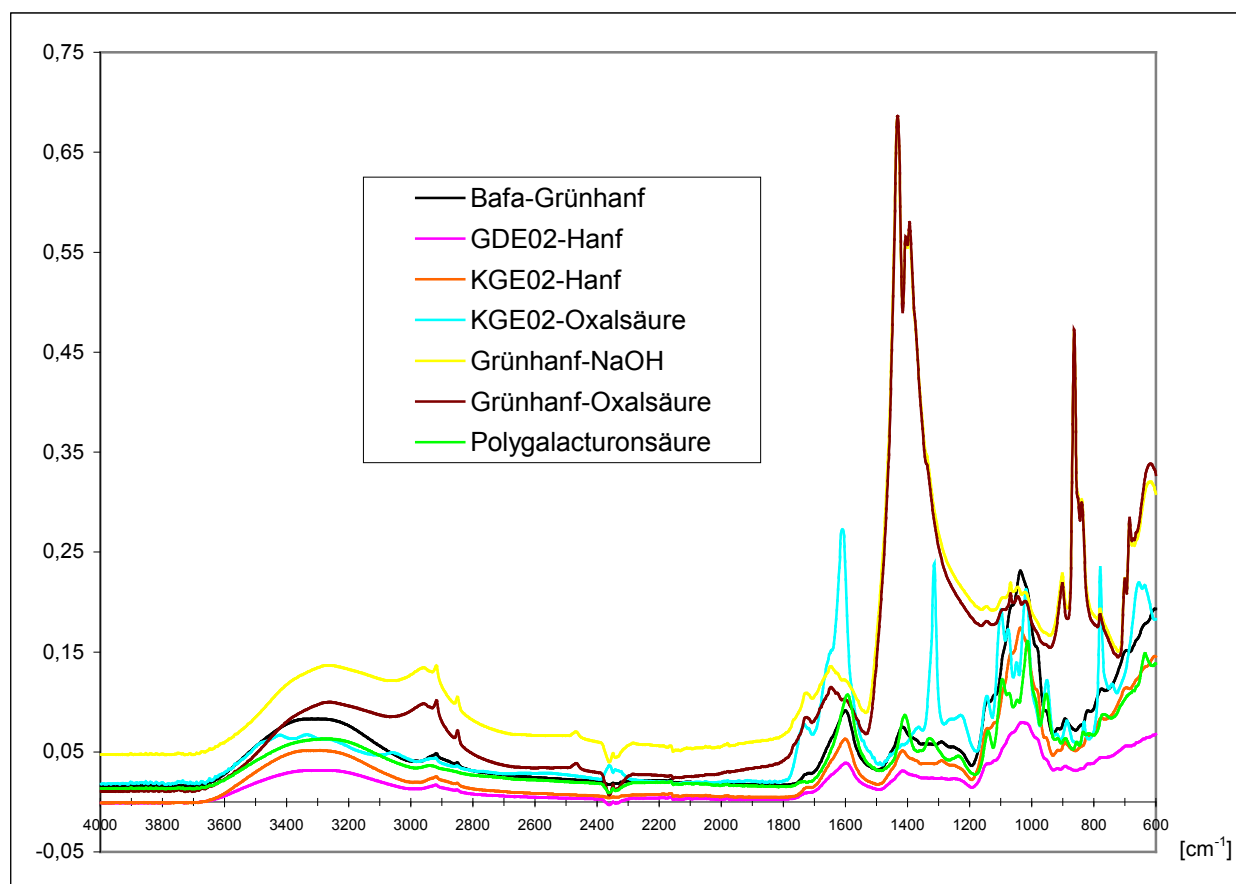


Abb. 21: FTIR-Absorptionsspektren unterschiedlicher Lysate von Faserhanfproben und einer Polygalacturonsäureprobe (Sigma-Aldrich). Es sind deutliche Unterschiede zwischen den NaOH-, Puffer- und heißwasserlöslichen Bestandteilen im Bereich $700\text{--}1.200\text{ cm}^{-1}$, $1.200\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$, $1.500\text{--}1.800\text{ cm}^{-1}$, $2.300\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$ und $2.800\text{--}3.600\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Besonders hohe Absorptionspeaks zeigten die Oxalsäure- und NaOH-Extraktionen in den Wellenzahlen $1.200\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$ und $1.600\text{--}1.780\text{ cm}^{-1}$.

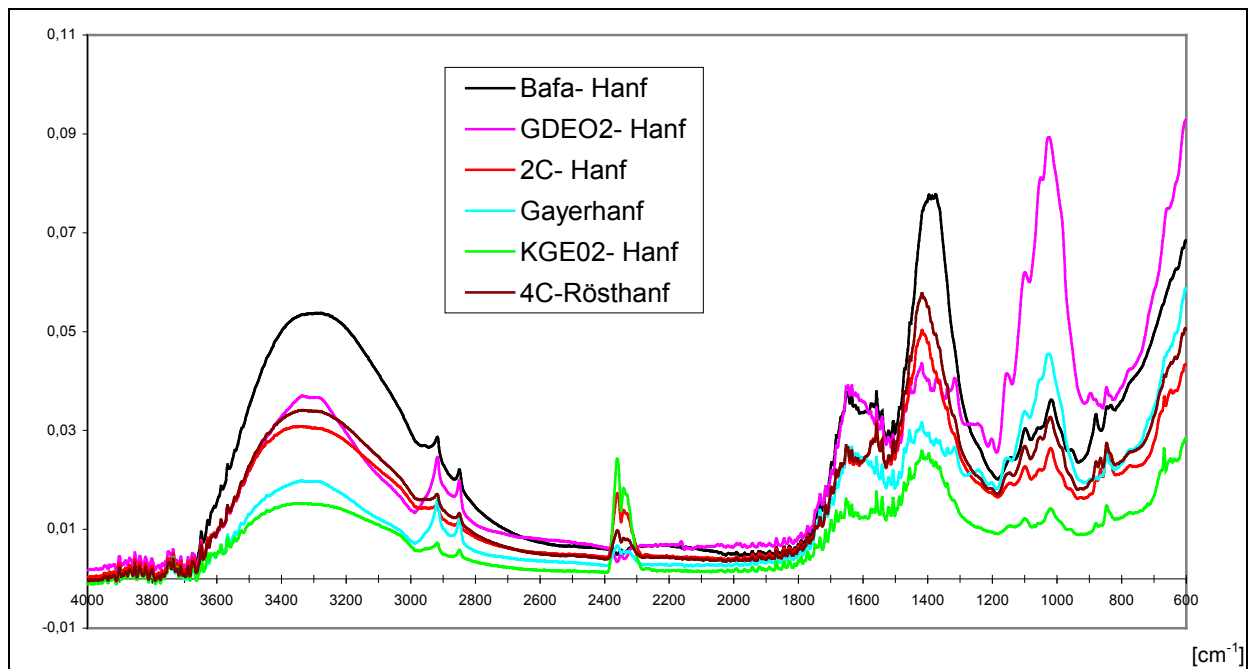


Abb. 22: FTIR-Absorptionsspektren von Faserhanfrodstoffen unterschiedlicher Röstgrade. Die Mengen-Versuche der Pilotanlage wurden mit dem Hanf-Rohstoff GDE 02 durchgeführt.

Die FTIR-Absorptionsmessung der Faserhanfrodstoffen (**Abb. 22**) ergab eine Reihe von Absorptionsbanden bei $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, $800\text{--}1.200\text{ cm}^{-1}$, $1.200\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$, $1.500\text{--}1.780\text{ cm}^{-1}$, $2.300\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$ und $2.800\text{--}3.000\text{ cm}^{-1}$, sowie zwischen 3.000 und 3.600 cm^{-1} .

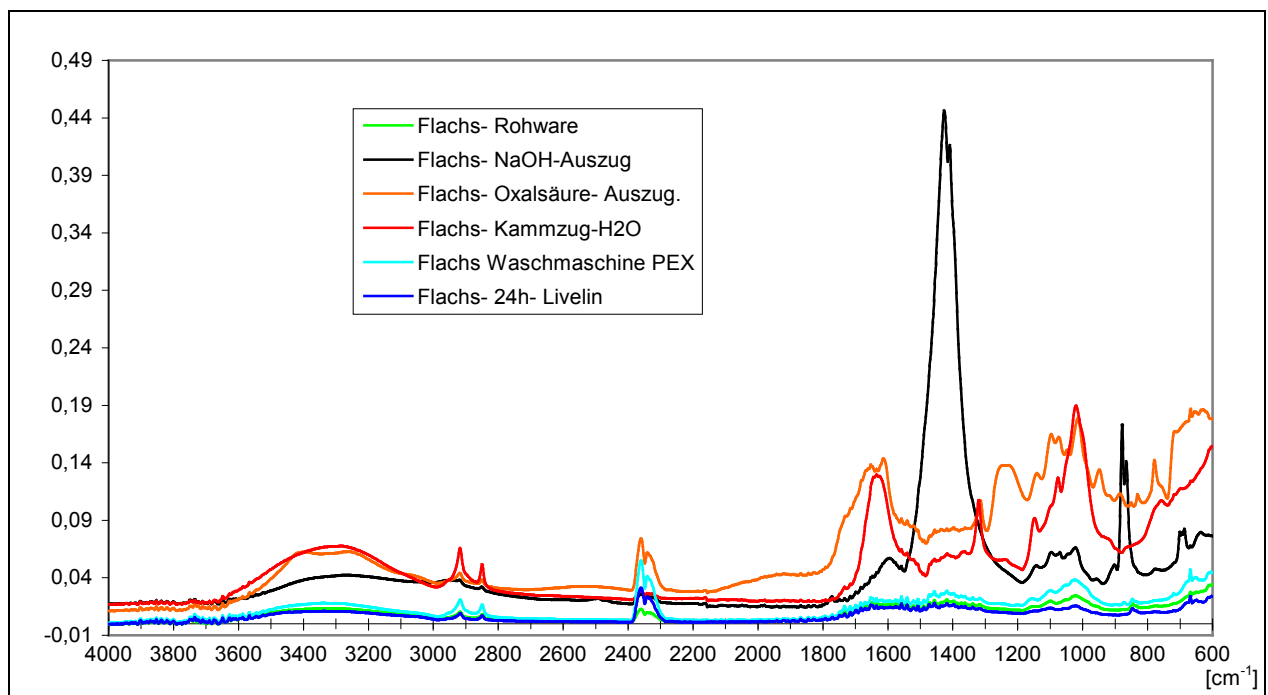


Abb. 23: FTIR-Absorptionsspektren des Ausgangsmaterials Flachs, Flachspektin unterschiedlicher Extraktionsmethoden und den Flachsfasern nach Enzymbehandlungen (Waschmaschinenversuch Pectinex Smash und 24h Reaktion Lyvelin).

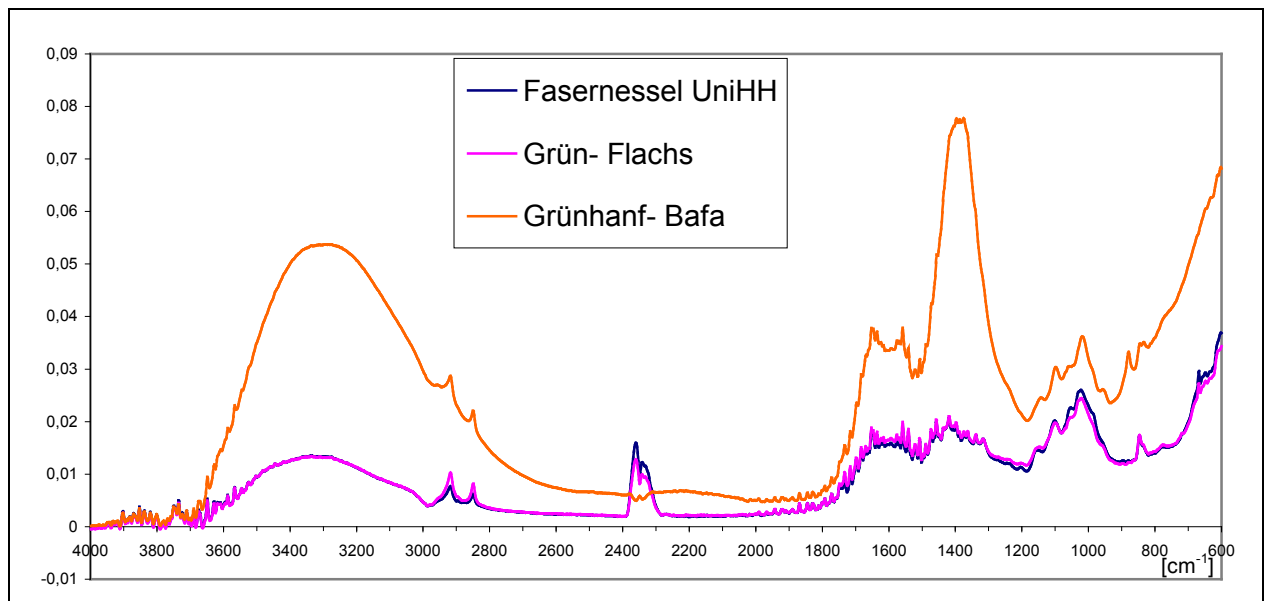


Abb. 24: FTIR-Absorptionsspektren der heimischen Bastfaserpflanzen im Vergleich. Der Faserhanf zeigt besonders im Bereich von 1.200–1.500 cm^{-1} , 1.500–1.700 cm^{-1} und 2.300–2.400 cm^{-1} höhere Absorptionswerte als die sehr ähnlichen Messwerte von Fasernessel (Klon 13c der Uni Hamburg) und Flachs.

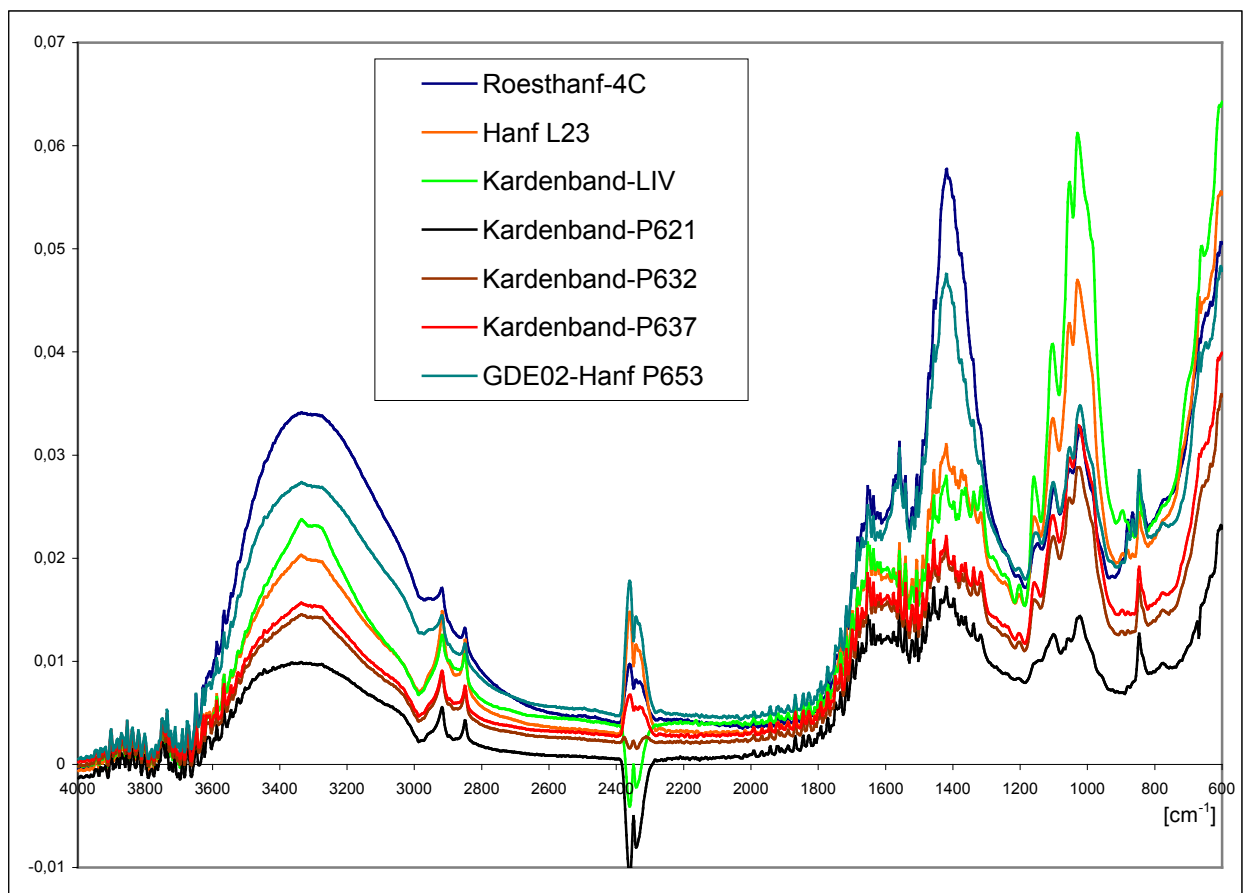


Abb. 25: FTIR-Absorptionsspektren von Faserhanfrohstoffen und Behandlungsvarianten. Deutliche Unterschiede zeigen sich im Bereich 900-1.200 cm^{-1} , 1.300-1.700 cm^{-1} , 2.100-2.400 cm^{-1} und 2.900 und 3.500 cm^{-1} .

Die FTIR-Methode bietet eine schnelle Methode der Qualitätsanalyse von Bastfasern und Lysatfällungsprodukten. Die Methode eignet sich, große Probenmengen zu analysieren, da der Präparationsaufwand gering ist. Die Ergebnisse der Fasermessungen zeigen deutliche Unterschiede in den Werten für die verschiedenen Behandlungsstufen und Röstgrade. Eine Reduktion der pektischen Substanzen an der Faseroberfläche zeigt geringere FTIR-Werte im Bereich zwischen 2.900 und 3.500 cm^{-1} sowie 1.580 und 1.680 cm^{-1} bzw. 900 - 1.200 cm^{-1} (Die Literaturwerte für die Absorptionsbanden verschiedenen funktioneller Gruppen, Stoffgruppen und Verbindungen finden sich **Tab. 15**). Die Ergebnisse für die verschiedenen Bastfaserpflanzen zeigen Ähnlichkeiten zwischen den Flachs- und Nesselfasern (Fasernesselklon von Gustav Bredemann aus der Erhaltungssammlung der Universität Hamburg), aber deutliche Unterschiede zu den gemessenen Hanffasern. Die Lysatfällungsprodukte zeigen speziell bei den Natronlaugen- und Komplexbildner-Lysatsubstanzen Unterschiede im Bandenspektrum (Absorptionsmaxima bei 1.200 - 1.500 cm^{-1} entsprechend Ca^{2+} Pectat und hemicellulose Polysaccharide), ebenso deutlich sind die Unterschiede in den Extrakten der Flachsfasermessungen/Flachspektinmessungen.

In der **Abb. 21** weisen die Kurvenmaxima der H_2O -Auszüge bei 850 - 900 cm^{-1} auf das pyranose C_1 -Atom von Glucose und Cellulose und die Bande entspricht bei 897 cm^{-1} den β -glycosidische Bindungen der Zuckerpolymere. Maxima bei 700 - 1.200 cm^{-1} deuten auf acetylierte Hanffaser, Xylan, Arabinoxylan und Hemicellulose hin. Maxima bei 1.200 - 1.500 cm^{-1} zeigen Ca^{2+} -Pectat, hemicellulose Polysaccharide; bei 1.500 - 1.800 cm^{-1} finden sich Hinweise auf Ca^{2+} -Pectat, freie Uronsäurereste und Lignin. Die Banden bei 2.300 - 2.400 cm^{-1} deuten nach den Literaturwerten auf die funktionellen Gruppen $-\text{NH}_3$ und $-\text{C}=\text{N}-$ und bei 2.800 - 3.600 cm^{-1} weisen die Banden auf symmetrischen $\text{C}-\text{H}$ Vibrationsgruppen, symmetrischen $\text{C}-\text{H}_2$ Schwingungen der Wachse und der Methylester der Galacturonsäure hin. Die Banden bei 3500 cm^{-1} sind dabei mit den Hydroxylgruppen der nativen Hemicellulose verbunden. Die Oxalsäure- und NaOH -Extraktionen weisen Maxima bei 1.200 - 1.500 cm^{-1} (Ca^{2+} -Pectat, hemicellulose Polysaccharide) und bei 1.600 - 1.780 cm^{-1} auf (Freie Uronsäurereste und Lignin).

Abb. 22: Die Maxima bei 600 - 800 cm^{-1} deuten auf Arabinoxylan und acetylierte Hanffaser hin, die Banden bei 800 - 1.200 cm^{-1} unterteilen sich in die Maxima bei 850 - 900 cm^{-1} entsprechend dem pyranosen C_1 -Atom von Glucose und Cellulose und bei 897 cm^{-1} β -glycosidische Bindungen der Zuckerpolymere, bzw. die Banden bei 900 cm^{-1}

für Xylan und bei 990 cm^{-1} für Arabinoxylan).

Die Banden bei $1.200\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$ entsprechen den hemicellulösen Polysacchariden, bei 1.425 cm^{-1} findet sich ein Absorptionsmaximum von Ca^{2+} -Pectat. Die Banden bei $1.500\text{--}1.780\text{ cm}^{-1}$ und 1.595 cm^{-1} weisen auf Lignin hin, bei 1.580 cm^{-1} auf freie Uronsäurereste, bei $2.300\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$ auf -NH_3 und -C=N- , bei $2.800\text{--}3.000\text{ cm}^{-1}$ kommen symmetrische C–H Vibrationsgruppe, symmetrische C–H₂ Schwingungen der Wachse und Methylester der Galacturonsäure (meist überdeckt) in Frage. Die Banden bei 3500 cm^{-1} sind mit den Hydroxylgruppen der nativen Hemicellulose verbunden.

In der **Abb. 23** sind im NaOH-Auszug von Flachs Absorptionsmaxima bei 897 cm^{-1} Hinweise auf β -glycosidische Bindungen der Zuckerpolymere und Xylan zu finden, bei 1.425 cm^{-1} die Banden für Ca^{2+} -Pectat.

In **Abb. 24** weisen die Banden bei $1.200\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$ auf Ca^{2+} -Pectat und hemicellulöse Polysaccharide und Lignin hin. Bei $1.500\text{--}1.700\text{ cm}^{-1}$ finden sich die Banden für freie Uronsäurereste und Lignin (1710 cm^{-1}), bei $2.300\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$ für die funktionellen Gruppen -NH_3 und -C=N- .

In **Abb. 25** weisen die Banden bei $900\text{--}1.200\text{ cm}^{-1}$ auf Xylan, Arabinoxylan und Hemicellulose hin, bei $1.300\text{--}1.700\text{ cm}^{-1}$ zeigen sich Absorptionsbanden der Uronsäurereste und Lignin (bei 1710 cm^{-1}), davon bei 1.425 cm^{-1} Ca^{2+} -Pectat. Bei $2.100\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$ liegen die Banden der funktionellen Gruppen -NH_3 und -C=N- und bei 2.900 cm^{-1} weisen die Banden auf symmetrischen C–H Vibrationsgruppen, der symmetrischen C–H₂ Schwingungen der Wachse und der Methylester der Galacturonsäure hin. Die Banden bei 3.500 cm^{-1} (Literaturwert 3.430 cm^{-1}) sind mit den Hydroxylgruppen der nativen Hemicellulose verbunden.

Die in dieser Untersuchung durchgeführte Methodik der FTIR-Spektroskopie kann zu einem schnellen qualitativen Vergleich ähnlicher Substanzen herangezogen werden, wie z.B. gleiche Fasern unterschiedlicher Röstgrade, Lysatprodukte gleicher Behandlungsweisen oder zur Detektion von Störstoffen im Vergleich zu einem Standard. Eine quantitative Messung der Faserpolymere erfolgte mit dem FTIR-Verfahren nicht, hierzu wurden photometrische und gaschromatographische Verfahren herangezogen.

5.5 Enzymaktivitäten

Die für die Textilverarbeitung und für die Fruchtsaftverarbeitung gewonnenen und hier eingesetzten Enzymformulierungen enthalten eine Reihe unterschiedlicher Enzymaktivitäten. Durch die enthaltenen Cellulasen kann es zu Faserschädigungen kommen. Mit Hilfe des Lochplatten-Test ((Cup-Plate Tests (DINGLE et al. 1956, LEUPIN 1996)) konnte die Cellulase-, Xylanase- und Polygalacturonase- bzw. Pectatlyaseaktivität der Enzymgemische aufzeigen werden. Eine Cellulaseaktivität ist bei den meisten getesteten Enzymgemischen vorhanden, so auch bei den für den Flachsaufschluss vertriebenen Enzymformulierungen Viscozym© und Lyvelin© (siehe **Abb. 26**).

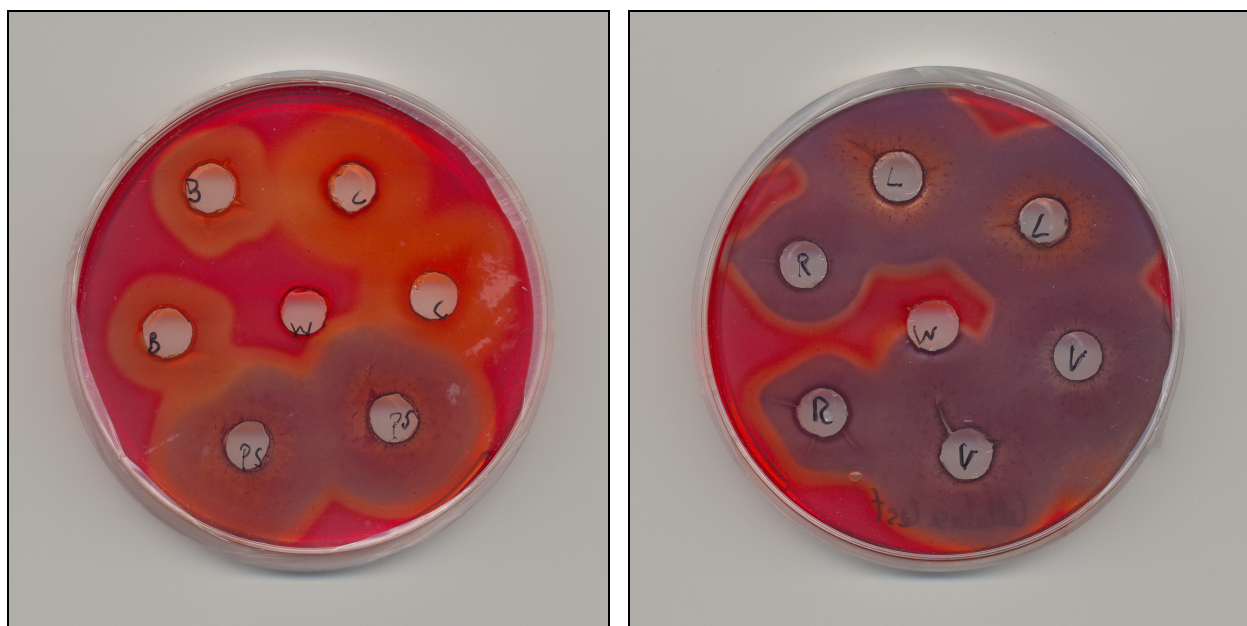


Abb. 26: Plattengelschnelltest zum Nachweis von Cellulase-Enzymaktivitäten. Links ist der Cellulasetest für die Produkte Bioprep, Pectinex Smash und Citrozym zu sehen, rechts für die Produkte Rohapect, Lyvelin und Viscozym. Der Abbau zeigt sich durch helle Abbauhöfe des Polymersubstrates, die Kontrolle W (Aqua demin.) im Plattenzentrum zeigt keine Entfärbung. Die blaue Färbung wird durch den niedrigen pH-Wert der Enzymprodukte verursacht.

Ein semiquantitativer Vergleich der kommerziellen Enzymgemische erfolgte durch Verwendung gleicher Probemengen. Ein Vergleich der Aktivitätsangaben der Enzyme über diesen Test ist nicht quantitativ genau zu erfassen, da die Konzentration der kommerziellen Enzymgemische von den Herstellern mit 1 bis 10% Enzymprotein angegeben wird. Möglich ist ein Vergleich der Aktivität pro eingesetztem Volumen. In der **Abb. 27** wird ein Beispiel für den Abbau von Apfelpectin mit einer Auswahl von Enzymprodukten dargestellt, in **Abb. 28** der Abbau von Xylan durch das Enzymgemisch Viscozym.



Abb. 27: Plattengelschnelltest zum Nachweis der Pectinase-Enzymaktivitäten von Rohapect, Bioprep, Viscozym, Lyvelin, Pectinex Smash und Pectinex Ultra. Der Abbau zeigt sich durch helle Abbauhöfe des Pectinsubstrates, die Kontrolle (Aqua demin.) im Plattenzentrum zeigt keine Entfärbung des mit Rutheniumrot gefärbten Substrates.

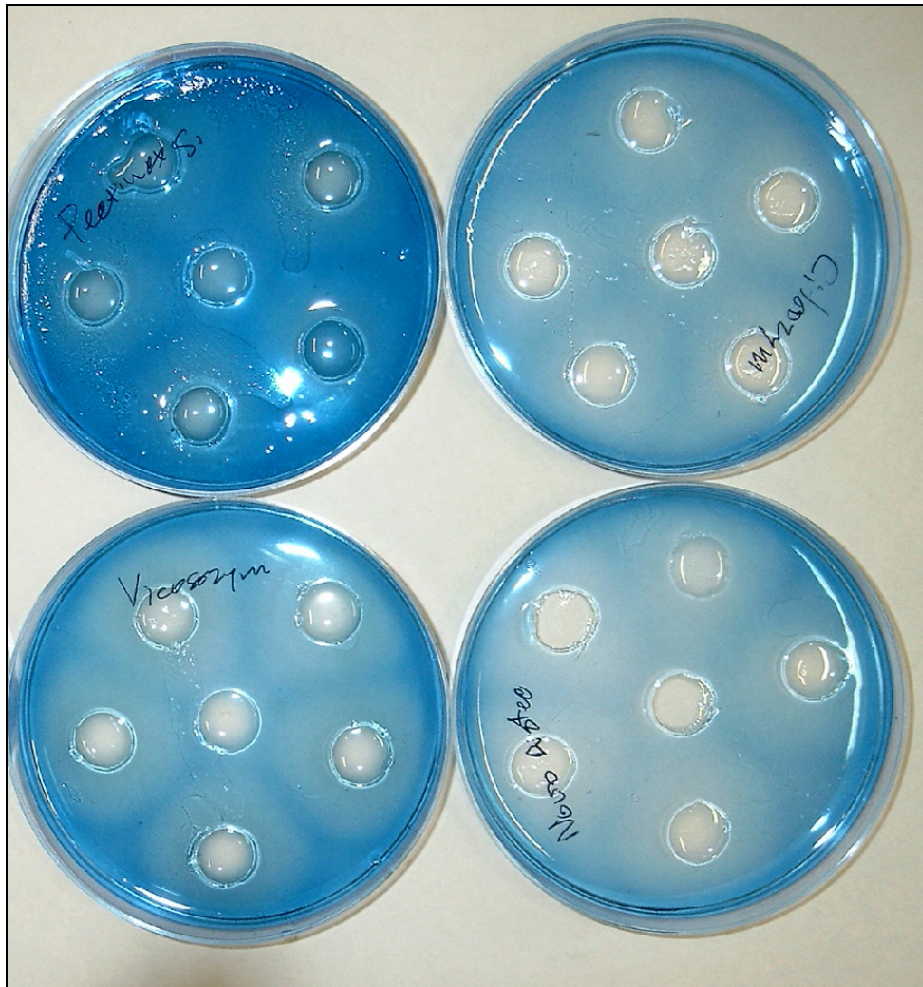


Abb. 28: Plattengelschnelltest zum Nachweis von Xylanase-Enzymaktivitäten. Der Abbau zeigt sich hier an den Beispielen Viscozym, Novabiotec, Citrozym und Pectinex Smash durch helle Abbauhöfe des Xylansubstrates, die Kontrolle (Aqua demin.) in den Plattenzentren zeigt keine Entfärbung des mit Remazolbrilliantblau gefärbten Xylan-Substrates.

5.6 Enzymaktivität: Ergebnisse des Substratabbaues im Cup-Plate Test

A: Pectinaseaktivität

Zur Untersuchung der Pektinaseaktivität wurden zunächst sechs kommerzielle Enzymformulierungen mit Hilfe des Cup-Plate Tests an Pektinstandard untersucht. Die Ergebnisse zeigen einen starken Abbau von Apfelpektinstandards durch alle verwendeten Enzymformulierungen. Die höchsten Abbauraten pro eingesetztem Volumen der unverdünnten kommerziellen Produkte zeigte Rohapect im neutralen Bereich (**Abb. 29**), im basischen Bereich das Produkt Bioprep 3000L (**Abb. 30**). Im Bereich von pH 5,4 haben wie durch den Hersteller angegeben die Enzympräparate Pectinex Smash und Pectinex Ultra die höchsten Abbauraten, auch das Produkt Bioprep 3000L bewirkt in diesem pH-Bereich noch einen Abbau des Substrates. Im Projekt stellten die Firmen Novozymes und Bayer größere Mengen der unterschiedlichen Enzympräparate zur Verfügung, weshalb die Versuche an der Laborfärbeanlage und der Pilotanlage im größeren Maßstab mit den Produkten Bioprep 3.000 L, Baylase EVO und Pectinex Smash bzw. Pectinex Ultra durchgeführt wurden. Diese Enzymformulierungen führten auch im kleineren Maßstab der Laborversuche zur einer Faserverfeinerung.

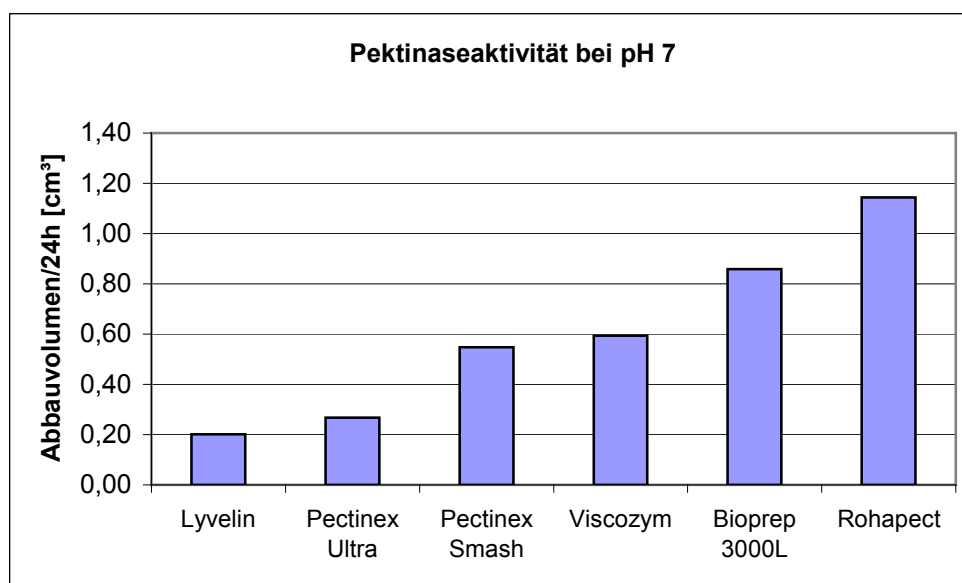


Abb. 29: Abbau von Apfelpektin als Modellsupstrat in Agarose-Gel bei pH 7. Das eingesetzte Volumen betrug jeweils 40µl Enzymprodukt.

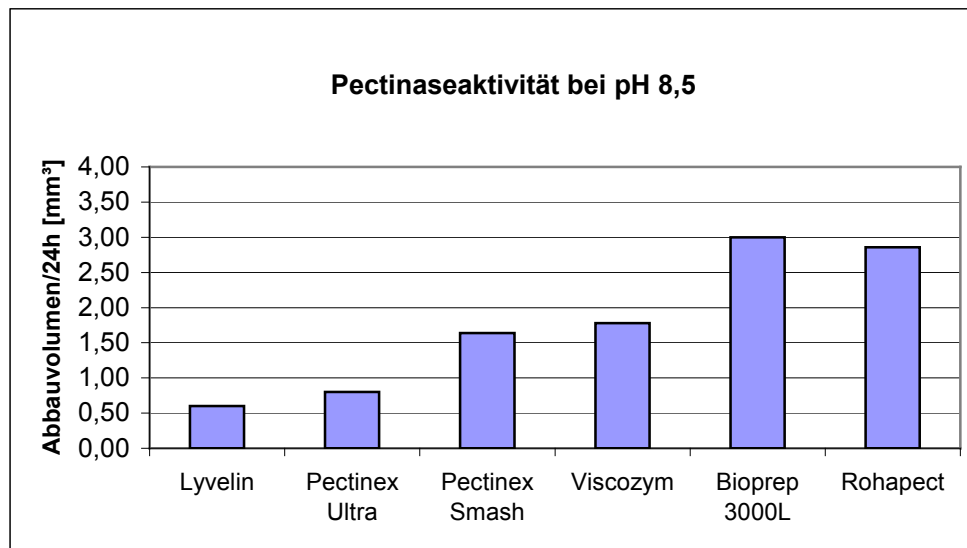


Abb. 30: Abbau von Apfelpektin als Testsubstrat in Agarose-Gel bei pH 8.5 durch die verschiedenen Enzymprodukte.

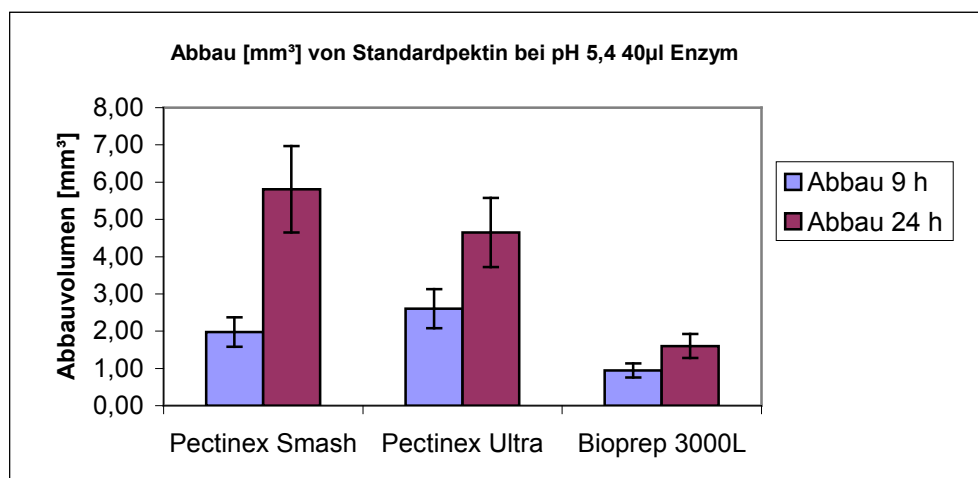


Abb. 31: Abbau eines Standardpektins im sauren Wirkungsbereich. Hier zeigen die Fruchtsaft-behandlungsenzyme der Reihe Pectinex eine höhere Abbaurate gegenüber der Pectinlyase zur Baumwollbehandlung.

Die Abbauversuche bei verschiedenen pH-Varianten weisen auf einen wesentlich breiteren Wirkungsbereich der Enzympräparate hin, so führen auch die Enzymformulierungen, die für einen Einsatz in saurem Milieu produziert wurden, zu einem Abbau des Substrates im basischen Bereich (**Abb. 30**), ebenso das Produkt Bioprep 3000L im pH 5,4 (**Abb. 31**), obwohl es für im pH-Bereich zwischen 8 und 9 seine optimale Abbaurate aufweist.

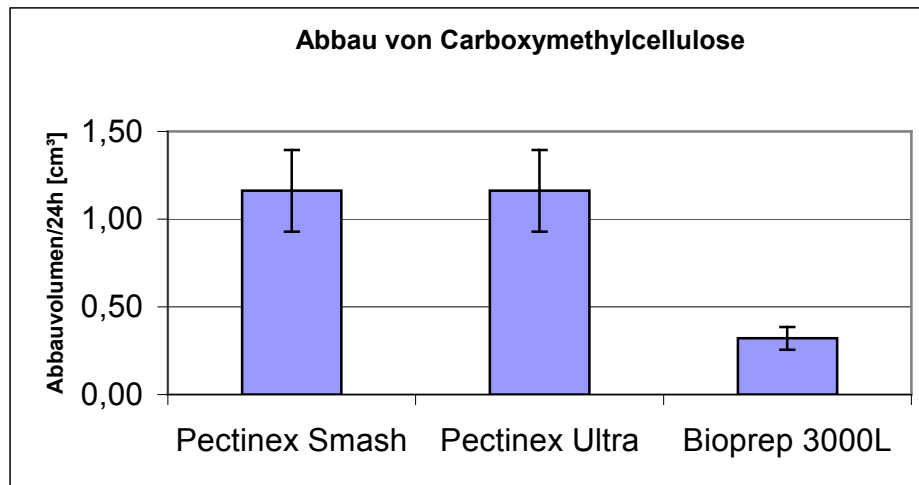
B: Cellulaseaktivität

Abb. 32: Abbau von Carboxymethylcellulose als halbquantitative Messung der Cellulaseaktivität der kommerziellen Enzymformulierungen Pectinex Smash, Pectinex Ultra und Bioprep 3000L.

Zur Untersuchung der Cellulaseaktivität wurden die Enzymformulierungen eingesetzt, die aufgrund der hohen Pektinaseaktivität zuvor ausgewählt wurden. Es erfolgte ein Abbau von Carboxymethylcellulose durch die eingesetzten Enzymgemische, die Aktivität zeigte sich im sauren, im neutralen und im basischen pH-Bereich. Die geringste Cellulaseaktivität zeigte das Produkt Bioprep 3.000L, dieses sollte nach Angaben des Herstellers keine Nebenaktivität zur Pectinlyase aufweisen. In der **Abb. 32** sind die Cellulaseaktivitäten der Produkte Pectinex Smash, Pectinex Ultra und Bioprep 3000L gegenübergestellt, das letzte Produkt sollte daher für eine Faserbehandlung gegenüber den anderen Produkten von Vorteil sein, da die Faserschädigung und damit eine Verringerung der Festigkeit bei geringer Cellulaseaktivität niedriger ausfallen sollte.

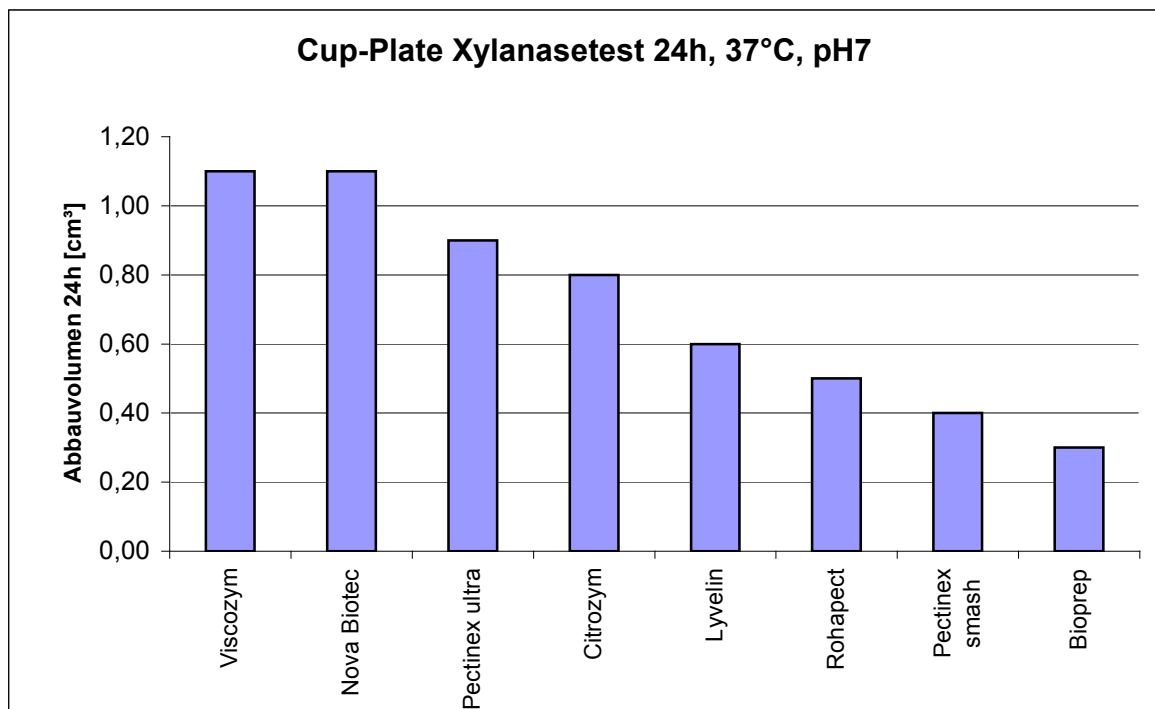
C: Xylanaseaktivität

Abb. 33: Abbau von Xylan-Substrat durch kommerzielle Enzymgemische.

Zur Untersuchung der Xylanaseaktivität wurden alle Enzymgemische herangezogen. Die Ergebnisse der Abbauprodukte der kommerziellen Enzymprodukte gegenüber einem Xylosubstrat zeigen eine hohe Aktivität der Enzymformulierungen Viscozym, NovaBiotec, Pectinex Ultra und Citrozym, die Aktivität der übrigen Enzyme ist deutlich geringer. Acht der geprüften Enzymformulierungen weisen in den eingesetzten Abfüllungen Xylanaseaktivität auf, auch wenn die Hersteller diese Nebenaktivität nicht besonders ausgewiesen haben. Hinweise auf diese Aktivitäten gibt es derzeit nur in der Produktbeschreibungen von Viscozym.

5.7 Messung der reduzierenden Zucker

Die Messung der Bildung von reduzierenden Zucker bei Zugabe der Enzymprodukte zu einem Polygalacturonsäure-Standardsubstrat (PolygalA SIGMA 3850) zeigte für eine Auswahl der Enzym-Produkte die Freisetzung von reduzierten Zuckern für den Messzeitraum eine Stunde (einen Überblick gibt die Tab. 4.1.5.). Die Auswahl erfolgte für Produkte, die in einer ausreichend großen Menge für die Volumenversuche zur Verfügung gestellt wurden und die eine garantierte Aktivität innerhalb des Haltbarkeitsdatums des Herstellers aufwiesen. Die Produkte Bioprep 3000L und Baylase EVO unterscheiden sich nur in der größeren Verdünnung des für die Baumwollbehandlung fertig verdünnten Produktes Baylase EVO.

Tab. 8: Bildung von reduzierenden Zuckern bei Zugabe zum Standardsubstrat Polygalacturonsäure Sigma 3850 bei einer Auswahl der eingesetzten Enzyme.

Substrat, Versuchsbedingung	Enzym, Verdünnung	Zeit	Ergebnis Extinktion	Freigesetzte Menge nach 1 h [mg/ml].
0,5% PGA, Sigma 3850, pH 8, 37°C.	BioPrep 3000L 1:10	T0, T60	0,215 (t0), 0,314 (t60)	1,42 ± 0,5
0,5% PGA, Sigma 3850, pH 7, 37°C	Lyvelin 1:10	T0, T60	0,488 (t0), 0,703 (t60)	1,57 ± 0,3
0,5% PGA, Sigma 3850, 37°C, pH 7, 37°C	Pectinex Ultra SP 1:10	T0, T60	0,262 (t0), 0,577 (t60)	2,60 ± 1,0
0,5% PGA, Sigma 3850, pH 7, 37°C	Pectinex Smash 1:10	T0, T60	0,362 (t0), 0,675 (t60)	1,09 ± 0,4
0,5% PGA, Sigma 3850, pH 7, 37°C	Citrozym 1:10	T0, T60	0,364 (t0), 0,400 (t60)	0,37 ± 0,5

Für die weiteren Behandlungsversuche wurden die Enzympräparate ausgewählt, die in den Versuchen geringe Cellulaseaktivität bzw. keine Faserschädigung zeigten und in ausreichender Menge und Haltbarkeit zur Verfügung gestellt werden konnten.

Die Ergebnisse des Cup-Plate Tests (Kapitel 5.6) und der Bildung der reduzierenden Zucker bei Abbau eines Polygalacturonsäure-Standards (Kapitel 5.7) zeigen eine Auswahl von Enzymformulierungen, die für einen Faseraufschluss der heimischen Bastfaserpflanzen geeignet scheinen. Dabei sollten sowohl Enzymgemische des sauren und des basischen Aktivitätsmaximums weiter untersucht werden. Die Enzyme Baylase EVO/Bioprep 3.000 L und Pectinex Smash/Ultra wurden für die Großversuche

eingesetzt, daneben wurden einzelne Becherglas- und Laboranlagenversuche mit den Produkten Citrozym, Lyvelin und Viscozym durchgeführt, die für die Faserbehandlung geeignet erscheinen.

5.8 Faseranalysen: Physikalische Faserkennwerte - Verteilung der Faserbreitenklassen

Die Verteilungshäufigkeiten der Faserbreitenklassen der OFDA-Messungen zeigen im Vergleich der verschiedenen Bastfaserproben zunächst nach Komolgov-Smirnoff in der deskriptiven Statistik eine nicht normalverteilte Probengesamtheit. Die Schiefe und Wölbung der Verteilungskurve kann durch die Ergebnisse der statistischen Tests bezüglich Skewness bzw. Kurtosis beschrieben werden. Eine Betrachtung der relativen Häufigkeiten der Klassenverteilung ähnelt bei den Bastfaserpflanzen Hanf, Flachs und Nessel einer links steilen, rechts flachen Verteilungskurve (rechts schiefe Verteilung bezüglich der Lagemitte) bei Rohfaserproben und bei den aufgeschlossenen Fasern. Die Kurtosis beschreibt den Unterschied der vorgefundenen Verteilung gegenüber einer theoretischen Normalverteilung. Eine Darstellung der relativen Häufigkeitsklassen der Faserbreitenverteilung in Form des Säulendiagramms zeigt bei der Gegenüberstellung der Rohstoffware und der Aufschlussvarianten neben typischen faserartspezifischen Verteilungen einen Hinweis auf die Qualität der Behandlungsvarianten. Die Schiefe aller Häufigkeitsverteilungen der Breitenklassen bei den Bastfaserpflanzen deutet auf eine annähernd logarithmische Normalverteilung hin (**Abb. 34**). Die Diagramme der OFDA-Faserbreitenverteilung zeigen die Ergebnisse der Faseraufschlussversuche bei der Gegenüberstellung der Ausgangsmaterialien mit den Varianten deutlicher, als die Angaben einer mittleren OFDA-Faserbreite. In Abb. 34 zeigt die Schulter im Kurvenverlauf bei ca. log Feinheitsklasse 2,3 vermutlich auf eine Überlagerung zweier Feinheitsmaxima hin, möglicherweise von Primär- und Sekundärfasern.

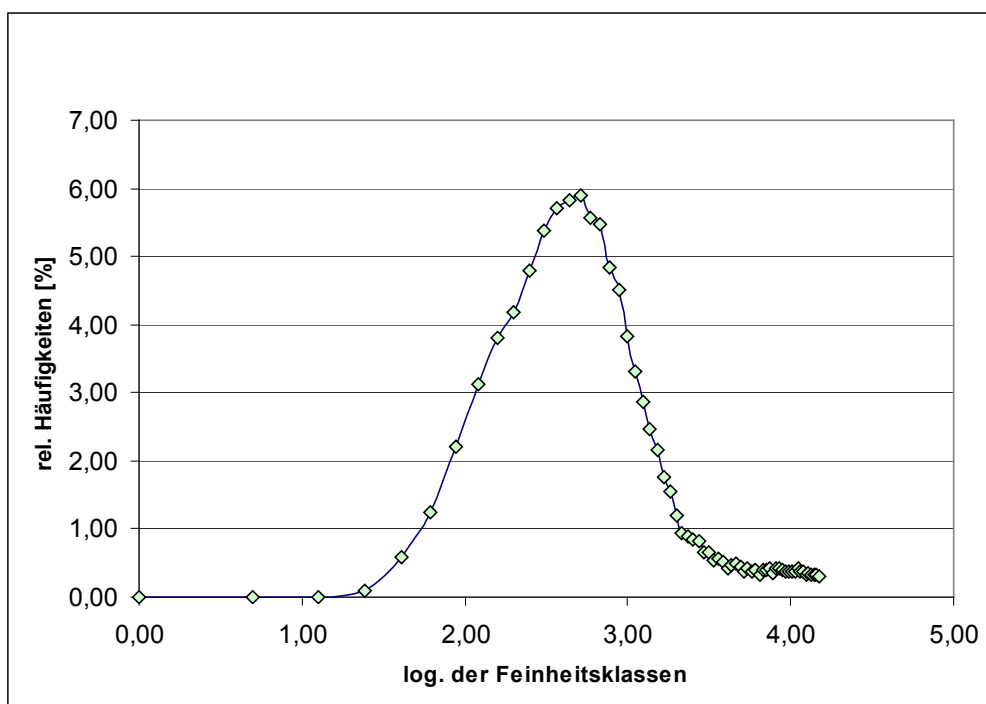


Abb. 34: Häufigkeitsverteilung bei logarithmischer Transformation der Feinheitsklassen (FK) von Faserhanf.

Die folgenden Abbildungen Abb.35-43 zeigen die Verteilungen der arithmetischen Mittelwerte für OFDA-Feinheitsklassen verschiedener Ausgangsprodukte und Prozessschritte. Ein Vergleich der Mittelwerte ermöglicht eine erste Einschätzung der Qualitäten, obwohl die Verteilungen als annähernd logarithmische Verteilung nicht hinreichend genau über die Mittelwerte beschrieben werden. Die Diagramme der mittleren Verteilung können sowohl qualitative Unterschiede im Verteilungsmuster aufzeigen, als auch die Möglichkeit bieten, die verschiedenen heimischen Bastfaserpflanzen zu identifizieren. So weisen aufbereitete Nesselfasern eine runde Verteilungskurve mit einem arithmetischen Mittel um 22 μm auf, Flachsfasern zeigen eine steilere Verteilungskurve mit einem arithmetischen Mittelwert um 16 μm . Hanffasern erreichen in der Aufbereitung einen arithmetischen Mittelwert von 21 - 23 μm .

Ein Komfortwert (Prozentualer Anteil der Fasern <30 μm) von mehr als 80 % kann bei einer Reihe von Aufschlussversuchen erreicht werden, beim Einsatz von Flachs können Komfortwerte über 90% erreicht werden (**Abb. 40**).

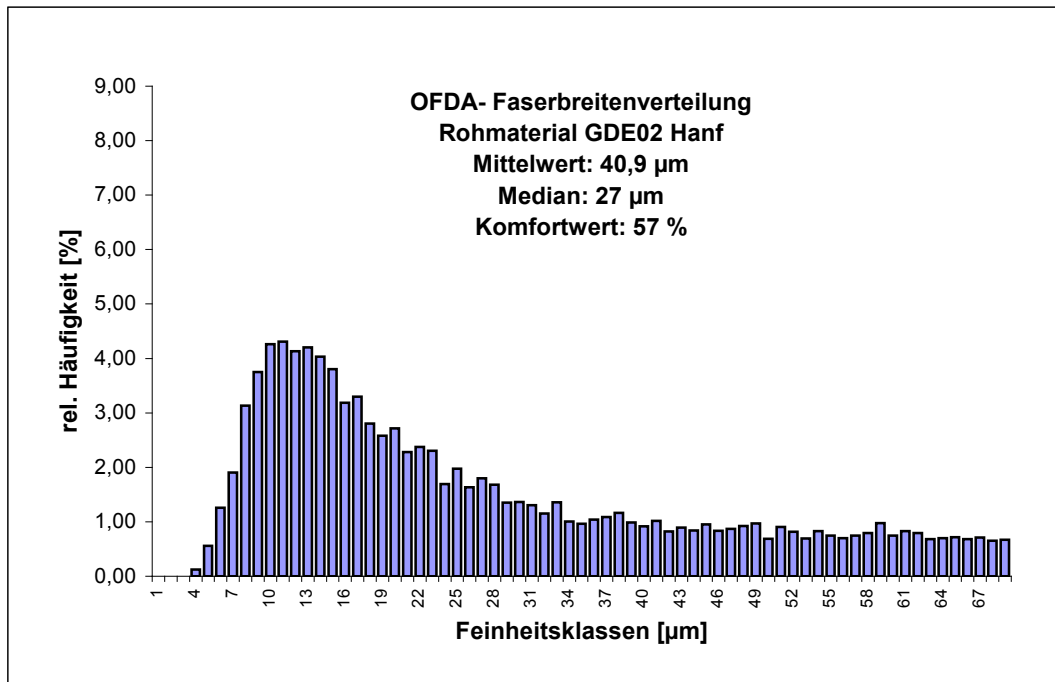


Abb. 35: Rohmaterial der Aufschlussversuche GDE02 Hanf der Sorte Fedora

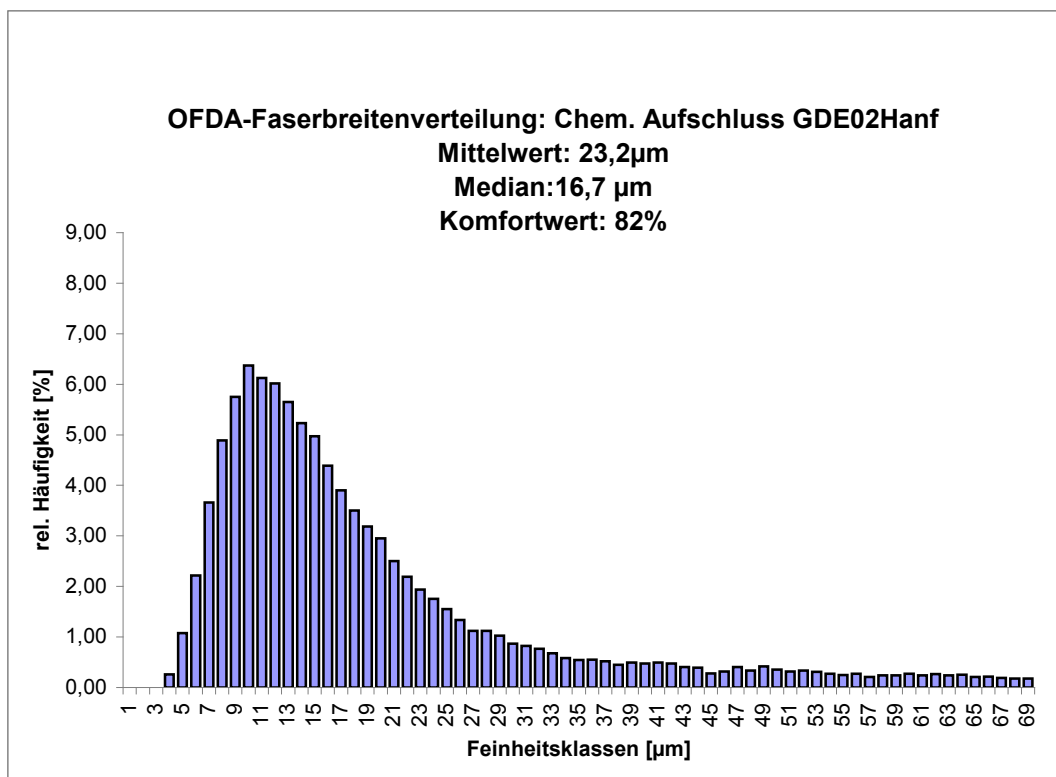


Abb. 36: Verteilungsmuster der Feinheitsklassen bei einer klassischen chemischen Natronlaugenbehandlung von GDE02-Faserhanf.

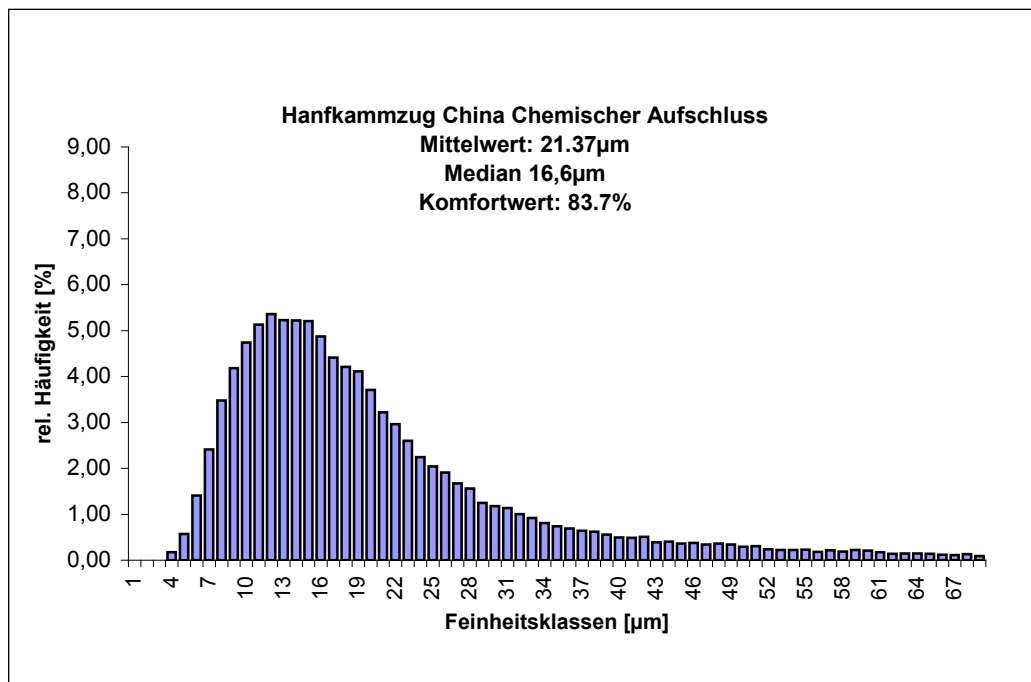


Abb. 37: Häufigkeit der Feinheitsklassen einer gerösteten und chemisch aufbereiteten Hanf-Aufschlussvariante eines Langfaserkammzuges (Handelsprobe aus China). Der Einfluss des Kämmvorganges auf die Verteilung ist deutlich zu erkennen.

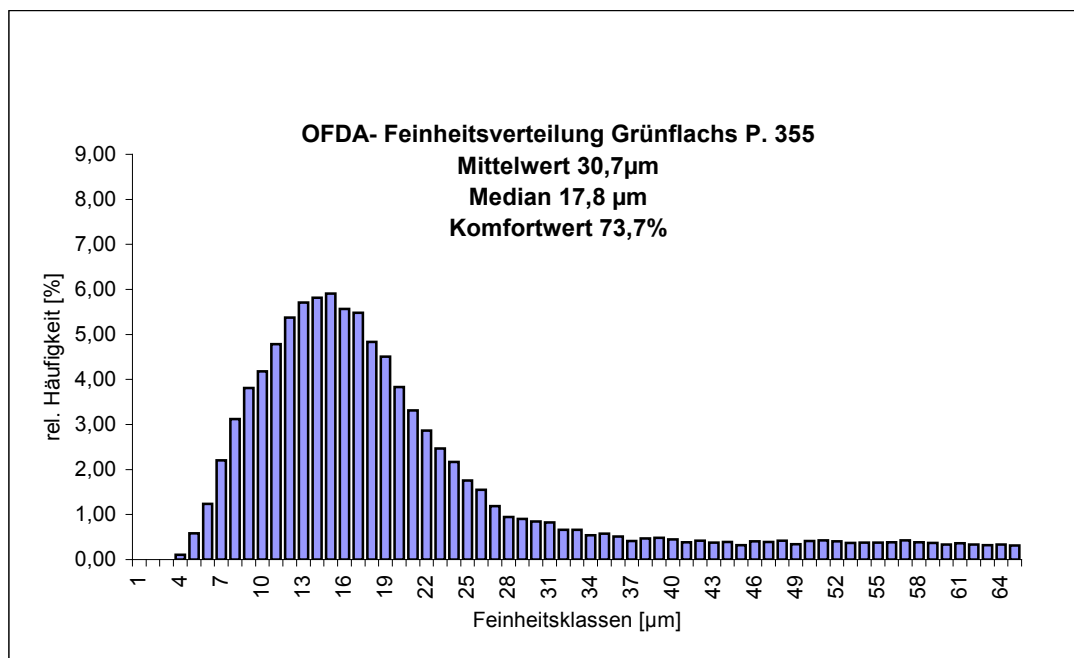


Abb. 38: Ausgangsmaterial der Flachsaufschlussversuche. Das Rohmaterial wies eine geringe Röstung und gelbliche Färbung auf.

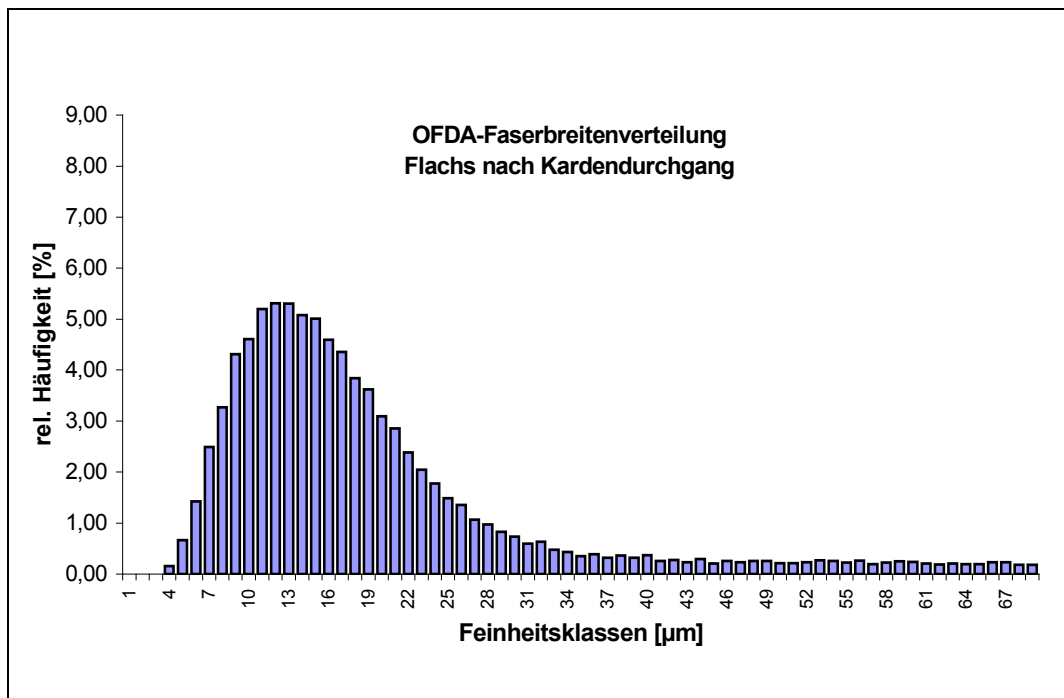


Abb. 39: Diagramm der Häufigkeit der Feinheitsklassen einer feldgerösteten und kardierten Flachsprobe.

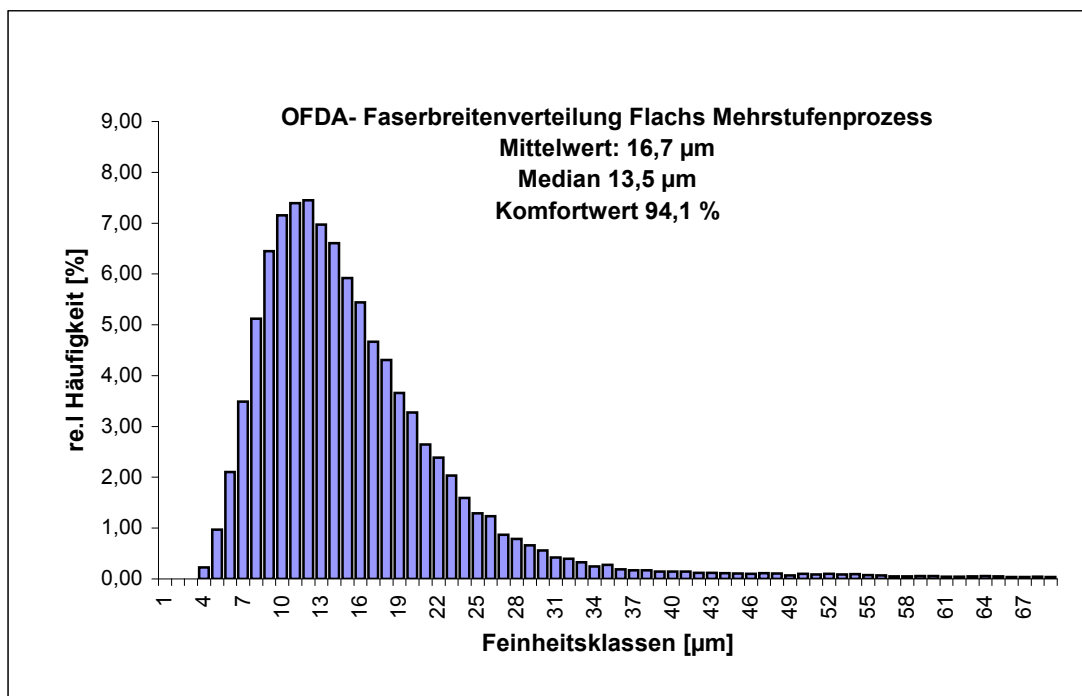


Abb. 40: Verteilung der Feinheitsklassen einer enzymatischen Faseraufbereitung von Flachsfasern in einem Mehrstufenprozess. Die Variante zeigt eine starke Vereinzelung der Fasern mit einem großen Kurzfasernanteil, der einen anschließenden Spinnprozess behinderte.

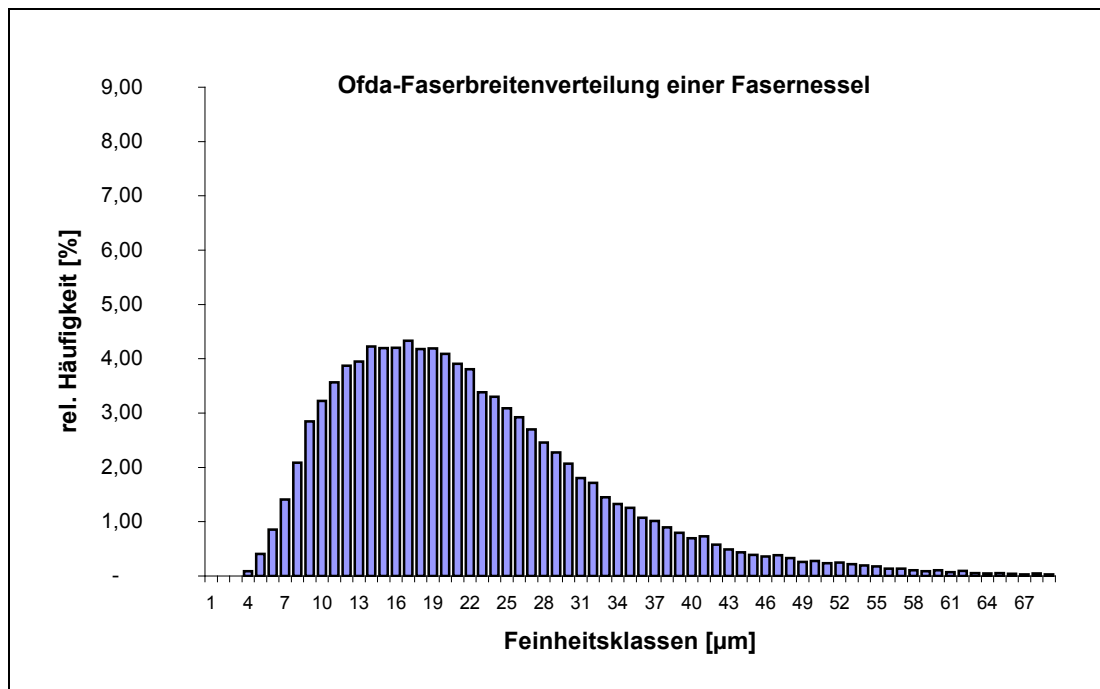


Abb. 41: Verteilungsmuster der Feinheitsklassen eines Soda-Aufschlusses von ungerösteten Fasernesseln (*Urtica dioica* L., Klon 13 der Uni Hamburg). Die Nessel zeigt ein flaches und breiteres Verteilungsmuster als die anderen heimischen Bastfaserpflanzen, die Elementarfasern der Nessel bilden nach BREDEMANN (1959) keine Faserbündel.

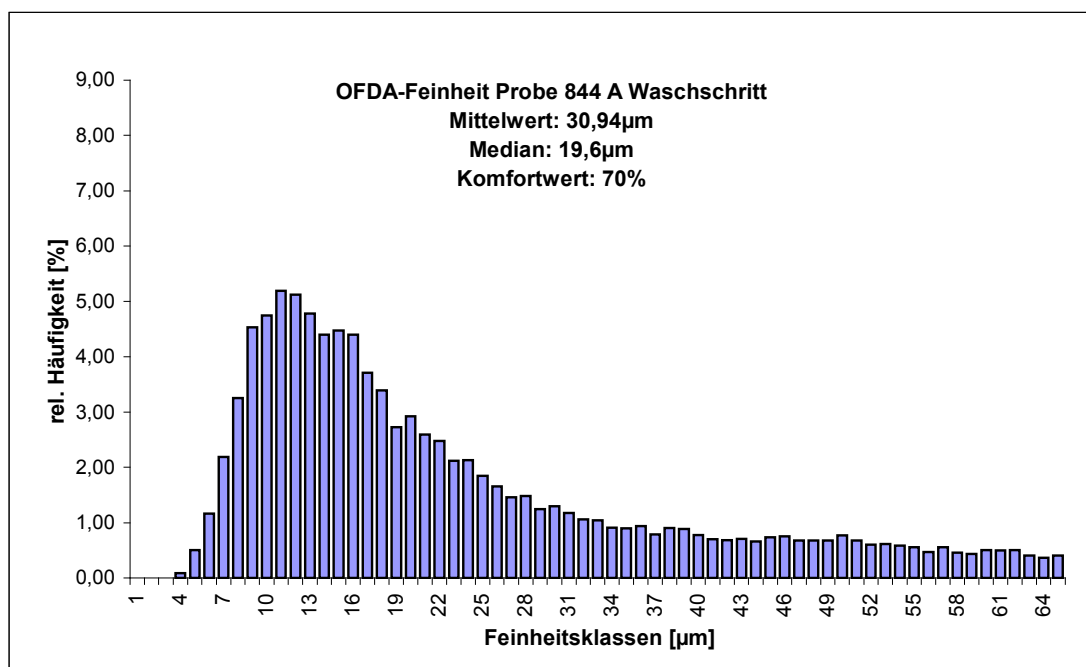


Abb. 42: OFDA-Faserbreitenverteilung nach dem Waschschrift als erster Prozessstufe in einer enzymatischen Hanf-Aufschlussvariante.

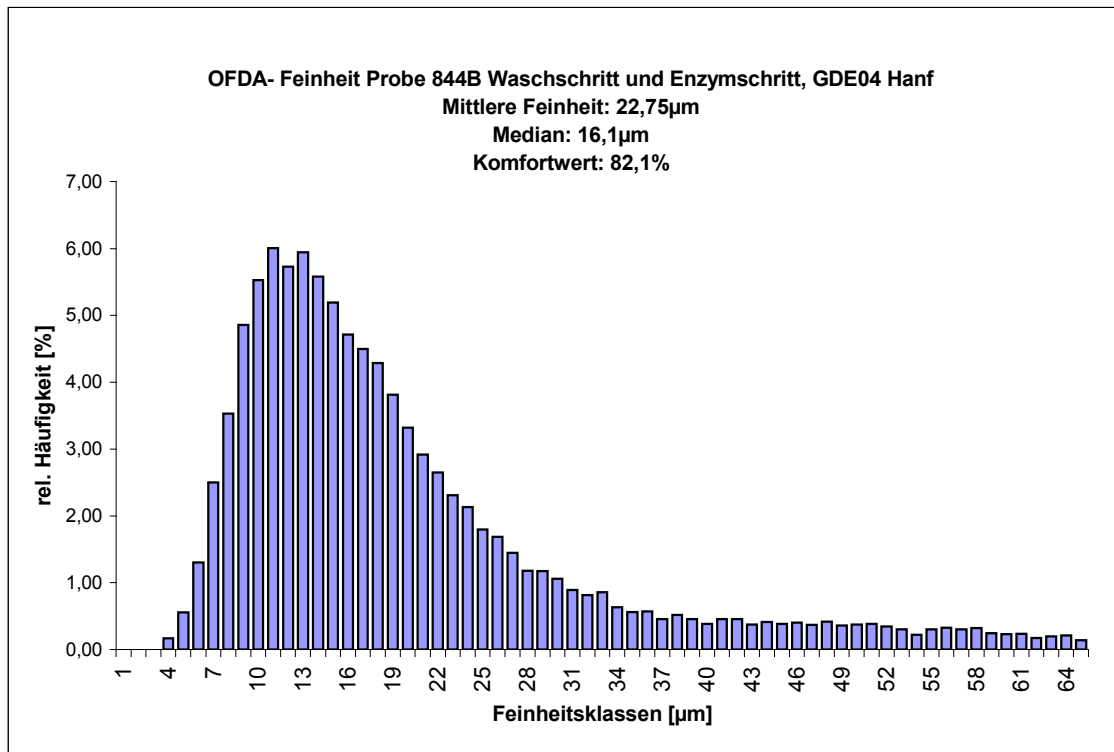


Abb. 43: OFDA-Faserbreitenverteilung nach der zweiten Prozessstufe in einer enzymatischen Aufbereitungsvariante.

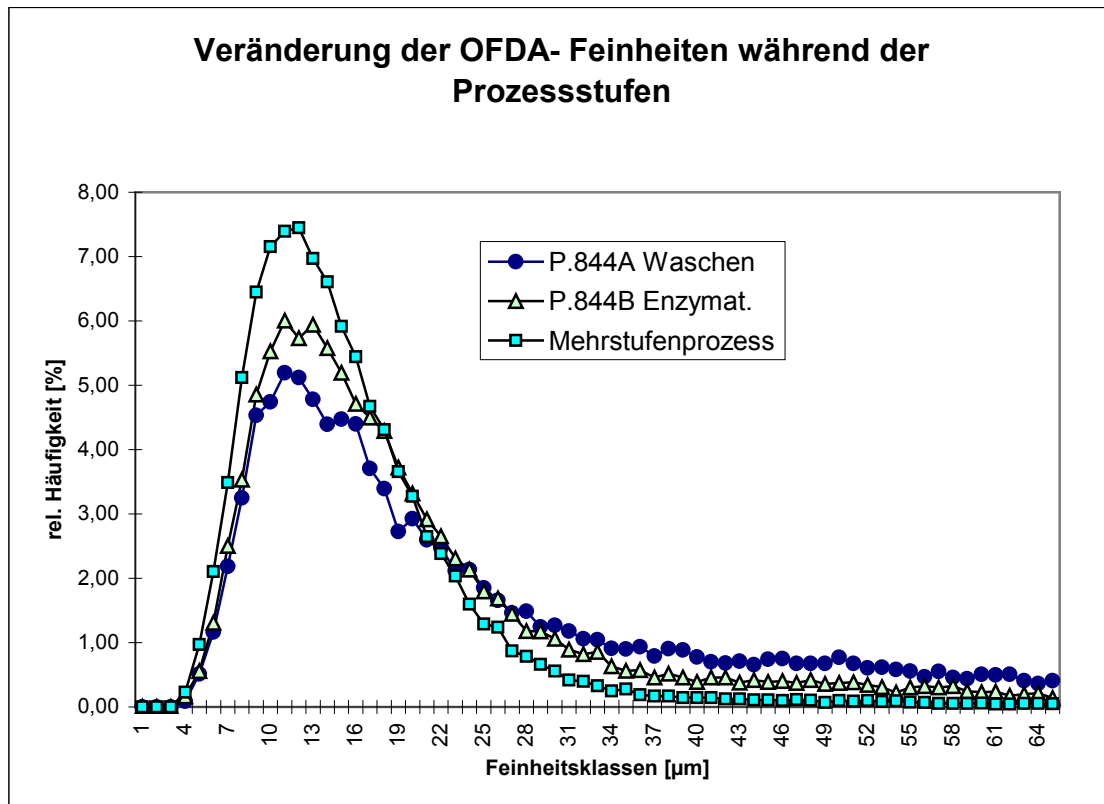


Abb. 44: Steiles Verteilungsmuster des Hanfrohmaterials GDE02 nach mehrfachen enzymatischen Behandlungs- und Waschschrten.

Die **Abb. 44** zeigt die Gegenüberstellung der Verteilung der Faserbreitenklassen in aufeinanderfolgenden Prozessschritten, um die Effekte der einzelnen Schritte zu verdeutlichen. Die Kurve des Endproduktes nach Mehrstufenprozess ist deutlich schlanker als die Zwischenstufen mit einem Kurvenmaximum der Verteilung bei 7,5 % relativer Häufigkeit und 13 µm mittlerer OFDA-Faserbreite.

Die Darstellung der Verteilungshäufigkeiten in den Säulendiagrammen charakterisiert die Gesamtverteilung allerdings nur unzureichend, die Unterschiede in den Rohstoffen und Faseraufschlussversuchen werden nicht ausreichend beschrieben.

Eine Darstellung der Verteilungsmuster der Faserbreitenverteilung als Boxplot-Diagramm bietet eine bessere Vergleichbarkeit und genauere Verteilungscharakterisierung der unterschiedlichen Aufbereitungsvarianten, die aussagekräftiger als die Angabe der mittleren Verteilungen im Säulendiagramm ist.

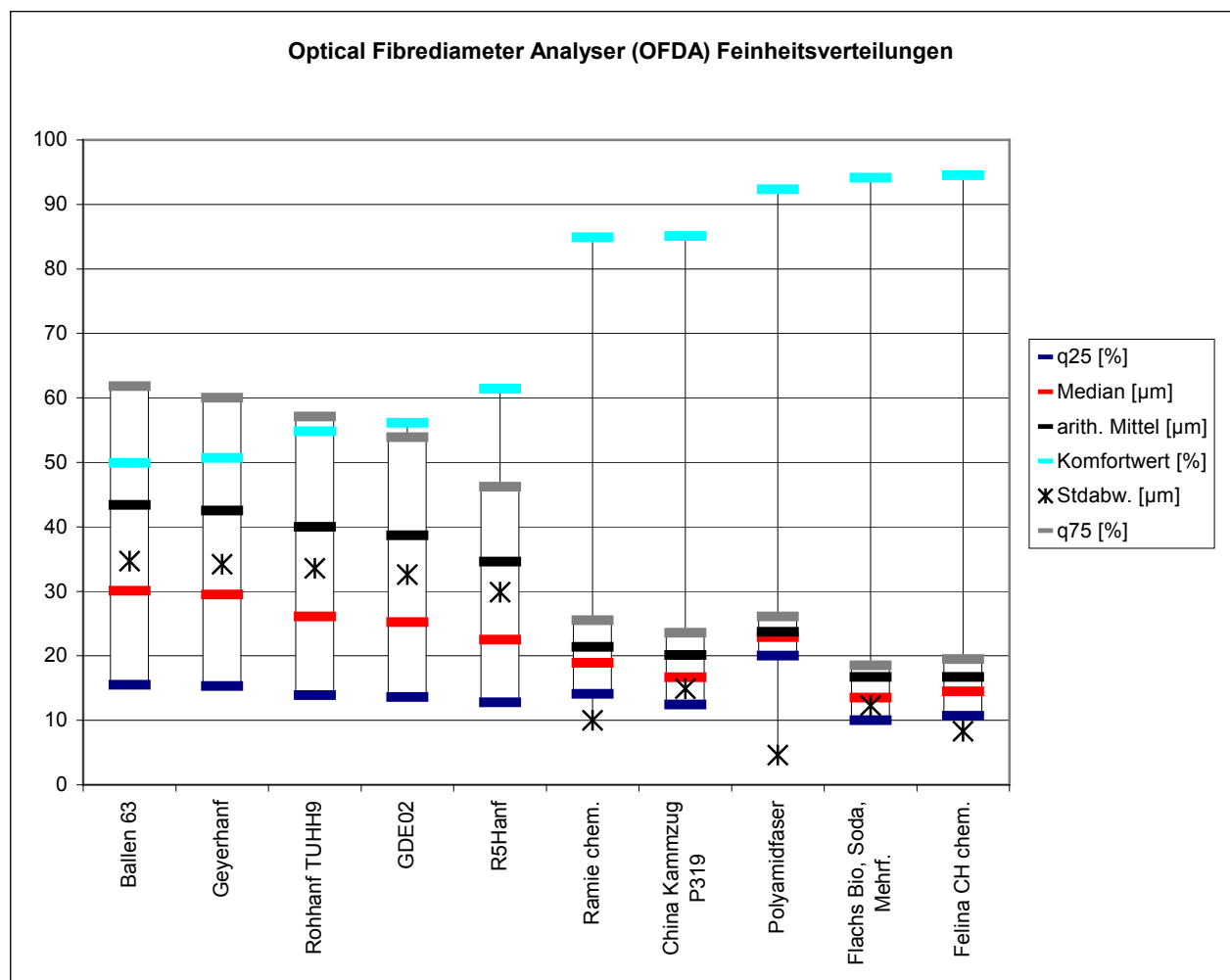


Abb. 45: OFDA-Faserbreitenverteilung verschiedener Ausgangsmaterialien und maximaler Auflösungsgrad mit Hilfe klassischer und enzymatischer Aufschlussmethoden.

Die **Abb. 45** und folgende stellen abgewandelte Boxplot-Diagramme dar. Der Komfortwert (prozentualer Anteil der Fasern mit einer OFDA-Faserbreite kleiner als 30 μm) als Maß für den Aufschlussgrad ersetzt den Maximalwert der Häufigkeit, der Minimalwert der Häufigkeit ist durch die 25% Quartile ersetzt. Als Beispiel einer hohen Homogenität einer Faserprobe ist in der **Abb. 45** als dritte Probe von rechts eine Polyamidfaserprobe eingefügt. Die erste Probe von rechts zeigt eine chemisch aufbereitete Hanffaserprobe, die durch mehrere mechanische Reinigungsschritte (Kardieren, Kämmen) im Bereich der Werte von Fachfasern liegt. Bei den Versuchen mit enzymatischen Behandlungsschritten wurden solche guten Auflösegrade nicht erreicht, mit einem feineren Rohstoff C4-Hanf konnten arithmetische Mittelwerte um 21 μm hergestellt werden (siehe **Abb. 46**).

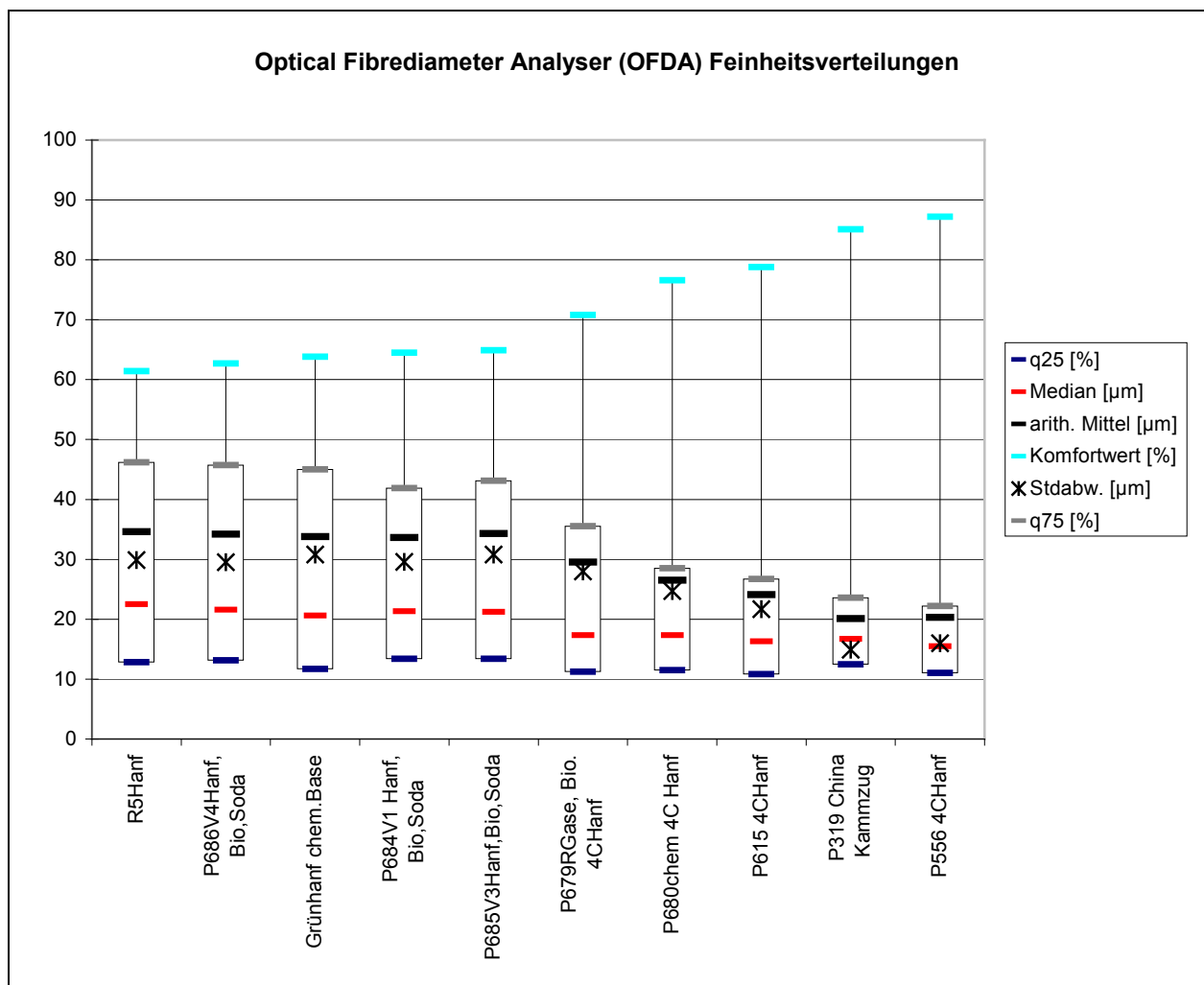


Abb. 46: Variationen verschiedener Rohstoffe und Aufschlussversuche. Die beiden Säulen rechts zeigen eine chemisch aufbereitete und gekämmte Hanfprobe und eine enzymatisch aufbereitete Faser aus sehr feinem Rohstoff C4-Hanf. Die Auflösung der Verteilungshäufigkeiten in die Verteilungsparameter 25-, 50-, 75- Quartilen (q25, q50, q75), arithmetisches Mittel und Komfortwert sowie die Standardabweichung ermöglicht eine Qualitätsbeurteilung der Faserbreitenverteilung anhand der Boxplot-Diagramme.

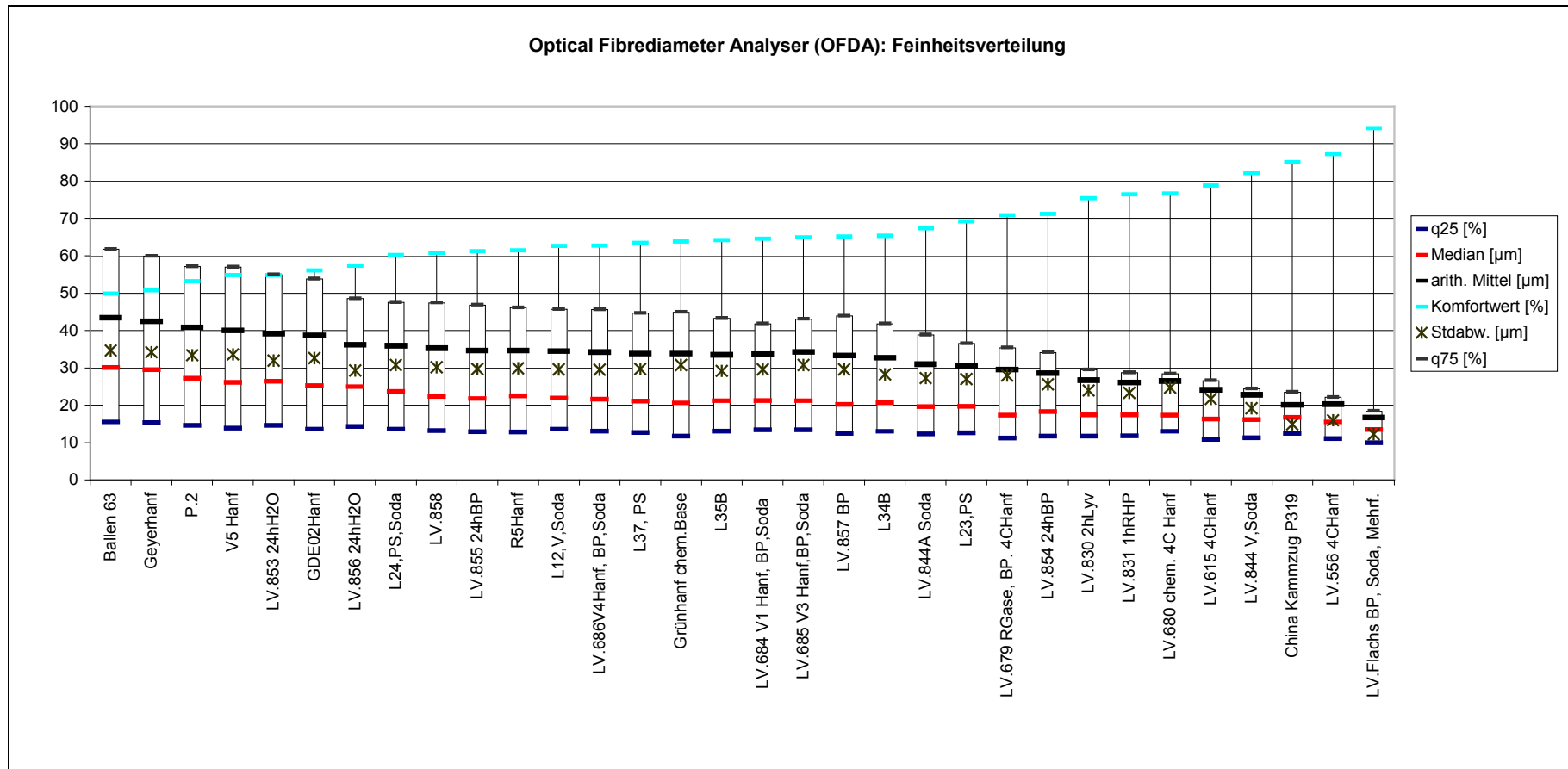


Abb. 47: Überblick von Aufschlussversuchen, die mit unterschiedlichen Rohmaterialien durchgeführt wurden. Die Versuche rechts im Diagramm zeigen ähnliche Verteilungen von Hanfversuchen (LV844) und chemisch aufgeschlossenen Varianten. Die Feinheiten der besten Flachsversuche werden nicht erreicht (LV Flachs-Diagramm rechts).

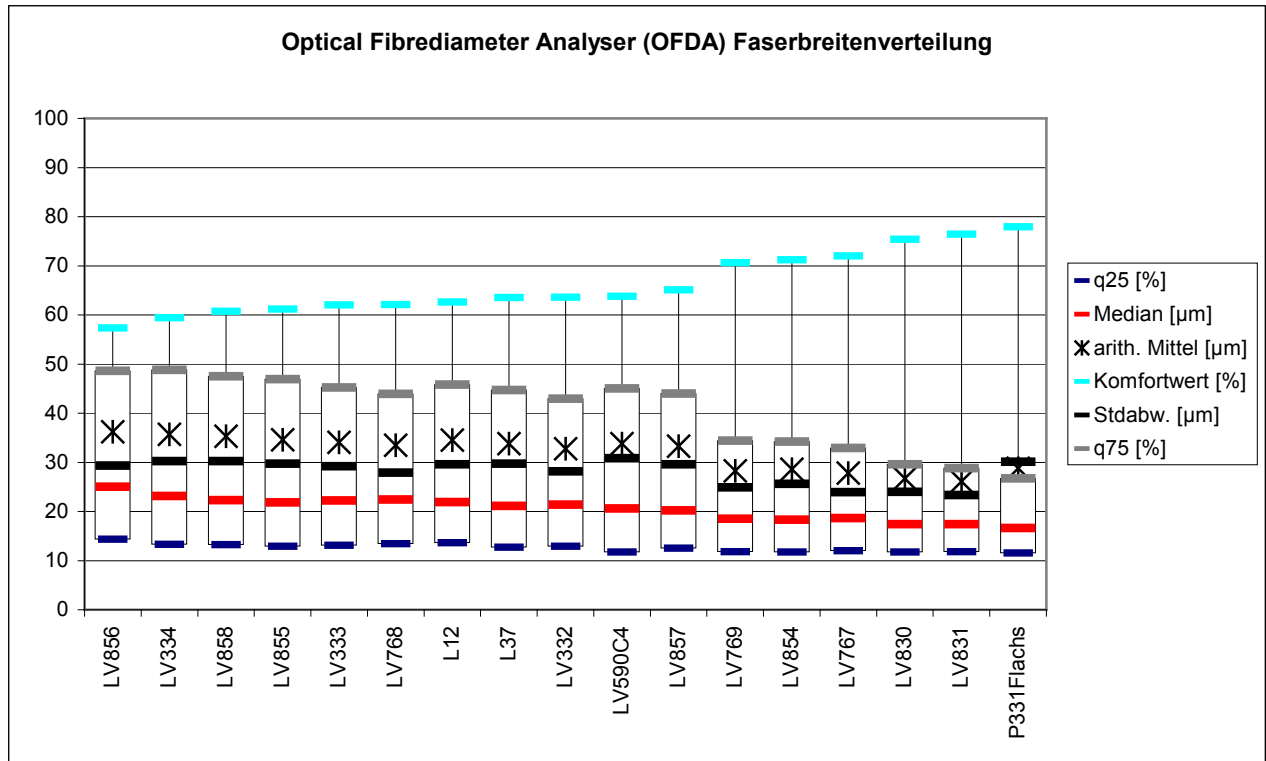


Abb. 48: Faserbreitenverteilung von enzymatischen Labor- und Laborfärbeanlagenversuche. Der Flachsversuch mit der Industriewaschmaschine (P331) zeigt ebenfalls eine gute Faserbreitenverteilung. Die Werte der Versuche im Becherglasmaßstab werden nicht erreicht.

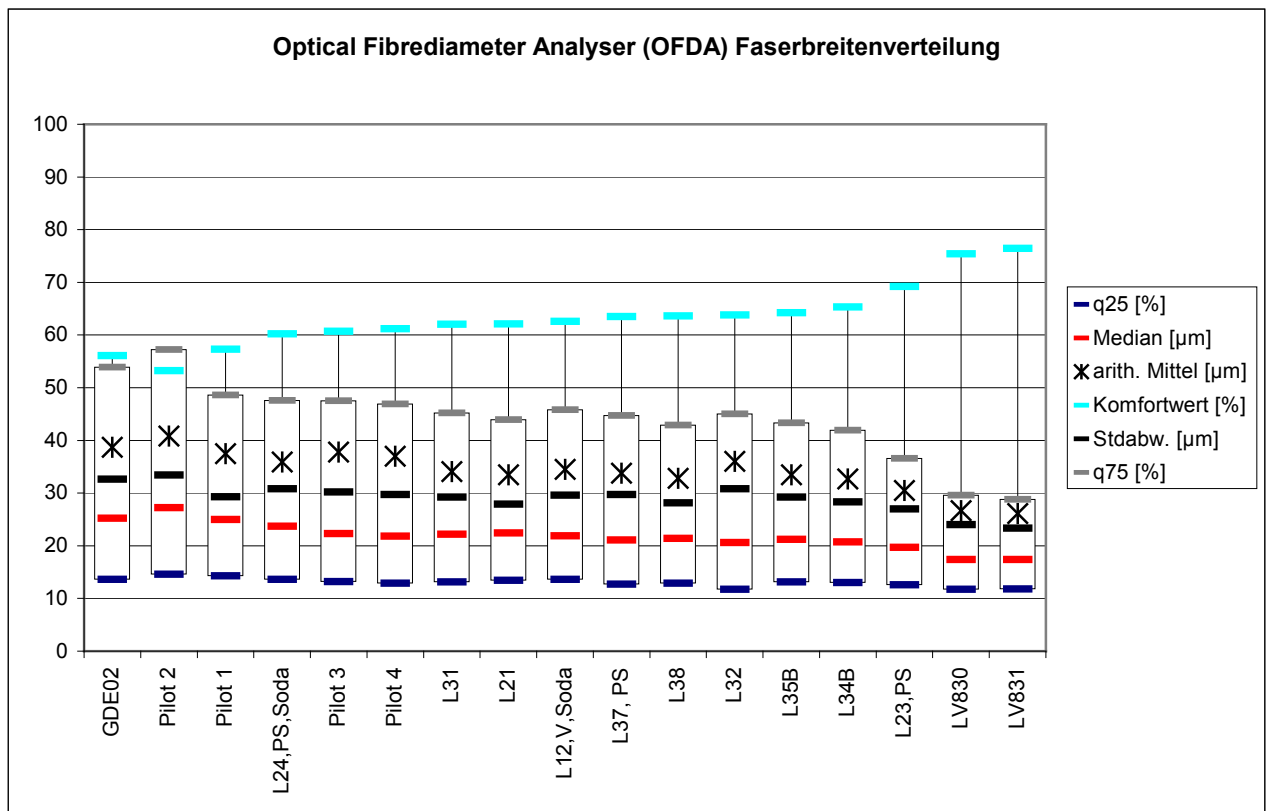


Abb. 49: Faserbreitenverteilungen der Pilotanlagen- und der Laborfärbeanlagenversuche. Deutlich feinere Verteilungen zeigten die Laborversuche LV830 und LV831 im Becherglasmaßstab. Die 1. Säule links zeigt die Werte für das Rohmaterial GDE02.

Tab. 9: Gegenüberstellung der Messdaten von mittlerer Feinheit der Faserrohstoffe und der Aufschlussergebnisse von Laborfärbe- und Pilotanlagenversuchen. Für die Mengenversuche wurden die Enzymprodukte Bioprep 3000L (BioP) und Pectinex Smash (PEXS) eingesetzt.

	Bezeichnung Versuch	Material	Behandlung	mittlere Feinheit OFDA[μm]
Rohmaterial	BII52-Hanf	C4 Hanf	ohne	42,8 μm
	BII63-Hanf	Ballen 63	ohne	43,4 μm
	Geyerhanf	Geyer	ohne	42,5 μm
	GDE02Hanf	Hanf GDE02	ohne	40,9-44,0 μm^*
Laborfärbe- Anlage	L23-IAB	Hanf GDE02	Soda, PEXS, Tensid	30,5 μm
	L24-IAB	Hanf GDE02	Tenside/PEXS	35,9 μm
	L29-IAB	Hanf GDE02	Soda, BioPr	38,7 μm
	L37-IAB	Hanf GDE02	H₂O, Soda, PEXS	33,9 μm
	L38-IAB	Hanf GDE02	NaOH 5%, 2*Spülen	36,0 μm
Pilotanlage	P1	Hanf GDE02	Soda, BioPr	37,5 μm
	P2	Hanf GDE02	Soda	40,8 μm
	P3	Hanf GDE02	Soda, BioPr	37,8 μm
	P4	Hanf GDE02	Soda, PEXS	37,0 μm

Die Ergebnisse der Laborfärbeanlage zeigen eine Verbesserung der Feinheiten bezüglich des Ausgangsmaterials (Hanf GDE02) um max. 14 μm . Mögliche Probleme in der Prozessführung der Pilotanlage zeigen sich in diesen Ergebnissen an den Werten für die Sodabehandlung (40,9 μm bzw. 44,0 μm auf 40,8 μm), die keine deutliche Verfeinerung gegenüber dem Ausgangsmaterial erbrachte (* für das Material GDE 02 zeigten die Werte für die Feinheitmessungen des Ausgangsmaterials bei mehreren Prüfdurchgängen mit 40,9 μm bis 44,0 μm eine große Heterogenität der Charge).

5.9 Ergebnisse der Untersuchungen zur Faserfestigkeit

Wie die **Tab. 10** zur Faserfestigkeit als Faserkollektivprüfung im Zugversuch mit einem Stelometer zeigt, ergaben die Untersuchungen gewichtsbezogene Faserfestigkeiten der unterschiedlichen Ausgangsmaterialien von ca. 32 bis 43 cN/tex.

Tab. 10: Stelometerfestigkeiten der verschiedenen Faserhanf-Rohstoffe.

Hanf GDE 02 (Mittlerer Röstgrad)	40,1 ± 2,5 cN/tex-
Geyerhanf (Mittlerer Röstgard)	41,3 ± 1,8 cN/tex
4C-Hanf (Hoher Röstgrad)	32,4 ± 3,4 cN/tex
Hanf Ballen 63 (Mittlerer Röstgrad)	43,3 ± 1,7 cN/tex
Hanf Ballen 52: (Hoher Röstgrad)	34,5 ± 2,6 cN/tex

Die Messwerte der verschiedenen Hanfrohmateriale zeigen große Unterschiede bezüglich der Faserbündelfestigkeiten. Für eine Nutzung der Fasern nach weiteren Aufbereitungsschritten muss eine definierte Faserfestigkeit erhalten bleiben, die eine Mindestqualität für textile oder technische Anwendungen darstellt.

Bei den mit unterschiedlichen Verfahrensweisen behandelten Fasern wurde eine starke Verringerung der Faserbündelfestigkeit festgestellt. Schon eine Behandlung mit Heißwasser/Warmwasser führte zu einer Verringerung der Festigkeiten und zur Faserbündelverfeinerung und damit zu einer geringen Faserschädigung. Weitere Faserschädigungen treten im Prozess der chemischen Bleiche bzw. der chemischen Faseraufbereitung auf. Bei den eingesetzten anionischen und nichtionischen Tensiden konnte ebenfalls ein Rückgang der Faserfestigkeit beobachtet werden (geringe Stelometerfestigkeit der Laborversuche LV620-631 und LV659 in **Abb. 51**).

Die Annahme einer stärkeren Faserschädigung durch die Cellulaseaktivität der kommerziellen Enzymgemische des sauren Wirkungsbereiches (u. a. Citrozym, Pectinex, Novoshape, Lyvelin und Rohapect) stellte eine geringere Einflussgröße dar, als zunächst vermutet (Siehe **Abb. 51**).

Eine Schädigung der Fasern konnte bei den Pectinlyase-Produkten des basischen Wirkungsbereiches nicht nachgewiesen werden.

Für die weitere Optimierung des Verfahrens wurden die Produkte Baylase/Bioprep und Pectinex Smash ausgewählt, die von den Firmen Novozymes und Bayer in Großbinden zur Verfügung gestellt wurden.

Am Anfang des BMBF-Projektes „Neues nachhaltiges Produktionsverfahren zur Herstellung innovativer Materialien für technische Anwendungen und Textilien mittels biotechnologischer Modifikation von Naturfasern“ (BMBF 2004) wurde ein Zielfenster entwickelt, bei dem eine Relation von mittlerer OFDA-Feinheit mit einer Mindestfestigkeit (gemessen als Stelometerfestigkeit) festgelegt ist. Dieses Zielfenster ist in der **Abb. 50** mit den Grenzen 30 cN/tex und 25 μm mittlere Feinheit determiniert. Die grau hinterlegten Beispiele der Stelometerprüfung aus der **Tab. 11** erreichen sogar eine mittlere Festigkeit um 35 cN/tex bei einer OFDA-Feinheit von weniger als 25 μm und liegen in diesem Zielfenster und weisen eine für die meisten Anwendungen ausreichende Festigkeit auf. Diese guten Ergebnisse konnten nicht mit dem relativ gering gerösteten Material Hanf GDE02 erreicht werden.

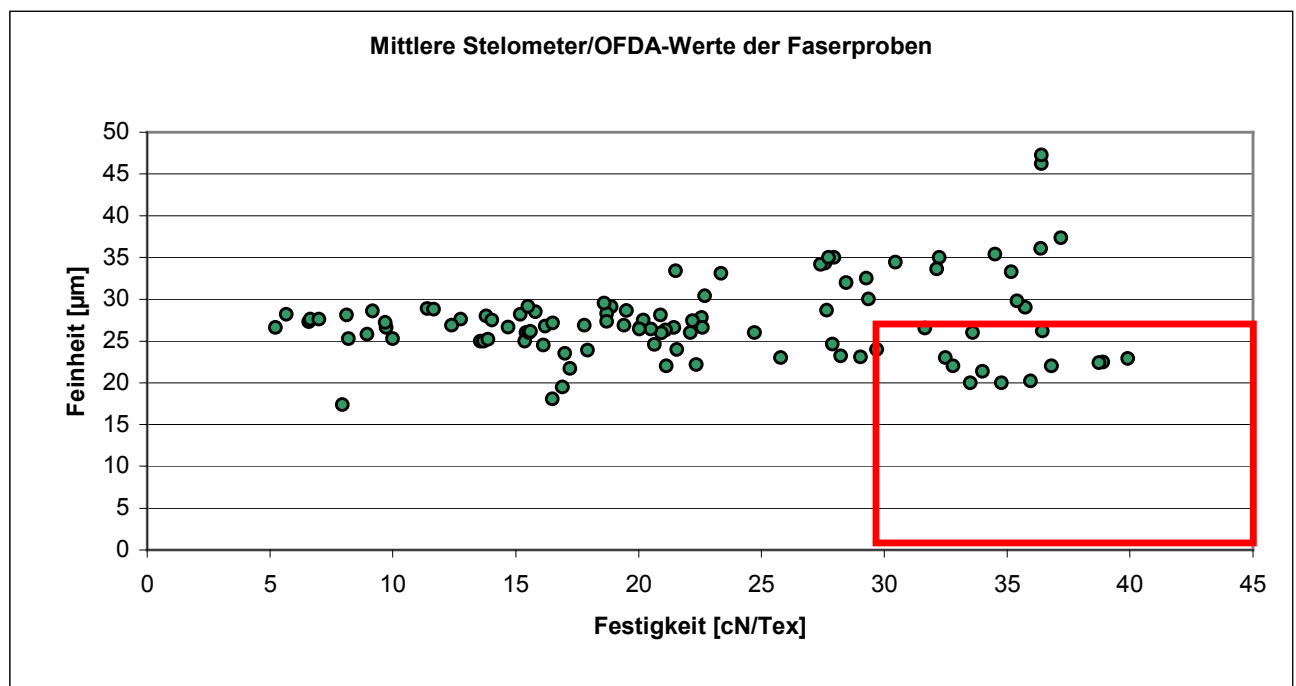


Abb. 50: Gegenüberstellung der Faserkennwerte Festigkeit und Faserbreite einer Auswahl der Aufschlussversuchen. Das Zielfenster (Rot abgegrenzter Bereich) zeigt die Ergebnisse, deren Werte für Mittlere OFDA-Faserbreite und Stelometer-Festigkeit als ausreichend definiert wurden.

Tab. 11: Auswahl von Aufschlussversuchen mit den Messwerten für die mittlere Stelometerfestigkeit und OFDA-Feinheit. Die besten Ergebnisse sind grau hinterlegt.

Bezeichnung	Stelometer [cN/tex]	OFDA-Feinheit [µm]
LV554	33,50	20,00
LV555	32,80	22,00
LV556	34,77	20,00
LV558	33,60	26,00
LV590	23,35	33,10
LV513	22,34	22,20
LV518	20,65	24,60
LV519	17,00	23,50
LV523	25,79	23,00
LV525	29,03	23,10
LV533	38,74	22,40
LV534	35,96	20,20
LV535	39,91	22,90
LV536	36,80	22,00
LV601	18,89	29,11
LV602	21,10	26,29
LV603	22,57	27,80
LV604	20,07	26,60
LV605	20,93	25,97
LV607	22,11	26,02
LV608	36,44	26,20
LV610	19,40	26,89
LV611	18,70	28,28
LV612	20,20	27,51
LV613	22,20	27,45
LV614	18,70	27,36
LV616	15,50	29,15
LV620	16,20	26,77
LV621	18,60	29,53
LV623	15,60	26,14
LV628	20,50	26,42
LV630	20,90	28,11
LV631	22,70	30,41
LV632	19,50	28,63
LV637	20,03	26,43
LV644	22,59	26,63
LV647	16,49	18,06
LV651	16,90	19,46
LV653	17,21	21,71
LV659	16,50	27,19
LV675	37,19	37,37
LV676	35,16	33,29
LV677	30,45	34,43
LV678	36,37	36,07
LV679	35,40	29,78
LV680	31,66	26,51

Fortsetzung Tab. 10:

Bezeichnung	Stelometer [cN/tex]	OFDA-Feinheit [µm]
LV681	27,89	24,62
LV682	28,23	23,23
LV683	27,66	28,69
LV684	32,13	33,60
LV685	27,59	34,30
LV686	27,41	34,20
LV687	27,73	35,00
LV787 a	26,33	28,50
LV787 b	23,95	23,80
LV787c	25,57	26,50
LV788 a	27,45	30,10
LV830	29,53	26,71
LV831	30,59	26,17
LV844	27,40	22,80
LV844a	27,40	31,00
L12 IAB	31,10	34,10
L21	29,64	37,50
L22	26,36	32,10
L23IAB	29,88	30,50
L37IAB	30,70	32,00
L49IAB	27,70	26,50

In der folgenden **Abb. 51** werden die Ergebnisse von mittleren OFDA-Feinheiten und Stelometer-Festigkeiten für eine Auswahl von Versuchen in einem Diagramm kombiniert dargestellt. Es finden sich eine Reihe von Ergebnissen im definierten Zielfenster von OFDA-Feinheiten kleiner 25 µm und einer gleichzeitigen Stelometerfestigkeiten größer 30 cN/tex. Die Versuche im linken Diagrammbereich weisen gute Feinheiten bei ausreichender Festigkeit auf, die Laboranlagenversuche im rechten Abschnitt zeigen gute Festigkeiten ohne dass ausreichende Feinheiten erreicht werden. Die Versuche, die eine OFDA-Feinheit von unter 25 µm erreicht haben, wurden allerdings mit stark geröstetem Rohmaterial C4-Hanf erreicht, nicht mit dem weniger geröstetem GDE02-Material der Mengenversuche. Die Gegenüberstellung der Laboranlagenversuche von NaOH-Aufschluss (L-38) und Soda/Enzym-Aufschluss (L-37) in **Abb. 48** zeigt die Schwierigkeiten im Einsatz der Laborfärbeanlage mit einer Fixierung der Fasern in der Kanne (Spulenförmiger Träger), da in den Laborversuchen die NaOH-Aufschlüsse in gleicher Verfahrensweise bessere Ergebnisse für Festigkeit und Feinheit zeigten (i.e. LV735). Die besten OFDA-Feinheitswerte bei den Versuchen der Laborfärbeanlage ergaben die Versuch L-23 und L-49 mit dem Rohstoff GDE02.

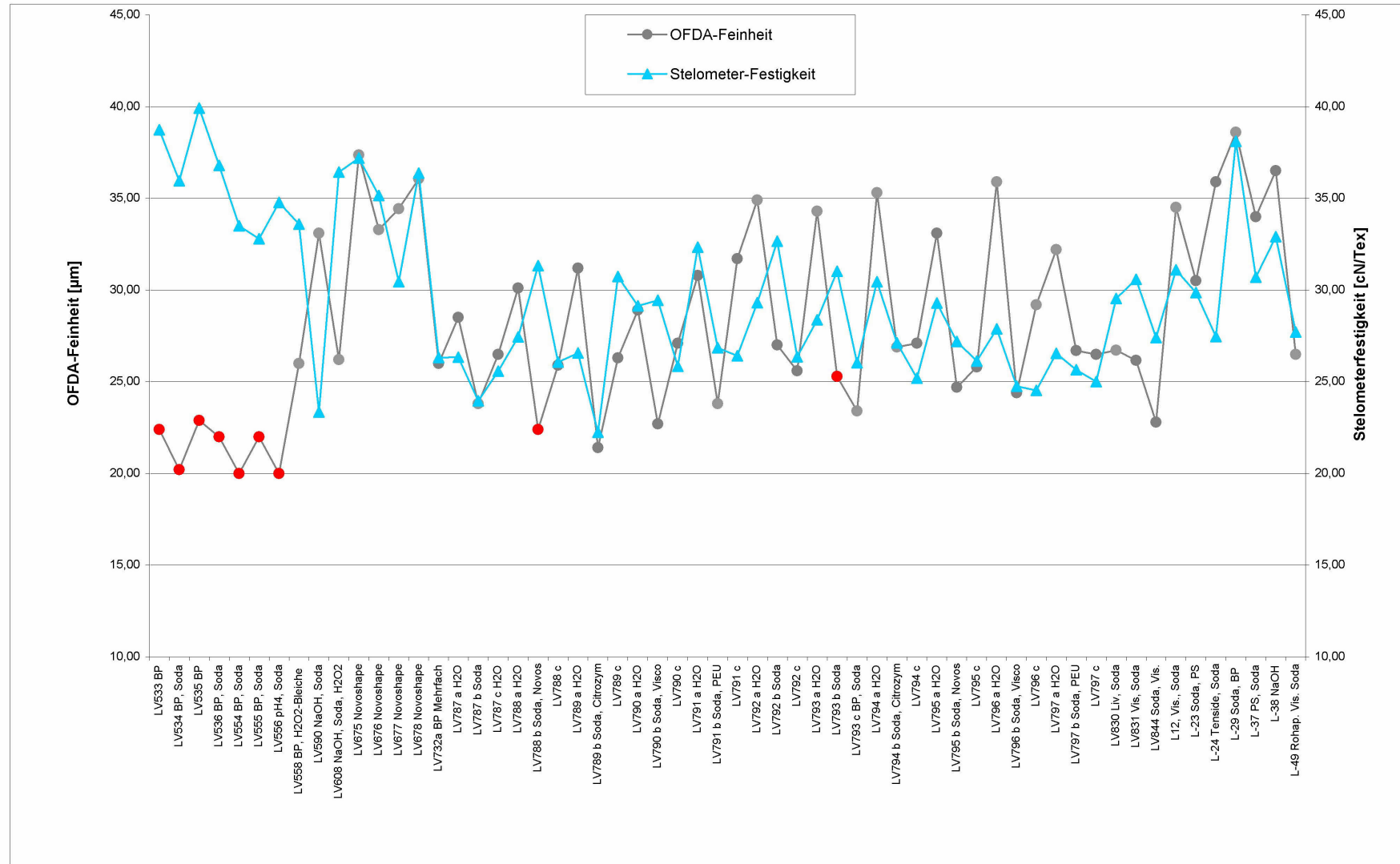


Abb. 51: Ergebnisse für die Mittelwerte OFDA-Feinheit und Stelometer-Festigkeit ausgewählter Versuche. Die roten Kreise markieren mittlere OFDA-Feinheiten im gesuchten Zielfenster Faserbreite < 25 μm bei einer Anforderung einer Stelometer-Festigkeiten größer 30 cN/tex.

5.10 Faserkollektiv-, Faserbündel- und Einzelfaserfestigkeit

In den Faserbehandlungsversuchen kommt es durch alle angewendeten Aufschlussverfahren zu einer Verringerung der Festigkeit des Ausgangsmaterials, auch eine Behandlung mit Wasser führt bereits zu einer gewissen Verfeinerung und damit verbunden zu einer Verminderung der feinheitbezogenen Festigkeit. Die Faservereinzelnung der unterschiedlichen Aufschlussmethoden hat Einfluss auf die Festigkeit, aber auch ein anschließender Trocknungsprozess.

Beim Flachs wurden durch Wärmebehandlung von über 180° C Faserschädigungen beobachtet (LAMPKE 2001). Außerdem erfolgt schon durch eine Trocknung bei Temperaturen um 120° C eine Verringerung der Cuticulawachse, welches zu einer Veränderung der Festigkeitswerte und der organoleptischen Eigenschaften der Faserbündel führt (persönl. Mitteilung HEGER, Fa. Holsteinflachs 2002).

Auch im Zusammenhang mit der Herstellung von naturfaserverstärkten Kunststoffen kommt es zu starken Erhitzungen im Verarbeitungsprozess. In den Extrudern, Presswerkzeugen und Spritzmaschinen wird das Harz-Faser-Gemisch kurzzeitig über 200°C erhitzt, um mit den thermoplastischen Kunststoffen technische Werkstücke herzustellen. Dieser Prozess schädigt die Faser, wenn die Temperatur nicht mit Hilfe von niedrigschmelzenden Harzen verringert werden kann. Versuche mit höheren Temperaturen haben gezeigt, dass eine Funktionserfüllung trotz Hitzeschädigung im Harz-Faser-Verbund gewährleistet werden kann (SCHÄFER 2010). Die Anforderungen an eine textile Faser beinhaltet die notwendige Verspinnbarkeit der Faser, die durch Länge, Dehnung, Feinheit, Festigkeit und die Oberflächenbeschaffenheit bestimmt wird. Diese Eigenschaften können durch falsches Trocknungsmanagement negativ beeinflusst werden.

DRIELING (2000) gibt eine Reihe weiterer Störgrößen an, die bei der Beurteilung der Faserbündelprüfung zur Festigkeit zu berücksichtigen sind:

- Die Lage und Funktion der Bastfasern im Stiel der Pflanze hat einen Einfluss auf die Form, die Anzahl der Elementarfasern im Faserbündel und die Dimension. Dadurch bedingte Inhomogenitäten erschweren eine repräsentative Probennahme.
- Bei der Auswahl der Proben sind unterschiedlich lange Bastfaserbündel zu berücksichtigen, damit auch bereits vereinzelte Elementarfasern gemessen werden.
- Die Probenvorbereitung zur Messung kann durch Einkürzen oder Verfeinern die Ergebnisse beeinflussen.

In den Versuchsreihen der enzymatischen Faserbehandlung konnten Festigkeiten um 35 cN/tex bei den aufbereiteten Hanffasern erreicht werden. Die chemischen Aufbereitungsverfahren der Bastfaserpflanzen führen zu Faserfestigkeitsverlusten. Die Versuche der Aufbereitung von Grünhanf mit 2% NaOH und Sodawäsche führten zu einer geringen Verfeinerung von 42,5 µm auf 33,8 µm, mit anschließendem Bleichschritt auf 26,2 µm bei Festigkeitswerten um 36,4 cN/tex.

Bereits mehrstündiges Quellen und Auslaugen mit Wasser sorgt für eine Verringerung der Faserfestigkeit durch Wasseraufnahme in die amorphen und kristallinen Bereiche der Cellulose (REUSSMANN 2002). Der Einsatz von kommerziellen Enzymgemischen mit hohen Cellulaseaktivitäten führt zu Festigkeitsverlusten, bei ungeeigneter Dosierung der Enzyme bis zur Zerstörung der Cellulosefaser (u.a. DREYER et al. 2002). Eine geringe Einwirkungszeit bzw. Dosierung konnte in den vorgestellten Versuchen die Faserschädigung minimieren. Faserschädigungen erfolgten außerdem auch durch die verschiedenen Bleichprozesse wie Peroxidbleiche, Magnesiumsulfat- und anderer chemischer Bleichvorgänge (LV-621, LV-628, LV-630, LV-631, LV-647, LV-653 in **Tab. 11**), sowie durch den Einsatz von Tensiden (u.a. LV-644, LV658, L-24 in **Tab. 11**). Bei der Behandlung der Rohfasern mit Heißwasser (LV-787a), Soda, Enzymen und Bakterienkulturen traten Verringerungen der Faserfestigkeit auf (siehe VALADARES et al. 2004, DREYER et al. 2002). Eine Überdosierung bzw. größere Faserschädigung der Hanffasern durch lange Einwirkungszeiten der Lyaseprodukte Bioprep 3000L und Baylase EVO konnte bei 24 Stunden- und mehrfachen Aufschlussversuchen nicht aufgezeigt werden.

Die Festigkeiten der behandelten Fasern zeigten eine deutliche Verringerung gegenüber dem Rohmaterial bei gleichzeitig verbesserter Feinheit. Werte von ca. 25 cN/tex bis 32,7 cN/tex konnten für das bearbeitete Rohmaterial Rösthanf GDE02 erreicht werden, für das Material Gayerhanf waren Werte bis zu 36,9 cN/tex zu erzielen.

Die Untersuchungen bezüglich der Faserbündelfestigkeit zeigten bereits in den unterschiedlichen Rohstoffen eine größere Variabilität, die es für eine technische Anwendung und nachgeordnete Prozesse zu berücksichtigen gilt. Die Methode der Einzelfaserprüfung wird bei der Ermittlung von Rohstoffdaten in der Prozesskette im kommerziellen Maßstab vermutlich aufgrund des hohen Zeitaufwandes keine Rolle spielen. Die Prüfung der Faserbündelfestigkeit mit Hilfe eines Stelometers wurde als Prüfmethode auch für Bastfaserpflanzen herangezogen. Eine Funktion der OFDA-Feinheitswerte und der Faserbündelfestigkeitswerte wurde zur Ermittlung eines Zielfensters angewendet, um die Versuchsreihen zu bewerten und die möglichen weiteren Prozesse und Verarbeitungslinien auswählen zu können.

6 Diskussion

6.1 Pektische Polysaccharide der Bastfaserpflanzen

Literaturangaben zur Zusammensetzung der pektischen Substanzen von Faserhanf finden sich bei GARCIA-JALDON & VIGNON (1996), die Autoren untersuchten verschiedene Auszugsfraktionen einer gerösteten Faserhanfvariante. Zu ungeröstetem Hanffasermaterial machten sie in dieser Veröffentlichung keine Angaben. Einen Hinweis auf den möglichen Kohlenhydratpolymerabbau während eines Feldröstevorganges findet sich dort nicht. Die gaschromatographischen Untersuchungen der Faserhanfproben am Biozentrum Klein Flottbek der Universität Hamburg und am Braunschweiger Institut für Lebensmitteluntersuchungen sollten Hinweise für den Polymerabbau während des Röstevorganges geben. Angaben zur Kohlenhydratzusammensetzung von ungeröstetem Faserhanf finden in den Untersuchungen von KELLER et al. (2001). In dieser Arbeit wurden verschiedene Reifegrade bzw. Altersstufen von ungeröstetem Faserhanf (*Cannabis sativa* L. der diözischen Sorte Kompolti) untersucht. Es konnte ein sinkender Gehalt an Uronsäuren während der Wachstumsphasen nachgewiesen werden. Während männliche und weibliche Pflanzen signifikant unterschiedliche Uronsäuregehalte zeigen, nimmt der Uronsäuregehalt insgesamt von Anfang Juli zu Mitte Oktober des Jahres ab, er sank dabei im Mittel von 6,5 % auf ca. 4 %.

KELLER et al. (2001) haben bei ihrer Arbeit die Stängelabschnitte getrennt untersucht und unterschiedliche Uronsäuregehalte für oberen, mittleren und unteren Stängelabschnitt gefunden. Weitere Analysen betrafen die Hemicellulose der Zellwand, es fanden sich Xylan, Glucomannan, Glucuronomannan und Xyloglucan. Das Xyloglucan findet sich hauptsächlich in der Primärwand.

Die Pentosen nehmen während der Entwicklung im Mittel von 6,5 % auf 4,5 % ab, wobei der Gehalt von Neutralzuckern und Uronsäuren während des gesamten Entwicklungsprozesses im oberen Drittel der Pflanze wesentlich höher als in den unteren Zweidritteln des Stängels ist. Der Cellulosegehalt der Faserzellen nimmt dagegen langsam vom 195 Tag bis 270 Tag von 1,5 % auf 2,5 % zu.

Weitere Untersuchungen zum Zellwandaufbau von Grünhanf finden sich bei CRONIER, MONTIES & CHABBERT (2005), hierbei findet sich eine Unterscheidung in basalen und apikalen Stängelabschnitt (siehe **Tab. 12**).

Tab. 12: Zellwandbestandteile des Pflanzenstängels von reifem Grünhanf nach CRONIER, MONTIES & CHABBERT (2005).

Bestandteile	Apikal	Basal
Rhamnose	1,13 %	1,28 %
Fucose	0,13 %	0,12 %
Arabinose	1,95 %	2,06 %
Xylose	1,71 %	2,71 %
Mannose	5,13 %	4,35 %
Galactose	3,78 %	2,66 %
Glucose	83,43 %	84,90 %
Galacturonsäure	2,41 %	1,75 %
Glucuronsäure	0,25 %	0,19 %
Lignin	3,58 %	4,48 %

Der Untersuchung der Autoren war eine Seaman-Hydrolyse vorgeschaltet, bei der ein Abbau der polymeren Zellwandbestandteile Xyloglucan (PAULY et al. 1999) und der Cellulose erfolgte. Die Reservezucker wurden als Vakuolen-Bestandteile der Zellen des Pflanzenstängels nicht entfernt. In der Messung zeigte sich ein hoher Glucosegehalt, der sich in den eigenen Untersuchungen der pektischen Substanzen von Bastfaserauszügen nicht wiederfindet. Die Schwierigkeiten bei der Analyse der gaschromatographischen Untersuchung von methylierten Zuckern zeigte CHURMS (1975) auf, dass die Komplexität der Diagramme von methylierten Kohlenhydraten in der GLC-Chromatographie mit bis zu sieben Peaks pro Zuckermonomer die Interpretation erschwert und auch durch eine Verlängerung der Retentionszeiten auftritt, da die verschiedenen Derivate die Säule belegen.

In der Literatur lassen sich eine Reihe weiterer Angaben zu pektischen Substanzen des Faserhanfes finden, speziell das Verhältnis von Galacturonsäure zu Rhamnose in den unterschiedlichen Extraktionsvarianten gibt Hinweise über eine Zusammensetzung der polymeren Kohlenhydrate von Hanf. So findet sich bei CRONIER, MONTIES & CHABBERT (2005) in der wasserlöslichen Fraktion von Grünhanf ein Verhältnis Galacturonsäure 2,41% TG (bzw. basal 1,75 %) zu Rhamnose 1,13 % TG (bzw. basal 1,28 %), also ein mittleres Verhältnis GalA / Rha von **2,13** zu **1**. Durch die Heißwasserauszüge konnten bereits bis zu 30% der löslichen Gesamtzucker entfernt werden.

GARCIA-JALDON & VIGNON (1996) fanden beim Rösthanf in der wasserlöslichen Fraktion Galacturonsäure 21,8 % TG und Rhamnose 6,76 % TG, also ein Verhältnis GalA / Rha von **3,22** zu **1** und in der pufferlöslichen Fraktion Galacturonsäure 42,75 % TG und Rhamnose 7 % TG, also ein Verhältnis GalA / Rha von **6,1** zu **1**.

Die eigenen Untersuchungen zeigten ein Verhältnis GalA / Rha von **1,67** zu **1** für Grünhanf und für Rösthanf ein Verhältnis von **1,08** zu **1** in der heißwasserlöslichen Fraktion, also für das Material GDE02-Hanf ein kleineres Verhältnis bzw. einen höheren Rhamnosegehalt. Die Angaben der Autoren zu den pufferlöslichen Zellwandbestandteilen des Rösthanfes liegen im Bereich der eigenen Untersuchung zu den heißwasserlöslichen Bestandteilen des Rösthanfes, Ursache hierfür kann, neben den unterschiedlichen Aufbereitungsmethoden und Röststufen, auch in der Variabilität der unterschiedlichen Sorten und Anbaubedingungen liegen.

Die Bedeutung der Rhamnose im Polymergerüst der pektischen Substanzen der Bastfaserpflanzen wird durch Untersuchungen an Flachs (*Linum usitatissimum* L.) unterstützt. MORVAN et al. (1989) untersuchten das Hypokotyl ungerösteter Pflanzen und fanden in der Primärzellwand Galacturonsäure 19,6 +/- 2,0 mg/g TG und Rhamnose 13,6 +/- 1,0 mg/g TG, also ein Verhältnis GalA / Rha von **1,44** zu **1**. In der Sekundärzellwand fand sich 24,5 +/- 0,5 mg/g Galacturonsäure und 19,6 +/- 2,0 mg/g Rhamnose, also ein Verhältnis GalA / Rha von **1,25** zu **1**.

GORSHOVA et al. (2004) fanden in ihrer Untersuchung der pufferlöslichen Fraktion von Flachs einen Gehalt von 8 mol % bzw. 11 mol % Galacturonsäure und 5 mol % Rhamnose, also ein Verhältnis GalA / Rha von **1,6** bzw. **2,2** zu **1**. Die Methode der NMR Analyse zeigte für alle Fraktionen ein Verhältnis von Galacturonsäure zu Rhamnose von **1** zu **1,1** % TG, bzw. in der 3.Oxalsäure-Fraktion ein Verhältnis GalA / Rha von **10** zu **1**.

6.2 Unterscheidung der Angaben von Pektin- und Uronsäuregehalt

Es zeigt sich, dass die jeweilige Methoden der Extraktion der pektischen Substanzen aus den Fasern und die eigentliche Bestimmungsmethode einen erheblichen Einfluss auf die Angaben zum Pektingehalt haben. Die verschiedenen Untersuchungsergebnisse der Autoren sind daher zum Großteil nicht vergleichbar. Es findet sich meist keine Angabe, ob die Extraktion mit Basen (löst z.T. auch die Hemizellulosenbestandteile), mit Säuren (löst Lignin und Pektin), mit Heißwasser oder mit Komplexbildnern (löst Homogalacturonan-Pektin) erfolgte. Schon der Unterschied in der Definition und Abgrenzung der monomeren Zucker-Bestandteile von Pektin und Hemicellulose führt zu unterschiedlichen Ergebnissen. Bei der Zerkleinerung der Pflanzenfasern in einer Pulvermühle werden hohe Uronsäurewerte ermittelt, da auch die pektischen Substanzen der zwischen den Fasern eines Faserbündels liegenden Zellwandbestandteile ermittelt werden, die bei der Extraktion der Faserbündel ohne Zerstörung der Faserbündelstrukturen nicht aus den Fasern gelöst werden. Die Literaturangaben zum Pektingehalt beziehen sich meist auf den Uronsäuregehalt des Messobjektes. In **Tab. 13** finden sich die Angaben von Uronsäuregehalten für verschiedene Hanfrohstoffe und Varianten nach einer Heißwasserextraktion (LEUPIN 1998). Der Nachweis erfolgte über eine NIR-Messung.

Tab. 13: Uronsäuregehalten verschiedener Hanfaufbereitungsvarianten nach Heißwasserextraktion (LEUPIN 1998).

Grünhanf, grobentholt	4,34% Uronsäuregehalt NIR
Gerösteter Hanf (BaFa-Trockenaufschluss)	2,86% Uronsäuregehalt NIR
Gerösteter Hanf (ATB-Trockenaufschluss)	3,24% Uronsäuregehalt NIR
Chemisch aufgeschlossener Hanf	1,33% Uronsäuregehalt NIR
Ultraschallaufschluss (Ecco-Systemtechnik)	1,24% Uronsäuregehalt NIR
Dampfdruckaufschluss (Universität Reutlingen)	1,52% Uronsäuregehalt NIR
Mikrobiologisch aufgeschlossen (ETH Zürich)	0,81% Uronsäuregehalt NIR

Für die Behandlung von Grünflachs finden sich folgende Werte in der **Tab. 14**. (VALADARES 2009) die Werte wurden mit der MHDP- Methode ermittelt).

Tab. 14: Uronsäuregehalten verschiedener Flachsaufbereitungsvarianten.

Grünflachs (Rohstoff Holsteinflachs 2004):	3,94% Uronsäure TG.
Grünflachs Heißwasser Extraktion	3,30% Uronsäure TG
Grünflachs Heißwasser, Soda Extraktion	1,98% Uronsäure TG.
Grünflachs Heißwasser, Soda, Bakterienkultur Extraktion	1,31% Uronsäure TG.

Die Werte für die Flachsbehandlung wurden von VALADARES 2009 an der TUHH im Zusammenhang mit einem Projekt der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe zur Verfügung gestellt. Die Angaben der Autorin entsprechen für die ungerösteten Varianten in der Größenordnung relativ genau den eigenen Untersuchungen der MHDP-Methode für Faserhanf, wie sie im Ergebnissteil (vgl. **Tab. 7**) dargestellt sind. Die Gehalte nach LEUPIN (1998) für das bereits physikalisch (Ultraschall- und Dampfdruckaufschluss) oder chemisch aufgeschlossene Material liegen vergleichsweise hoch. Einen Hinweis auf den Unterschied könnte in der Anhaftung der gelösten Uronsäuren am Fasermaterial liegen, wie sie auch bei den Laboranlagen- und Pilotversuchen zu beobachten war. Hier gelang die Verminderung der Anhaftungen mit einem veränderten Spülschritt nach dem eigentlichen Abbauprozess.

Für eine enzymatische Aufbereitungsvariante der Bastfasergewinnung stellt sich die Frage nach den Gemeinsamkeiten und Unterschieden in der Zusammensetzung der Zellwandpolymere der beiden wichtigsten heimischen Bastfaserpflanzen Flachs und Hanf. Hier können die Untersuchungen von GORSHOVA et al. (2004) und MOONEY et al. (2001) herangezogen werden.

GORSHKOVA et al. (2004) untersuchten die Polysaccharid-Zusammensetzung der Zellwände von verschiedenen Pflanzenorganen während der Entwicklung der Leinpflanze aus dem Bastbereich und vom Xylem. Mehrere Auszugsvarianten wurden untersucht: Oxalsäurelösliche Polysaccharide aus allen Schichten enthielten Arabinane mit einem niedrigen Verzweigungsgrad, Rhamnogalacturonan und Polygalacturonsäure. Der faserreichen Bastbereich enthielt zusätzlich eine deutliche Menge pufferlöslichen Galactans.

Die Bestandteile der primären Zellwand zeigten größere Mengen an Xyloglucan. Die Xylem- Zellen enthielten 60% Xylan, 32% Cellulose und eine kleine Menge Pektin.

Eine Analyse von geröstetem und nicht geröstetem Flachs bezüglich einer Feldröste haben MOONEY et al. (2001) durchgeführt. Die Arbeitsgruppe zeigt den Abbau von Rhamnogalacturonan, Arabinan und Xylan während der Feldröste durch Untersuchungen der Oxalsäure- und Kalilaugenextrakte. Dabei verschob sich in den Fraktionen das Verhältnis Galacturonsäure zu Rhamnose beim Röstevorgang von 5:1 (ungeröstet) auf 20:1 (geröstet). Auch die molekulare Masse der extrahierten pektischen Substanzen hat bei der Röste stark abgenommen, vermutlich durch die Entfernung der Seitenketten. Es zeigte sich ein höherer Xylangehalt der nicht-gerösteten Flachsextrakte gegenüber den Auszügen von geröstetem Material. Der Xyloglucananteil konnte in der Untersuchung erst nach enzymatischen Abbau der daran gebundenen Cellulose durch eine Endoglucanase abgebaut werden. Die Feldröste zeigt keine vollständige Entfernung der pektischen Substanzen an der Flachsfaser, diese ist zum Erhalt einer gewissen Faserbündellänge und Festigkeit beim Langfaserflachs auch nicht erwünscht (HEGER Fa. Holsteinflachs, persönl. Mitteilung 2004). Die Untersuchung von MOONEY et al. (2001) wies auf den Unterschied hin, dass wassergerösteter Flachs eine größere Menge an Wachsen und Fetten als feldgerösteter Flachs enthält. Dies wird für die bessere Festigkeit des wassergerösteten Flachses verantwortlich gemacht. Außerdem erfolgt bei der Wasserröste ein größerer Abbau von Arabinose und ein geringerer von Xylose als bei der Feldröste.

Die pektischen Substanzen spielen eine große Rolle beim Einfluss auf die physikalischen und strukturellen Fasereigenschaften, die negativen Ladungen der Fasern werden hauptsächlich von der Galacturonsäure und von Rhamnogalacturonan verursacht. Der Anteil der Hemicellulosen, die durch die Röste entfernt werden, ist gering. Die chemische Entfernung der Hemicellulosen nach der Röste verursacht eine starke Verminderung der Faserfestigkeit und der Faserlänge und führt zur Freilegung der Elementarfaser (MORVAN et al. 1990).

Zur Analyse der Flachshemicellulosen finden sich nur wenige Angaben, aber der Aufbau scheint beim Xyloglucan aus einem Oligomer von drei Xylose und vier Glucoseeinheiten zu bestehen, daneben finden sich Galactoglucomannan und Xylan in signifikanten Mengen (MOONEY et al. 2001). Es erfolgte also während der Röste eine Entfernung von Rhamnogalacturonan und nicht allein von Galacturonsäure (Homogalacturonan). Ein verstärkter Abbau von Galactose und Glucose konnte nicht beobachtet werden, jedoch nimmt der Arabinose- und der Xylosegehalt stark ab.

Dies entspricht den eigenen Untersuchungen bei der Analyse von Grünhanf und feldgeröstetem Hanf (vgl. **Abb. 15**, **Abb. 16**).

CRONIER, MONTIES & CHABBERT (2005) weisen darauf hin, dass der hauptsächliche Unterschied im Zellwandaufbau der Faserzellen von Flachs und Hanf im höheren Gehalt von sauren Pektinen beim Flachs (HG), dem höheren Gehalt von Galacto- bzw. Glucomannanen beim Hanf und in der unterschiedlichen Verteilung und Zusammensetzung des Lignins beim Hanf besteht. Der Ligningehalt des Hanfes ist dagegen nur wenig höher als beim Flachs.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Betrachtung von Pektingehalten keine Reduzierung auf den Uronsäuregehalt erfolgen sollte, sondern eine Betrachtung der gesamten pektischen Substanzen. Rhamnose, die Galactan-Seitenketten und auch Xylose, Arabinose und Mannose stellen eine erhebliche quantitative Rolle im Grundgerüst des Polymers dar. Die Angaben zum Pektingehalt in verschiedenen Literaturstellen müssen daher kritisch betrachtet werden.

Die Methode der immuno-cytochemischen Markierung der Zuckerepitope der Zellwand mit Antikörpern ermöglicht einen weiteren Analyseansatz der nicht hydrolysierten Polymere und Zellwandbestandteile im Zellverband (KNOX 1997, WILLATS et al. 1999). Eine Untersuchung des Zellwandaufbaus von Flachsfaserzellen erfolgte durch HIS et al. (2001). Homogalacturonanepitope findet sich nach Angaben der Autoren nur in der Mittellamelle und primären Zellwand der Flachsfaserzelle; Rhamnogalacturonan-, Galactan- und Arabinanepitope finden sich verteilt in der Sekundärwand und den Plasmodesmen.

Eine immuno-cytochemische Untersuchung des Zellwandaufbaus von Faserhanf erfolgte durch BLAKE et al. (2008). Im Bereich der Mittellamelle und Primärwand der Faserzellen fanden sich Homogalacturonan, Arabinogalactan-Proteine, Cellulose, Xylan, Mannan und Xyloglucan. Im Bereich der Sekundärwand der Phloemzellen fanden sich 1-5-Arabinan (als Seitenkette des RGI), Arabinogalactanprotein und Cellulose. Im Bereich des umgebenden parenchymatischen Gewebes konnte Homogalacturonan, 1,4-Galactan und 1,5-Arabinan (als Seitenkette des RGI), Arabinogalactanprotein, Extensin, Cellulose und Xyloglucan markiert werden.

Die Ansatzstellen für einen enzymatischen Angriff des die Faserzellen umgebenden parenchymatischen Gewebes kommen Arabinan und Galactan, sowie Homogalacturonan und Xyloglucan in Frage. Für den Ansatz an der Mittellamelle zweier benachbarter Faserzellen dienen Xylan, Mannan, Xyloglucan und Homogalact-

uronan. Die Bedeutung des Gehaltes an Rhamnogalacturonan findet in der Arbeit von BLAKE et al. (2008) keine Berücksichtigung, die Arbeitsgruppe setzte keinen Antikörper mit entsprechendem Bindungsepitop ein.

6.3 Abbau pektischer Substanzen von Bastfaserpflanzen durch kommerzielle Enzymgemische

In den durchgeführten Aufbereitungsversuchen erreichten mehrere Enzymgemische und Verfahrensschritte eine Verfeinerung des eingesetzten Rohfasermaterials. Dabei konnte in den kommerziellen Enzymgemischen eine Reihe von Nebenaktivitäten nachgewiesen werden. So wurde mit Hilfe des Cup-Plate-Tests der Abbau von Arabinose, Xylanose und Cellulose beobachtet. Die Enzymgemische zeigten eine hohe Abbaurate eines Pektinstandardsubstrates, mit mehreren Enzymformulierungen gelang in den Aufschlussversuchen eine Verfeinerung der unterschiedlichen Röstvarianten der Faserpflanzen. Eine Verwendung kommerzieller Enzymgemische für die Verfeinerung von Hanffasern hat KORTE (2006) durchgeführt. In der Arbeit wurde eine starke Verfeinerung und Aufhellung der Faserbündel durch das Enzymprodukt Pectinex Ultra SP beobachtet, die Autorin konnte ebenfalls eine starke Abnahme der Festigkeit der Fasern nach einer zwölfstündigen Behandlungszeit beobachten. Auch das Produkt Bioprep 3000 L wurde neben weiteren Enzymen eingesetzt. Pectinex Ultra SP gelang in den Versuchen die stärkste Verfeinerung der eingesetzten Produkte. Eine Verringerung der Faserfestigkeit wurde beim Einsatz einer fünfprozentigen Enzymkonzentration und einer Einwirkung von mehr als 12 h beobachtet. Diese Verringerung der Faserfestigkeiten zeigte sich in den eigenen Versuchen bereits bei geringeren Konzentrationen und Einwirkungszeiten. Die Umsetzung in den größeren Laboranlagen- und Pilotanlagen-Maßstab wies nur einen geringen Aufschlusserfolg auf (L23-IAB, L37-IAB) aber ebenfalls Festigkeitsverluste von 45 cN/tex auf bis zu 27 cN/tex.

In den eigenen Abbauversuchen gelang mit Hilfe einer Reihe von Produkten eine Verfeinerung des Rohmaterials in den Behandlungsvarianten. Die Produkte Bioprep 3000L, Citrozym, Viscozym, Lyvelin, Pectinex Ultra SP und Pectinex Smash erreichten in Verbindung mit einem Waschschrift eine deutliche Verfeinerung. Wie im Abschnitt Faserfeinheit beschrieben, ist eine Betrachtung der gesamten Faserdurchmesserverteilung nötig, um bei dem sehr heterogenen Rohstoffen GDE 02-Hanf den

Auflösegrad über den Komfortwert und über die Box/Whiskerdiagramme bewerten zu können. Die Enzyme mit hoher cellolytischer Aktivität bewirkten eine deutliche Verminderungen der Faserfestigkeit, dies konnte ebenfalls beim Einsatz von Tensiden in den Laborversuchen und Laboranlagenversuchen beobachtet werden (Rückgang der Faserfestigkeit auf 26,4 cN/tex). Eine Verfeinerung des gerösteten Hanfmaterials mit den Pectinlyaseprodukten Bioprep 3000 L und Scourzym hat KORTE 2006 nicht beobachtet, jedoch zeigte sich wie in der vorliegenden Arbeit eine Verringerung der Faserfestigkeit. Dies kann durch die beobachtete cellulytische Nebenaktivität verursacht sein, auch ein Einfluss der verwendeten Pufferlösung kann nicht ausgeschlossen werden. In der Arbeit von VALADARES et al. (2010) konnte keine Aktivität des Enzymgemischs Bioprep 3000L / Baylase EVO über den photometrischen Nachweis aufgrund der Bildung von Doppelbindungen an aus Hanf gewonnenem Pektin aufgezeigt werden. Die eigenen Enzymversuche bewirkten dagegen eine deutliche Verfeinerung des Rohmaterials im Becherglasversuch und ein Aktivitätsnachweis gelang mit Hilfe des Cup-Plate-Tests an Polygalacturonsäure und Citruspectin. Dieser scheinbare Widerspruch ist vermutlich auf die Lyaseaktivität des eingesetzten Enzyms zurückzuführen, das nur an den Homogalacturonsäure-Polymeren binden kann und nicht an den Rhamnose/Galacturonsäure-Dimeren bzw. Galacturonsäure-Monomeren im Rhamnogalacturonan.

FOULK et al. (2008) untersuchten den Einsatz von Viscozym (0,3 %) und Bioprep 3000L (0,1 %) bei der Behandlung von Flachs und Ölleinen, es gelang eine deutliche Verfeinerung, die mit Hilfe des Fried-Testes geprüft wurde. Der Fried-Test gibt die subjektive graduelle Ablösung des Bastes vom Stängel an. Die Autoren bevorzugten eine Kombination der Enzymbehandlung mit EDTA (18-25 mmol, 24h, pH 5 bzw. pH 8) und anderen Chelatoren (i.e. Oxalsäure), um die Calcium-Ionen aus den Egg-Box-Abschnitten der Homogalacturonsäurebestandteile zu binden. Diese Kombination mit Bioprep 3000L erbrachte eine starke Verfeinerung und nur geringe Verringerung der Festigkeit. Die erzielten Ergebnisse sind mit den Ergebnissen der eigenen Versuche zur Flachsaufbereitung vergleichbar. Mit Hilfe einer Mehrstufenbehandlung mit Quellungs- und Sodabehandlung vor den Enzymschritten gelang die beste Verfeinerung der Flachsrohstoffe (Versuch LV-744).

In der Untersuchung von LIPP-SYMONOWICZ et al. (2004) kamen verschiedene weitere Enzyme bei der Behandlung von Flachs zum Einsatz: Tinozym CEL (Ciba Geigy), eine endo-1,4-beta-Glucanase und einer angegebenen Aktivität von 540 U/dm³,

Cellulosoft Ultra L (Novo Nordisk), eine endo-1,4-beta-Glucanase mit einer angegebenen Aktivität von 500 U/dm³, daneben die im Lyase Bioprep 3000L.

In den Versuchen führte die Hydrolyse von 1,4-beta-glycosidischen Bindungen zur Formationen von Oligosacchariden. Die enzymatische Behandlung erfolgte in Zusammenhang mit einer Peroxydbleiche u.a. mit dem Behandeln durch Wasserglas und NaOH und einer anschließenden Neutralisierung mit Essigsäure. Die Enzyme erreichten nach Angabe der Autoren eine Separation der Fasern, sowie die Reinigung der Faseroberflächen von Lignin und Pektinsubstanzen. Die Faserbehandlung mit Tinozym CEL erbrachte sich eine gute Separation der Fasern, es verblieben keine größeren Faserkomplexe. Die Autoren erwähnen eine gute Reinigung und eine Auflösung der Faseroberfläche. Die Faserbehandlung mit Cellulosoft Ultra L ergab einen höheren Grad der Faserseparation, im Bereich der Faserverdickungen kam es zu einer Veränderungen und Auflösung der Faseroberfläche. Bei der Faserbehandlung mit Bioprep 3000 L erfolgte eine Auflösung der Faserkomplexe, die Faserbündel wiesen eine klare Vereinzelung der Fasern auf. Die Faseroberfläche erschien weicher, es gelang eine gute Reinigung der Faseroberfläche von nicht zellulosischen Substanzen. Der Enzymeinsatz führte zu einem Abbau der Hemizellulosensubstanzen und einer Verringerung des Pectingehaltes auf 1/3. Die Faserfestigkeit verringerte sich nur gering gegenüber der Nullvariante, dies konnte in den eigenen Versuchen nicht beobachtet werden. Neben der Faserbehandlung erfolgte in den Versuchsreihen auch eine enzymatische Garnbehandlung. Eine Bioprep 3000L-Behandlung des Garnes nach der Bleiche erbrachte ein deutlich weiches Material als ein vorgeschalteter Behandlungsschritt. Die haptischen Eigenschaften des Garnes erschienen bei einer geringen Festigkeitsverminderung verbessert. MUTTER (1994) untersuchte das Präparat Pectinex Ultra SP-L (Novozymes) und isolierte drei Rhamnogalacturonan abbauende Enzyme aus der kommerziellen Enzymformulierung, die vom Pilz *Aspergillus aculeatus* produziert wird. Pectinex Ultra SP-L wird industriell bei der Behandlung von Apfel- und Birnen-Maische zur Fruchtsaftproduktion verwendet, um die Saftausbeute zu erhöhen. Die gereinigten Enzyme wurden charakterisiert und schienen nur Aktivitäten gegenüber Rhamnogalacturonan zu besitzen und nicht gegenüber dem Homogalacturonan-Polysaccharid. Nach MUTTER (1994) ist die Rhamnogalacturonan-Rhamnohydrolase in der Lage das terminale, nichtre-

duzierende Ende der L-Rhamnose abzubauen, die an der D-Galacturonsäure des Rhamnogalacturonans gebunden sind.

Rhamnogalacturonan-Galacturonohydrolase ist ein Enzym, dass in der Lage ist, das terminale nichtreduzierenden Ende D-Galacturonsäurereste abzuspalten, die an den 1,2-Positionen mit der L-Rhamnose des Rhamnogalacturonans verbunden sind. Die in den eigenen Untersuchungen nachgewiesene Cellulaseaktivität von Pectinex Ultra SP wurde in der genannten Arbeit von MUTTER et al. (1994) nicht näher untersucht, die isolierten Rhamnogalacturonasen zeigten keine Aktivität gegenüber CM-Cellulose, Arabinose, Galactose und Stärke, lediglich die RG-Rhamnogalacturonase zeigte Aktivität gegenüber Xylan, was den eigenen Beobachtungen entspricht. Der Einsatz von Pectinex Ultra SP in der Behandlung von Hanffasern zeigte in den eigenen Untersuchungen im Laboranlagenversuch eine Verfeinerung der Fasern von 44 µm auf 35-30 µm bei einer Festigkeiten um 30 cN/tex (L23 in **Abb. 49**).

ADAMSEN, AKIN & RIGSBY (2002) führten Faseraufschlussversuche mit Hilfe einer Behandlung von Flachs mittels Chelatoren und Enzymen durch. Hier erfolgte der Einsatz von EDTA, Natriumpolyphosphat (TRIS) und Natriumoxalat in Verbindung mit den Enzymformulierungen Viscozyme L, Bioprep 3000L und Lyvelin. Die Versuchsreihen mit EDTA und Viscozyme im Bereich von pH 5 erbrachten die besten Ergebnisse, allerdings wurden bei den Versuchen Faserschädigungen beobachtet, vermutlich durch die enthaltenen Cellulasen. Die eigenen Ergebnisse wiesen in den Versuchen geringe Faserschädigungen mit den entsprechenden Enzymen ohne Zusatz von Chelatoren auf, das Produkt Viscozyme L zeigte sich ebenfalls für einen enzymatischen Flachs- und Hanffaseraufschluss geeignet (LV 831, LV844), bei vorgeschalteter Sodabehandlung gelang eine Verfeinerung des Faserhanfrohstoffs GDE02 auf 34,5 µm bei einer Festigkeit von 31,1 cN/tex im Laboranlagenversuch (L-12), in den Laborversuchen auf 22,7 µm und 29,44 cN/tex.

AKIN et al. (2004) entwickelten einen enzymatischen Prozess zur Behandlung von Flachs mit Viscozyme L (0,05%) und EDTA, die Versuchsreihen erbrachten starke Qualitäts- und Feinheitsverbesserung der Fasern bei der Flachssorte Ariane.

FISCHER et al. (2004) untersuchten am Faserinstitut Bremen die Faserbehandlung von Hanf mit Lyvelin, Bioprep 3000 L, Baylase EVO, Texazym BFE und Texazym DLE. Die Versuchsreihen mit Lyvelin und Texazym BFE erbrachten positive Aufschlussresultate, ebenso eine Kombination von Baylase und Lyvelin. Eine Analyse des Polymerabbaus und die Klärung der Funktionszusammenhänge wurden

nicht aufgezeigt. Die eigenen Ergebnisse mit den Produkten Lyvelin und Bioprep 3000L erbrachten in Kombination mit anderen Prozessschritten gute Verfeinerungen (**Abb. 47**), eine Kombination der beiden Produkte wurde aufgrund der unterschiedlichen optimalen Aktivitätsbedingungen nicht durchgeführt (**Tab. 4**).

HÖPPNER & MENGE-HARTMANN (2007) simulierten eine Feldröste und anschließende enzymatische und mechanische Aufschlussbehandlungen im Zusammenhang mit einer Reihe von Sortenversuchen in den Jahren 1996-1998. Sie untersuchten die Qualitätsparameter Faser- und Ölgehalt, Ertrag, Feinheit und Festigkeit. Das Enzymgemisch Flaxzyme (Novo Nordisk) wurde entsprechend des Fried-Tests zur Ablösung der Baststreifen von den Hanfschäben eingesetzt. Die Produktion von Flaxzyme wurde laut Information des Herstellers eingestellt.

GEORGE et al. (2015) untersuchten die Wirkung verschiedener Enzymprodukte (Xylanase, Xylanase und Cellulose, Pectinmethylesterase, Polygalacturonase und Laccase des Herstellers Novozymes) mit einem vorgeschalteten basischen Quellungsschritt auf Hanffasern. Sie beobachteten eine Veränderung der Oberflächenpolarität und Hydrophilie der Fasern. Weitere Behandlungsschritte mit Hemizellulasen und NaOH führten zu mikroskopisch sichtbaren vermehrten Faserbündelbrüchen und einer Zunahme der Oberflächenrauigkeit. Die vorgeschaltete basische Quellung der Faserbündel wies dagegen keinen Einfluss auf die Pectinaseaktivität der Behandlungsvarianten auf, der Abbau der Hemicellulose durch die Xylanase- und Cellulaseprodukte war deutlich erhöht. Der Einsatz eines Laccasesystems für den Ligninabbau in der Primärzellwand zeigte eine Vereinzelung der Fibrillen. Eine Untersuchung der Kontaktwinkel der Faseroberfläche der unterschiedlich behandelten Fasern gegenüber einer Wasserbenetzung zeigte nur im Vergleich Hemizellulase und Basenbehandlung mit Hemizellulase signifikante Unterschiede (i.e. eine Erhöhung des Kontaktwinkels), wie die Ladungsunterschiede an den Oberflächen vermuten ließen. Der Abbau der Xylanfraktion legte eine vermehrte Exposition der Ligninfragmente an der Faseroberfläche nahe und damit verbunden, eine Abnahme der Hydrophilie.

Die verschiedenen Autoren wiesen in den Versuchen Möglichkeiten auf, kommerzielle Enzymgemische zur Faserbehandlung von Flachs und Hanf einzusetzen. Eine Abgrenzung der eigentlichen Wirkungsenzyme auf ihre Funktion in der Faserbehandlung sowie der Nachweis, welche Komponenten der Zellwand-

polymere jeweils spezifisch abgebaut wurden, blieben z.T. aus.

In den genannten Arbeiten findet ebenfalls kaum Berücksichtigung, dass bei der Faserbehandlung von Flachs und Hanf mit warmem Wasser bereits während des Quellungsvorganges zu einem Herauslösen von Pektinbestandteilen kommt. In Laborversuchen konnten durch diesen Vorgang mit anschließendem Spülschritt bereits 10 % der pektischen Substanzen gelöst werden. MORVAN et al. (1989) ermittelten, daß 71 % des Flachspektins wasserlöslich sind, 43 % sogar kaltwasserlöslich. Die Behandlung mit Enzymen erbrachte eine Verminderung von 30 bis 60 % der pektischen Substanzen, mit weiteren Spülschritten bis zu 90 %. Eine vollständige Entfernung der pektischen Substanzen, wie z.B. mit konzentrierter Natronlauge löste zwar einen größeren Anteil der pektischen Substanzen, die Qualität der Fasern nahm dabei stark ab. PAKARINEN et al. (2012) geben in ihren Untersuchungen eine vollständige Entfernung des Pectins von Faserhanf bei der Autoklavierung mit 1 % NaOH an, die Arbeit geht aber nicht auf das Rhamnose-Galacturonsäure Gerüst ein, sondern betrachtet die Mengenverhältnisse von Galacturonsäure, Xylan, Lignin, Mannan, Arabinan und Galactan in verschiedenen behandelten Hanfrohstoffen, darunter auch basisch und sauer konserviertem Faserhanf. PAKARINEN et al. (2012) wollten mit der Arbeit den Einfluss von kommerziellen Enzymgemischen auf die Cellulosehydrolyse zur energetischen Verwertung von Hanfrohstoffen bzw. die enzymatische Conversion von Hanfbiomasse in Zucker untersuchen.

Die eigenen Versuche zeigten bei der Behandlung mit starken Basen und Säuren eine Auflösung der Faserkollektive bis in den Bereich der Einzelfaser mit einem hohen Anteil an Kurzfasern und einer Verringerung der Faserfestigkeit (siehe auch PAKARINEN et al. (2012)).

Den Einsatz von Enzymen zur Hydrolyse von Faserhanf zur Energiegewinnung untersuchten HU et al. (2011), die Autoren untersuchten einen synergistischen Effekt beim Abbau der Lignocellulose durch den Einsatz von Xylanase, beta-Glycosidase und Cellulase. Nach einer Enzymeinwirkungszeit von 24 bis 72 h wurde der vollständige Abbau von Xylan/Cellulose erreicht, nach 3h waren bereits 50% abgebaut. Der synergistische Effekt von Xylanase zur Cellulase trat bei einer Mischung von 30 mg/g Xylanase und 5 mg/g Cellulase auf (Gesamtproteinkonzentration 35mg Enzym/g Cellulose), die erreichten Abbauraten waren dabei höher, als die Abbauraten der einzelnen Enzyme in Addition bei gleicher Gesamtproteinkonzentration.

Ein weiterer Effekt zeigte sich in der höheren Proteinbelegung am Substrat durch die Enzymgemische als durch die Einzelprodukte. Xylanase konnte im untersuchten Prozess zum Aufschluss des Lignin-Carbohydratkomplex steigern, insbesondere wird die Quellung und Poriosität der Fasern erhöht. Die eingesetzten Enzymprodukte waren Celluclast 1,5L und Novozym 188 der Fa. Novozymes und Multifect Xylanase von Genecor US Inc.

ZHANG et al. (2013) fanden bei der Hydrolyse von Konservathanf synergistische Effekte von Pectinase und Cellulase, bei der Hydrolyse von dampfdruckaufgeschlossenen Hanf und Grünhanf von Xylanase und Cellulase. Beim dampfdruckaufgeschlossenen Hanf konnte mit Zugabe geringer Pectinasemengen 59% der Galacturonsäure abgebaut werden.

6.4 FTIR- Analyse: Interpretation der Spektren

In der **Tab. 15** finden sich die Angaben verschiedener Autoren zu den identifizierten funktionellen Gruppen der FTIR-Messungen von pektischen Substanzen und unterschiedlichem Fasermaterial. Der Bereich zwischen 800 und 1.300 cm^{-1} wird als charakteristisch für die verschiedenen Pektinvariationen angesehen, entsprechend einer „Fingerabdruck-Region“.

Tab. 15: Zuordnung von FTIR-Banden (verändert und ergänzt nach KOTILAINEN et al. 2000 und KORTE 2001).

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zugehörige Strukturen
3.500, 2.600	inter- und intra-molekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxyl-Gruppen (SILVERSTEIN et al. 1997, FILIPPOV 1992; KAČURÁKOVÁ et al. 2000)
3.430	Wasserstoffbrückenbindung der Hydroxyl-Gruppen (ABURTO et al. 1997)
2.866, 2.920	Symmetrische C–H Vibrationsgruppe (ABURTO et al. 1997, FILIPPOV 1992; KAČURÁKOVÁ et al. 2000)
2.850, 1.732	Symmetrische C–H ₂ Schwingungen der Wachse (HIMMELSBACH et al. 2002)
2.950 – 2.750	O–CH ₃ = Methylester der Galacturonsäure (meist überdeckt)
2.500-2.000, 2.500-2.300	–NH ₃ , –C=N–
1.760 – 1.730	Ester-Carbonyl-Gruppen (C=O) (MANRIQUE & LOJOLO 2002)
1.748, 1.445	Verestertes Pektin (HIMMELSBACH et al. 2002)
1.745	Polygalacturonsäure, α -D-GalA, Methyl- α -D-GalA (HIMMELSBACH et al. 2002)
1.735	Acetyl-Gruppen, C=O Bande bei sauren und veresterten Pektinen (HIMMELSBACH et al. 2002), Überlagerung
1.733	CO Streckung der Methyl-Ester und carboxylischen Gruppen in Pektin (OUAJAI & SHANKS 2004)
1.732	Acetyliertes Glucomannan, Xylan (HIMMELSBACH et al. 2002)
1.710 $\pm$ 5	Lignin
1.630 – 1.600	Carboxylat-Ionen (CHATJIGAKIS et al. 1998)
1.610 – 1.615, 1.425	Ca ²⁺ Pectat (HIMMELSBACH et al. 2002)
1.600, 1.500, 1.595	Aromatische Verbindungen, i.e. Lignin (COLTHUP et al. 1990)
1.580	Freie Uronsäurereste Glucuronsäure, Galacturonsäure (ABURTO et al. 1997)

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zugehörige Strukturen
1.510	Ortho- und Meta-Substitution der Aromaten (HIMMELSBACH et al. 2002)
1.450 – 1.470	Hinweis auf CH in CH ₂ O und OCH ₃
1.370	CH ₃ Hemicellulose (HIMMELSBACH et al. 2002)
1.344 – 1.364	CH ₂ und CH ₃
1.335, 1.370, 1.320	Mikrocrystalline Cellulose (HIMMELSBACH et al. 2002)
1.370, 1.320	Hemicellulosenbestandteile, i.e. Xylan (HIMMELSBACH et al. 1998)
1.274 – 1.290	Amid II und III in cyklischen Amidinen, kombinierte CN und NH
1.505, 1.226	Lignin (HIMMELSBACH et al. 2002)
1.250	C-C=O Gruppe der hemicellulosen Polysaccharide (HIMMELSBACH et al. 2002)
1.230, 1.146	C-O-C Verbindungen (KALUTSKAYA, 1988).
1.165, 1.169	C-O und C-O-C Verbindungen, mit Einfluss der OH Bindungen des Xylans (KALUTSKAYA, 1988), CH ₃ -O-C (HAKOMORI 1964)
1.100 – 1.110, 1.112	Ether C-O, OH in Cellulose
1.050 – 1.066	CN und NCN
1.020 – 1.030	Aromatische CH, C-O und C-O-C in Ether
990	An Xylose gebundene Arabinose- Einheiten (EBRINGEROVA, HROMADKOVA, ALFOLDI & BERTH, 1992)
897	β- glycosidische Bindungen zwischen den Zuckereinheiten (GUPTA et al. 1987).
890 - 905	C ₁ des pyranosiden Ringes bei Cellulose und Glucose
1.060, 900	Glycosidische Bindungen, u.a. Cellulose II (HIMMELSBACH et al. 2002)
771	Acetylierte Hanffaser (TSERKI et al. 2005)

Einige Autoren diskutieren für die FTIR-Pectinmessungen, dass der Bereich von 1.620–1.640 und 1.740-1.760 cm⁻¹ einen Hinweis auf den Grad der Veresterung der Säuregruppe der Galacturonsäure gibt (GNANASAMBANDAM & PROCTOR 1999, MONSOOR et al. 2001, BOONROD et al. 2006). Ein niedriger Veresterungsgrad zeigt eine hohe Absorption bei 1.620-1.640 cm⁻¹ und eine niedrige bei 1.740-1.750 cm⁻¹, ein hoher Veresterungsgrad zeigt eine hohe Absorption im Bereich von 1.740 cm⁻¹ und eine geringere im Bereich von 1.620 cm⁻¹. Für die Berechnung wird ein Verhältnis der Ester-carboxylgruppen zum gesamten Carboxylbereich herangezogen. der zwischen 1.550 cm⁻¹ und 1.844 cm⁻¹ liegt. Die Peakhöhe allein ist dabei nicht signifikant in den Substraten unterschiedlich, sondern es muss der Flächenbereich

der jeweiligen Abschnitte zur Berechnung herangezogen werden, um signifikante Unterschiede zu erhalten (CHATJIGAKIS et al. 1998; MANRIQUE & LAJOLO 2002). Die Messungen der verschiedenen Bastfaserpflanzen zeigten ähnliche Absorptionsmuster bei Fasernessel und Flachs, jedoch deutliche Unterschiede zu den Absorptionsmustern beim Grünhanf.

Die Absorptionsbanden bei 1.580, 1.467, 1.414, 1.340, 1.255, 1.165, 1.090, 1.043, 990 und 897 cm^{-1} sind für Hemicellulosen charakteristisch (KACURAKOVA, EBRINGEROVA, HIRSCH & HROMADKOVA et al. 1994).

Das Erscheinen von zwei weiteren deutlichen Banden bei 1.414 und 1.467 cm^{-1} hängt mit den C–H, OH und CH_2 Gruppen zusammen (KACURAKOVA, EBRINGEROVA, HIRSCH & HROMADKOVA 1994).

Andere, weniger wichtige Banden bei den FTIR-Pektinmessungen sind die C–H-Beugungen, die bei 1.380 cm^{-1} auftreten, und C=O Streckungen, welche sich bei 1.300–1.000 cm^{-1} zeigt (GNANASAMBANDAM & PROCTOR 2000). Ein vollständiges Verschwinden einer Bande bei 1.580 cm^{-1} im Spektrum wäre ein Anzeichen für eine vollständige Veresterung der Uronsäurereste, da die Bande bei 1.580 cm^{-1} freien Uronsäurereste anzeigt. Diese Bande zeigt sich in den FTIR-Fasermessungen deutlich. Das signifikante breite Band bei 3.430 cm^{-1} ist mit den Hydroxylgruppen der nativen Hemicellulose verbunden.

FTIR-Untersuchungen an enzymatisch behandelten Hanffasern finden sich bei KORTE (2006) und für verschiedene Behandlungsverfahren bei der Flachsbearbeitung bei TITOK et al. (2010).

Nach TITOK et al. (2010) und HIMMELSBACH et al. (2002) findet sich im FTIR-Spektrum der Peakbereich für Polygalacturonsäure und deren Metylether in zwei Banden bei 1.745 und 1.748 cm^{-1} , für das Calciumpectat bei 1.425 und 1.615 cm^{-1} . Der Wert bei 1.615 cm^{-1} wird durch HIMMELSBACH (1998) als diagnostisch angesehen. Die in den Flachsmessungen gefundenen Banden bei 1.734/1.735 cm^{-1} sind für die Anwesenheit von pektischen Säuren und Ethern im Faserbündel spezifisch. Aromatische Verbindungen produzieren nach COLTHUP et al. (1990) zwei Hauptbanden bei 1.600 und 1.500 cm^{-1} . Die Banden bei 1.595 cm^{-1} und 1.510 cm^{-1} können deutlich den Lignin-Verbindungen zugeordnet werden, wobei die Bande bei 1.510 cm^{-1} nicht von anderen Verbindungen überlagert wird (HIMMELSBACH et al. 2002). Banden bei 1.512 cm^{-1} zeigen in den Messungen die Anwesenheit von aromatischen Ringen der Ligninverbindungen. Die drei Banden für mikrokristalline

Zellulose finden sich nach HIMMELSBACH et al. (2002) bei 1.370 cm^{-1} , 1.335 cm^{-1} und 1.320 cm^{-1} . Acetylierte Polysaccharide und Hemizellulosen wie Glucomannan und Xylan zeigen sich beim Flachs durch Banden bei 1.732 cm^{-1} (C=O), bei 1.370 cm^{-1} (CH₃) und bei 1.250 cm^{-1} (C-C-O).

Eine weitere Veränderung der Banden wird durch eine Konformationsänderung der nativen Cellulose verursacht, die durch verschiedene Behandlungsvarianten beim Flachs beschrieben wurden (SHARMA & VAN SUMERE 1991), dabei kommt es zu einer Verschiebung der molekularen Kristallstruktur in der Polymerketten der Cellulose von Cellulose I nach Cellulose II, die mit einer Veränderung in den Wasserstoffbrückenbindungen einher gehen und mit einer partiellen Drehung um die glucosidische Bindungen. Die neue kristallinische Struktur der Cellulose II bildet neue intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus (ANDREEVA et al. 2002). Diese Konformationsänderung zeigt sich in der Veränderung der Banden bei 1.060 und 900 cm^{-1} , die für die glycosidischen Bindungen charakteristisch sind. Eine Veränderung dieser Banden bei 1.060 cm^{-1} findet sich auch in den FTIR-Fasermessungen.

OUAJAI & SHANKS (2004) haben in ihren Untersuchungen eine Veränderung des mit Scourzyme (eine Pectinlyase der Fa. Novozymes) behandelten Hanfes im Unterschied zu pufferbehandeltem Hanf nur in einem Anstieg der Banden bei 897 cm^{-1} und einer Verringerung der Banden bei 1.431 cm^{-1} festgestellt. Sie stellten eine geringe Veränderung des Kristallinitätsindex fest (bezogen auf das Verhältnis der FTIR-Absorption bei 1.431 cm^{-1} und 897 cm^{-1}), die Enzymbehandlung führte zu einer Verringerung dieses Index. Die Faseroberfläche zeigte nach der Enzymbehandlung eine Veränderung im FTIR-Spektrum. Dies bestätigte einen spezifischen Angriff des Enzyms Scourzyme auf die nicht veresterten Abschnitte des Polymers, die zu einer Verringerung des Pectatgehaltes führen.

OUAJAI & SHANKS (2004) beobachteten nach der Behandlung ein Anstieg des Verhältnisses von nichtverestertem zu verestertem Pektin im Bereich von 1.640 zu 1.733 cm^{-1} . Ein Teil des Pektins befand sich nach der Behandlung noch an der Faser.

6.5 Faseraufschluss: Enzymatische Behandlung des Fasermaterials

Eine Verfeinerung der Bastfasern von Hanf mittlerer bis hoher Röststufe wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines enzymatischen Verfahrens durchgeführt. Wie oben beschrieben haben unterschiedliche Rohstoffe aufgrund unterschiedlicher Parameter Einfluss auf die erreichbaren Feinheiten. Der Einfluss von Standort, Sorte, Klima, Röstezustand, morphologischen und physiologischen Faktoren, sowie Ernte und die unterschiedlichen mechanischen Faseraufbereitungsverfahren bilden eine heterogene Ausgangssituation, die eine Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse erschwert. Die Daten der OFDA-Faserbreitenverteilungen der eingesetzten Faser-Rohstoffe konnten als Ausgangssituation herangezogen werden, um den Prozess-erfolg indirekt über die erreichten Faserbreitenverteilungen zu bestimmen. Der Ansatz über eine Verringerung der pektischen Substanzen an der Faser ermöglicht hingegen keine hinreichende Aussage über erreichte Faserqualitäten, da das Qualitätsziel gute Feinheit bei hoher Festigkeit nicht allein von der Entfernung pektischer Substanzen abhängig ist. Die Auflösung der Faserbündel bis zur Einzelfaser würde einen zu hohen Anteil von Kurzfasern erzeugen, der die textile und technische Nutzungsmöglichkeit der Fasern stark einschränkt. Bei feldgerösteten Flachsfasern, die in einer Flachsschwinge mechanisch aufbereitet wurden, fanden sich bei sehr guter Feinheiten und Qualitäten (Die subjektive Qualitätsbeurteilung bezüglich Haptik, Geruch und Glanz erfolgte u.a. durch Hr. Heger, Fa. Holsteinflachs GmbH, Mielsdorf) neben Fetten und Wachsen auch ein höherer Prozentsatz pektischer Substanzen, die zumindest oberflächlich an die Fasern gebunden waren (MOONEY et al. 2001). Zu ähnlichen Schlussfolgerungen bei der Gewinnung von Langfasern aus geröstetem Leinen kam AVROVA (1975), mit der Untersuchung wurde festgestellt, dass eine Entfernung von 80% des Gesamtpektins ausreichend war, um eine gute Feinheit und gewünschte Qualitäten zu erreichen. Das Ziel einer enzymatischen oder physikalisch/chemischen Faserbehandlung ist daher nicht die Entfernung des gesamten Pektins und die damit verbundenen Auflösung zur Einzelfaser, sondern der Qualitätserhalt bzw. die Qualitätsverbesserung bei gleichzeitiger Verfeinerung (siehe auch AKIN et al. 2001).

6.6 Enzymaktivität

Die untersuchten Enzymformulierungen zeigten deutliche Abbauaktivitäten in den Cup-Plate-Tests gegenüber den Substraten Carboxymethylcellulose, Polygalacturonsäure und Xylan. Als Ergebnis des quantitativen Vergleichs konnte festgestellt werden, dass die Enzyme des sauren Wirkungsbereiches eine höhere Pektinabbaurate gegenüber einem Polygalacturonsäure-Standard bei pH 5,4 aufweisen, bei pH 8,5 ist wie erwartet die Aktivität der basischen Pectatlyase höher (Siehe **Abb. 30** und **Abb. 31**). Alle Enzymgemische hatten eine deutliche Cellulaseaktivität, diese war aber bei den Enzymgemischen des basischen Wirkungsbereiches geringer.

Während die nachgewiesene Cellulaseaktivität zunächst gegen einen Einsatz der Enzymgemische des sauren Wirkungsbereiches sprach, sollte die nachgewiesene Xylanaseaktivität für einen Abbau der Pektine über Spaltung der Bindung zwischen Xylose zur Cellulose von Vorteil sein. Die Aufschlussversuche zeigten geringe Verringerungen der Faserfestigkeit für die Enzymformulierungen Pectinex Ultra, Pectinex Smash, bessere Festigkeitswerte ergaben die Versuche mit Viscozym (z.B. LV-767, LV-831). Der Einsatz von Tensiden zeigte ebenfalls eine deutliche Verringerung der Faserfestigkeit (z.B. L-24).

Der Einfluss der verschiedenen Prozessschritte, die den Nassbehandlungsschritten angeschlossen sind, hat ebenfalls einen Einfluss auf die Festigkeit der Fasern. So wurde beim Flachs durch die Trocknung bei einer Trocknungstemperatur von weit über 70°C eine Festigkeitsschädigung beobachtet, wenn der Zustand der Gleichgewichtsfeuchte der Cellulosefasern unterschritten wurde. Es erfolgte durch die Trocknung außerdem eine Entfernung der Wachse (persönl. Mitteilung HEGER, Fa. Holsteinflachs 2002). Für die Verwendung von Hanf und Flachs in der Herstellung von Faserverbundstoffen z.B. über Spritzgussverfahren ist diese Festigkeitsverringerung über die Trocknung zu vernachlässigen, da in Presswerkzeugen und Spritzmaschinen das Harz-Fasergemisch auf über 200° C erhitzt wird, um technische Werkstücke herzustellen. Der Prozess schädigt dabei zwar die Faser, eine Funktionserfüllung ist aber im Faser-Matrix-Verbund weiter gewährleistet. Die Anforderungen an eine textile Faser beinhaltet die notwendige Verspinnbarkeit der Faser, die durch Dehnung, Feinheit und Festigkeit und die Oberflächenbeschaffenheit der Faser bestimmt wird.

6.7 Umsetzung der Laborversuche in die Maßstäbe Labor-Färbeanlage und Pilotanlage

Verschiedene Varianten, die als Laborversuche im Becherglasmaßstab (12-20 g trockene Faser) zu guten Aufschlussresultaten geführt haben, sollten in größere Volumenmaßstäbe umgesetzt werden. Die Laborfärbeanlage (500 g) und die Pilotanlage (200 kg) zeigten in den erreichten OFDA-Feinheiten deutlich schlechtere Ergebnisse. Die unterschiedlichen Aufschlussqualitäten der verschiedenen Versuchsmaßstäbe (Siehe **Abb. 48**) ergeben Hinweise zur Problematik der Entfernung der langkettigen Zuckerpolymeren aus komprimiertem Fasermaterial. Bei den Laborversuchen erfolgt das Spülen der gelockerten Fasern im Wasserstrahl nach der Behandlung in einem Sieb. Dadurch erfolgt eine ausreichende Entfernung der gelösten Pektinpolymere. Anschließend erfolgt die Trocknung im Trockenschrank und vor der OFDA-Feinheitsmessung ein zweimaliger Durchgang durch den Laborfeinauflöser (Faserauflöser „Flaxi“ der Fa. BAFA). Die Ergebnisse der Laborfärbeanlage konnten durch ein verändertes Ausspülen und mechanisches Wringen der Fasern in den Versuchsreihen verbessert werden (**Abb. 48**), die Schwierigkeit der Entfernung der von der Faser gelösten Kohlenhydratpolymere konnte auch beim Einsatz chemischer Behandlungsvarianten in der Laborfärbeanlage dokumentiert werden, die im Becherglas zuvor wesentlich deutlichere Ergebnisse erbrachten.

Die OFDA-Faserbreitenverteilung der Versuche in der Laborfärbeanlage und der Pilotanlage erbrachten ein deutlich schlechteres Aufschlussresultat als die gleichen Behandlungsschritte in den Becherglasversuchen (**Abb. 49**). Die Versuche in der Pilotanlage wiesen auf Probleme in der Temperaturführung und den damit unzureichenden Prozessbedingungen in einem temperierten Enzymprozess hin. Es kam zu Kanalbildungen in den komprimierten Fasern bzw. dem Faserknäuel in der Färbekanne, die einen Abtransport langkettiger Pektinpolymere erschwerten. Die Faserbehandlungsversuche mit einer Industriewaschmaschine im 50 kg Maßstab brachte eine Reihe weiterer Erkenntnisse. So konnten beim Flachs (Probenbezeichnung P331-Flachs) durch den Einsatz eines speziellen Bewegungsprogramms einer Industrie-Waschmaschine (Wollwäscheprogramm mit Taumel-Bewegungen der Trommel) und das Verbringen der Fasern in eine Art Wäschesack das Verfilzen und Verdrehen der Faserbündel zunächst verhindert werden. Eine den Becherglasversuchen ähnliche Bewegung der Fasern in einer Behandlungsflotte

erbrachte Vorteile gegenüber der Bewegung der Flotte durch die Fasern, wie sie in den Färbeanlagen stattfinden. Insbesondere der Abtransport der gelösten pektischen Polymere erfolgte wesentlich besser. Das Flottenverhältnis konnte in den Waschmaschinenversuchen nicht so gering eingestellt werden, wie in den Färbeanlagen bzw. den Becherglasversuchen und verursacht daher höhere Kosten in Bezug auf die benötigten Wasser-, Chemikalien-, Enzym- und Energiemengen. Eine weitere Maßstabvergrößerung der Anlage war zunächst nicht lösbar (i.e. die Baugrößen der verfügbaren Industriewaschmaschinen war begrenzt), weshalb die Wahl auf den Umbau einer größeren Flottenfärbeanlage als Pilotanlage fiel. Weitere Schwierigkeiten ergaben sich durch den Einsatz eines Trommeltrockners. Dieser erscheint für den Einsatz einer Faserflocke ungeeignet, da sich die Fasern verdrehen und verfilzen. Anschließende Faserausrichtungs- und Kämmvorgänge werden hierdurch stark erschwert. Die Trocknung der Fasern aus den Pilotanlagenversuchen erfolgte dann auch mit Hilfe eines Bandtrockners, der eine Verfilzung und das Verdrehen der Faser verhinderte. Eine automatische Speisung der Laufbänder mit den zu trocknenden Fasern war in der Projektlaufzeit nicht zu realisieren, ist aber ebenso wie der Einsatz eines Ballenauflösers für die Entnahme der gepressten Fasern aus der Färbekanne denkbar.

Als schwierig erwies sich die Trocknung der Fasern, um mögliche weitere Abbauprozesse zu unterbrechen. Der Einsatz eines Industrie-Bandtrockners (Kastentrockners) war nur mit mehreren Personen zu bewerkstelligen, die Speisung der Fasern auf die Laufbänder war arbeitsintensiv und musste mehrmals durchlaufen werden, um eine ausreichende Vortrocknung gewährleisten zu können. Hier wäre der nächste Schritt der Mechanisierung eine automatische Ballenöffnung und anschließender Kastenspeisung des Trockners.

Ein Verfahren aus den Prozessschritten: Quellen, Spülen, Waschschrift, pH-Einstellung, Enzymschritt und Spülen (eventuell Neutralisieren) erreichte gute Faserqualitäten im Bereich der festgelegten Zielparameter Mittlere OFDA- Faserbreite kleiner als 25 μm und Festigkeit größer als 30 cN/tex. Das relativ grobe Ausgangsmaterial der Sorte Fedora 34 aus dem Bulk GDE 02 erreicht dabei gute Festigkeiten. Eine ausreichend feine Faserbreitenverteilung war nur bei starker Schädigung der Fasern zu erreichen.

Für jedes nasschemische bzw. nassbiologische Verfahren ist ein Trocknungsschritt am Ende der Prozesskette erforderlich. Dies erwies sich als einer der energie- und

kostenintensiven Verfahrensschritte mit dem höchsten Einsparungspotential. Die Optimierung der Energieflüsse in den unterschiedlichen temperierten Prozessschritten erscheint durch Wärmetauscher und Gegenstromverfahren technisch lösbar. Im Falle der Trocknung könnte ein Durchlauftrockner bzw. eine Luftentfeuchtungsanlage oder ein Kaskaden-Trocknungsturm der mögliche Verfahrensweg sein (diese Geräte werden z.T. in der Saatguttrocknung eingesetzt). Eine weitere Mechanisierung der Speisung ist aber unverzichtbar.

6.8 Grenzen des Aufschlussverfahrens

Ein Aufschluss bis zur Einzelfaser mit einem hohen Kurzfaseranteil verhindert neben den niedrigen Festigkeiten eine hochwertige textile Nutzung der Fasern.

Bereits gut geröstetes Material 4C-Hanf zeigte eine sehr gute Faserbreitenverteilung (OFDA-Feinheitsklassen). Das stark geröstete Material des Bulks „Agrodiest Ballen 63“ zeigte eine gute Faserbreitenverteilung (OFDA-Feinheit), aber einen zu großen Kurzfaseranteil bzw. zu geringe Festigkeiten. Eine mechanische Aufreinigung mit mehreren Kammgängen ermöglicht eine Verbesserung der Faserbreitenverteilung, allerdings erfolgt ein hoher Verlust der nutzbaren Faseranteile mit hoher Wertschöpfung unter Vermehrung der Kurzfaserfraktion.

Die mit den untersuchten enzymatischen Aufbereitungsvarianten von Faserhanf erreichbaren mittleren OFDA-Faserbreitenverteilungen lagen im Bereich von 20 bis 23 μm bei einer mittleren Stelometerfestigkeit von 36 bis 38 cN/tex. Die Ergebnisse waren stark vom Rohmaterial abhängig, so lagen die Werte für das Material GDE02 bei einer OFDA-Faserbreitenverteilung von 27 bis 30 μm und bei Festigkeiten um 27 cN/tex. Die Kennwerte, die mit ungeröstetem trockenen Material zu erzielen waren, zeigten sich nicht als ausreichend.

Dies entspricht den Beobachtungen anderer Autoren für die Ultraschall- und Dampfdruckaufschlussverfahren (PUTNINA et al. 2011, DOCHIA et al. 2013).

6.9 Ausblick und Handlungsbedarf

Es stellt sich die Frage, welches die primären Steuerungsmöglichkeiten in der Prozesskette sind, die den Aufschlussprozess von Faserpflanzen rentabler gestalten können. Für ein nasschemisches bzw. nassbiologisches Verfahren ist ein

Trocknungsschritt am Ende der Prozesskette erforderlich. Dies erwies sich als energie- und kostenintensiver Verfahrensschritt mit dem höchsten Einsparungspotential. Im Falle der Trocknung könnte ein Durchlauftrockner bzw. eine Luftentfeuchtungsanlage oder ein Kaskaden- oder Wirbelstromtrocknungsturm der mögliche Verfahrensweg sein, diese Geräte werden u.a. in der Saatguttrocknung eingesetzt. Eine weitere Optimierung der Energieflüsse in den unterschiedlichen temperierten Prozessschritten erscheint durch Wärmetauscher und Gegenstromverfahren technisch lösbar. Eine weitere Mechanisierung der Speisung und Auflösung ist aber unverzichtbar. Bezüglich der unterschiedlichen Fasertrocknungsverfahren (z.B. Belüftungstrocknung im Silotrockner) gibt es eine Reihe von Untersuchungen am Leibniz-Institut für Agrar-Forschung Bornim (FÜRL et al. 2004, 2007).

Die Abwasserbehandlung des BMBF-Projektes zeigte eine hohe Effektivität durch die verschiedenen Reinigungsstufen Umkehrosmose, Ultrafiltration und Abwasserbelüftung im Bioreaktor. Der Energiebedarf der Reinigungsstufen muss aber für niedrigere Prozesskosten weiter verringert werden. Eine Verwendung der Abwasserkomponenten als Rohstoff in Biogasanlagen oder als landwirtschaftlicher Dünger war Gegenstand weiterer Untersuchungen am Institut für Umweltverfahrenstechnik und zeigte die Nutzungsmöglichkeiten auf.

6.10 Qualitätskriterien textile und technische Fasernutzung

6.10.1 Faserfeinheit und OFDA-Faserbreitenverteilung

Bei der Analyse der gemessenen Faserfeinheit bzw. der eigentlich ermittelten Faserbreite der Bastfasern stellt sich die Frage nach der für deutsche Faserhanfherkünfte erreichbaren Faserfeinheit. Durch anbautechnische Maßnahmen können die Pflanzen zu geringeren Erträgen, aber besseren Feinheiten hin beeinflusst werden. Ein gewünschter hoher Strohertrag der in Deutschland angebauten Sorten beinhaltet eine Erziehung der Pflanzen zu hohem Ertrag bei gleichzeitig zu großen Faserbreiten und damit zu geringen erreichbaren Faserfeinheiten. Zum Zusammenhang von Saatchichte, Nährstoffversorgung und Ertrag von Faserhanf finden sich Angaben bei FRANKEN-WELZ et al. (1999); LOHMEYER (1998), SCHULZ (1998), SCHÄFER et al. (1999) sowie SCHÄFER & HONERMEIER (2002). LEUPIN & LEUPIN

(2001) untersuchten in ihrer Arbeit in der Schweiz verschiedene Faserhanfsorten aus Schweizer Anbaugebieten, es traten signifikante Unterschiede in der Feinheit bei den Sorten Fedora, Felina, Kompolti und Uniko auf, wobei die Sorten Felina und Fedora deutlich schlechtere Feinheiten erbrachten. Die Untersuchungen können aufgrund der ähnlichen klimatischen Bedingungen für deutsche Herkünfte als Anhaltspunkt dienen.

HÖPPNER & MENGE-HARTMANN (2007) prüften in ihren Anbauversuchen 14 Hanfsorten in Deutschland. In den drei Anbaujahren ergaben sich für die Jahre nach einer simulierten Feldröste und anschließendem mechanischen und enzymatischen Aufschluss mit Flaxzyme (Novo Nordisk) sehr unterschiedliche Feinheiten für die verschiedenen Sorten. Die Einwirkungszeit der Enzymbehandlung lag bei 3-4 Tagen. Gute mittlere Feinheiten erreichten die Sorten Fasamo (16,9 μm) und Felina 34 (18,3 μm). Der Mittelwert der Feinheiten der Sorten schwankte in den unterschiedlichen Anbaujahren dabei stark zwischen 16,7 und 20,5 μm . Die Autoren wiesen ebenfalls auf das Problem der unterschiedlichen Sekundärfasergehalte hin. Diese Versuche zeigen die Schwierigkeit der Suche nach optimalen Faserrohstoffen für ein hochwertiges Hanffaserprodukt, wenn eines der Qualitätsmerkmale eine möglichst geringe Feinheit darstellt.

Bei den eigenen Messergebnissen erbrachte die Untersuchung des Rohmaterials GDE 02 eine mittlere OFDA-Feinheit von 38,7 μm bis 44,9 μm . Daher erscheint eine Berücksichtigung weiterer Verteilungsparameter wie dem Komfortwert zur Beurteilung der Aufschlussergebnisse nötig.

Die verschiedenen Messverfahren zur optischen Feinheitmessung/ Breitenmessung von Fasern machen es möglich große Probenmengen zu untersuchen.

Voraussetzung für den Vergleich von Proben ist ein Abgleich der Ergebnisse mit Proben verschiedener Bastfaserstandards, wie sie z.B. von Institut Textile de France für Flachsfasern bereitgestellt werden (IFS Standard, Siehe **Tab. 16**).

Eine Verwendung parallelisierter Fasern findet hauptsächlich zur Prüfung von Flachslangfasern statt [ISO 2370]. Diese Norm findet bei der Prüfung von Hanffasern bisher keine Anwendung (Erstellung eines Faserbartes und Messung der Faser-Längenverteilung mit dem Almeter).

Für eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Bastfaserpflanzen existieren bisher keine anerkannten Feinheitsstandards für die Faserarten Hanf, Nessel und Ramie. Bei einem Vergleich mit den Flachs-IFS-Standards müssen die jeweiligen Vorbe-

handlungen und die anatomischen Unterschiede der verschiedenen Bastfaserpflanzen berücksichtigt werden. Die Messmethoden bei der Ermittlung der OFDA-Werte des Hanfes unterscheiden sich in der Auswertung der betrachteten Größenklassen, diese sind daher nur indirekt vergleichbar. Die erreichbaren Feinheitssklassen der aufbereiteten Hanffasern liegen deutlich über den möglichen Feinheiten beim Flachs (z.B. Mittlere Feinheit 16 μm beim Flachs gegenüber mittlerer Feinheit 20 μm beim Hanf). Auch der Verlauf der Feinheitsverteilung der Größenklassen ist deutlich schmäler im Kurvenmaximum beim Flachs zu erkennen. Bei der Methode der OFDA-Messung ist zu beachten, dass die Faserprobenabschnitte sich auf dem Objektträger in der Längsposition ablegen. Rechteckige und ovale Fasern liegen auf der breiten Seite der Faser. Daher ist dann die gemessene mittlere OFDA-Faserbreite eines Musters größer, als der Durchmesser eines vergleichbaren Kreisobjektes (DRIELING 2001).

Eine ISO-Zertifizierung stößt bei den Faser-Verarbeitern auf breites Interesse, das bestehende Qualifizierungssystem für Bastfasern basiert aber weiter auf den subjektiven Fähigkeiten der Faserhändler, während die für Baumwolle bestehenden instrumentellen Normierungssysteme bisher keinen allgemeinen Eingang in die Bastfaserzertifizierung finden konnten (VAN DAM 2000).

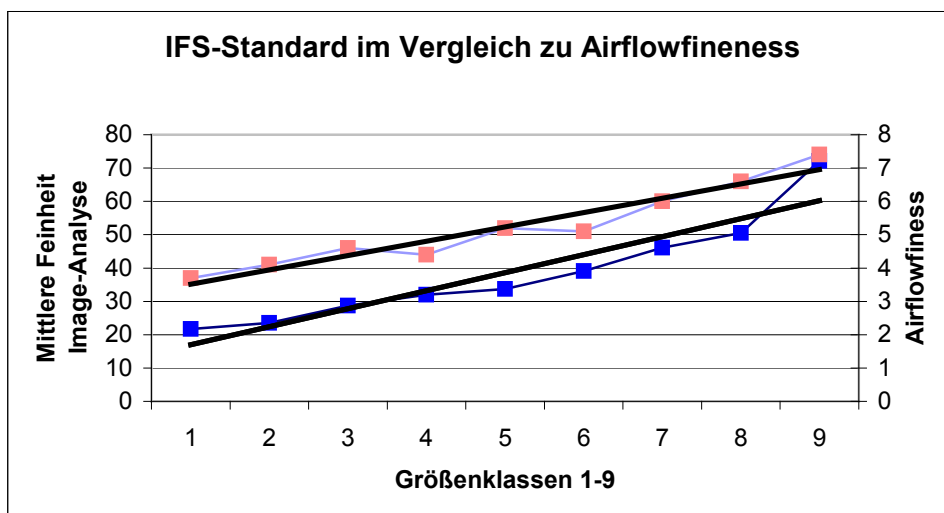


Abb. 52: Größenklassen der IFS Standardmuster. Diese zeigen beim Flachs große Ähnlichkeit zu den Werten, die mit dem Airflow-Verfahren gemessen werden.

Tab. 16: Vergleich der Feinheitsklassifizierung von Französischen Flachstandards und Beispielen für Faserhanffeinheiten. *Beim OFDA Verfahren werden die Fasern größer 150µm nicht erfasst, bzw. wurden bei der Probenvorbereitung mit dem Bafa-Laboraauflöser bereits entfernt. Tab. verändert und erweitert nach einer Veröffentlichung des Faserinstituts Bremen (DRIELING 2002).

Flachs Standards (IFS score mittlere Feinheit)	Komfortwert (Image Analysis) 10-30µm in %	40-100µm [%]	110-200µm [%]	Airflowfiness
B (21,7)	76,3	19,6	4,1	3,7
C (23,5)	75,5	21,7	2,2	4,1
D (28,7)	65,2	28,9	5,2	4,6
E (32,0)	72,3	22,3	4,2	4,4
I (33,7)	65,4	27,4	6,4	5,2
G (39,1)	65,4	26,8	7,4	5,1
H (46,1)	58,1	29,7	10,3	6,0
I (50,5)	60,9	28,3	9,5	6,6
J (72,1)	46,1	36,3	13,7	7,4
Rohmaterial GDE 02 Hanf* (45µm)	49,9	39,3	8,9	5,5
Enzymatisch behandelter Hanf* (21µm)	82,1	14,7	1,3*	k.a.

Die Messmethoden bei der Ermittlung der OFDA-Werte des Hanfes unterscheiden sich in der Auswertung der betrachteten Größenklassen, diese sind nur indirekt vergleichbar. Die Airflow-Werte zeigen zwar eine gute Korrelation mit den Werten der optischen Feinheitsmessung, da es sich aber bei den Durchströmungswiderstandswerten um absolute Zahlen handelt, sind diese nur mit Werten der gleichen Methode zu vergleichen. Eine Kalibrierung mit Faserstandards und eine damit verbundene Einstufung von Klassengrenzen würde den Vergleich unterschiedlicher Fasern ermöglichen. Bei der Airflowfineness zeigt sich, dass die Werte bestimmter Proben nicht immer den entsprechenden IFS Größenklassen zugeordnet werden können (z.B. IFS D und E).

Eine weitere Möglichkeit der optischen Faserbreitenermittlung besteht mit dem Messverfahren Fibreshape[®]. Dieses Programm unterstützt einen hochauflösenden Diascanner, der mit einem Probenbestückten Diarahmen versehen werden kann. Das Programm ermöglicht eine Formenerkennung und Einteilung der gemessenen Objekte in Größenklassen sowie die Ermittlung einer Reihe von statistischen

Kenndaten. Dieses schnelle und relativ preisgünstige Verfahren stand nur zu Probezwecken zur Verfügung, bietet aber eine vielversprechende Alternative zur Faserbreitenmessung nach Kalibrierung mit klassifizierten Standards.

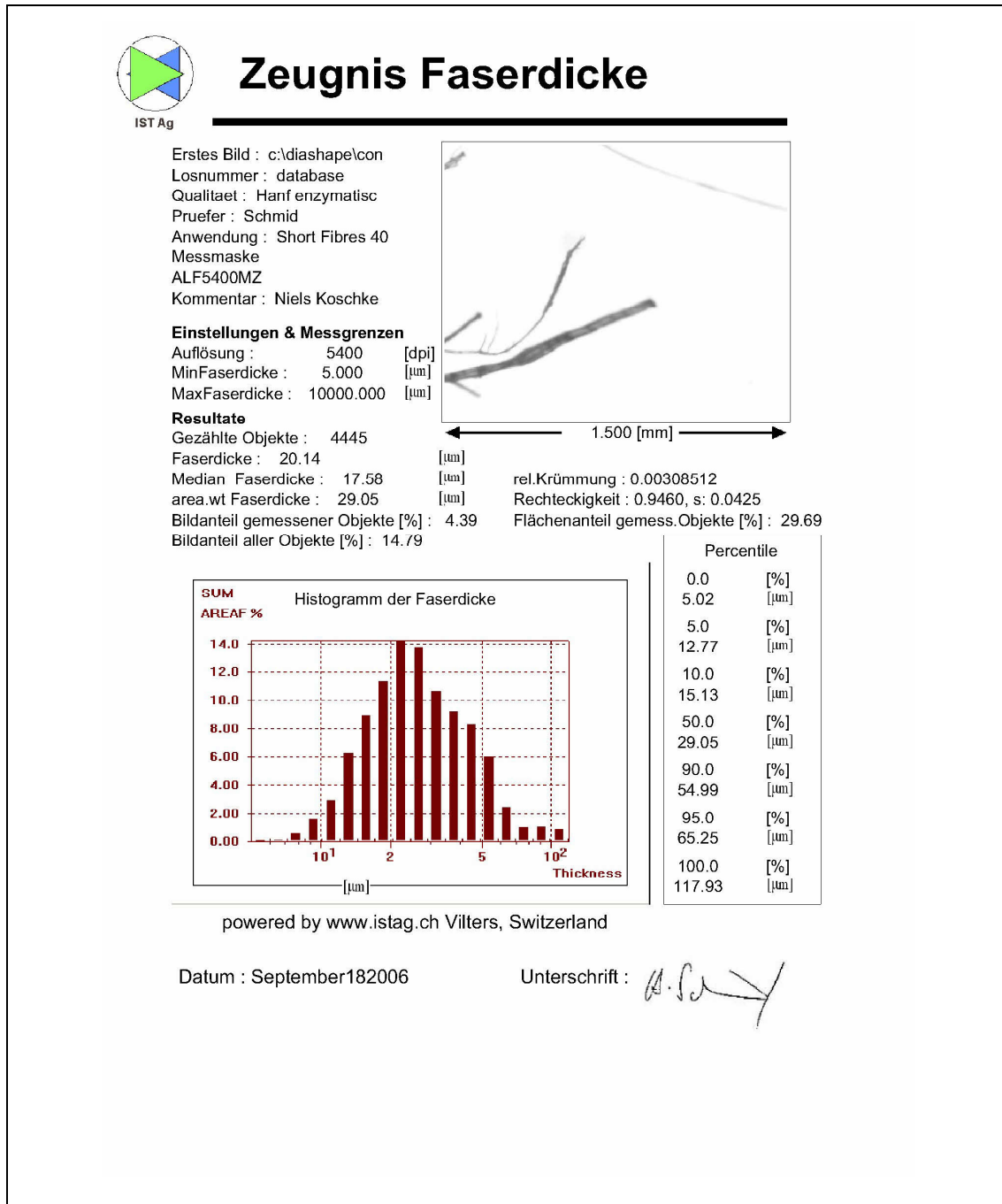


Abb. 53: Fibershape-Messzeugnis der Fa. IST AG. Dieses Messverfahren erlaubt eine große Anzahl von Proben in kurzer Zeit zu bearbeiten, da das Einbringen der Proben in den Diarahmen wenig Zeitaufwand erfordert. Eine direkte Vergleichbarkeit mit den Werten des OFDA-Verfahrens erscheint aufgrund der unterschiedlichen optischen Auflösungen nur nach Kalibrierung mit Faserstandards möglich.

Die Messverfahren zur Faserdurchmesserermittlung bestätigten die Heterogenität der Faserrohstoffe und die Notwendigkeit einer Kalibrierung für die Vergleichbarkeit der Faserqualitäten, die OFDA- und Fibreshape-Verfahren sind als Messstandards bereits etabliert (MÜSSIG & STEVENS 2010). Die Auflösung der Scanner/Abtaster erscheint noch problematisch. Bei dem Fibreshape Verfahren liegt die Grenze der Auflösung je nach Scannerleistung bei ca. 7 μm , mit mikroskopischer Bilderfassung bei 2,5 μm , beim OFDA-Verfahren liegt die Grenze der Auflösung bei ca. 4 μm . Beide Systeme ermöglichen über einen weiteren Messalgorithmus in der gleichen Messung auch eine Klassifizierung der Faserlängenverteilung einer Faserprobe (Siehe jeweilige Internetseiten der Hersteller OFDA und Innovative Sintering Technologies Ltd (IST AG)).

6.10.2 Festigkeit

Die Anwendung der bestehenden Normen zur Festigkeitsprüfung von pflanzlichen Naturfasern ist mit einer Reihe von Schwierigkeiten bei der Messung von Bastfasern verbunden. Da die Fasern in der Pflanze in der Regel nicht als Einzelfaser vorliegen, sondern als Faserkollektiv bzw. Faserelemente (HERZOG 1923, CESCUTTI & MÜSSIG 2005, MÜSSIG & STEVENS 2010), ist eine Festigkeitsmessung der Einzelfaser im Zugversuch mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Dazu zählt das Problem des Einflusses der vorgeschalteten Vereinzelnungsverfahren auf das Messergebnis und die Handhabung der Einzelfasern im mechanischen Prüfvorgang. Zur Bestimmung der Faserfestigkeit von Fasern der Bastfaserpflanzen haben CESCUTTI & MÜSSIG (2005) und MÜSSIG & STEVENS (2010), eine Reihe von Ergebnissen veröffentlicht, die unter anderem auf langjährigen Messreihen am Faserinstitut Bremen und dem Messlabor der Baumwollbörse Bremen beruhen. Dabei wurden die speziellen Unterschiede bei der Festigkeitsbestimmung zwischen den Einzelfasermessungen von Baumwollfasern und den Kollektivmessungen und Faserelementmessungen der Bastfasern heraus gestellt. Speziell die Befestigung der Fasern an den Klemmen im Zugversuch, wie sie auch in der DIN ISO 5079 beschrieben ist, hat starken Einfluss auf die Messergebnisse (MÜSSIG et al. 1999).

Die normierten Festigkeitsmessungen können z.B. durch eine Universalzug-Prüfmaschine (Einzelelement Zugversuch/Zugprüfmaschine mit einstellbarer Zuggeschwindigkeit und Zugkraft, Messvorschrift DIN 5079) oder ein Stelometer

(Strength-Elongation-Meter nach der Messvorschrift ISO 3060 1974, Pendel mit festem Abzugsgewicht) erfolgen.

Die Fasern werden im Prüfverfahren bis zum Bruch belastet und die gewichtsbezogene Höchstzugkraft und die Kraft-Dehnungskurve aufgezeichnet.

Ein Faserbruch kann in verschiedenen Variationen erfolgen. Ein Bruch zwischen den Faserenden benachbarter Faserzellenden, ein Bruch innerhalb der Zelle (in einer Einzelfasermessung) oder ein Bruch innerhalb des Faser-Kollektivs. Daneben kann es auch zum Abgleiten nebeneinanderliegender Fasern kommen, wenn diese nicht von Einspannklammer zu Einspannklammer reichen (FÖLSTER 1995, LAMPKE 2001). Die Fasern reißen durch die langsame Abzugsgeschwindigkeit nacheinander mit immer geringerem Querschnitt, der letztlich nicht dem zuvor gemessenen Anfangsquerschnitt entspricht und so die gemessene querschnittsbezogene Zugfestigkeit bei höherer Anzahl beteiligter Einzelfasern sinkt.

HEYLAND & KROMER (1995) weisen im Methodenbuch Industriefaser Lein im Kapitel Zugprüfung darauf hin, dass Brüche direkt an der Klammer, sowie Auszüge aus der Klammer nicht in die Festigkeitsbewertung mit einfließen dürfen. Es sollten nach dieser Vorschrift mindesten 25 gültige Zugprüfungen zur Bestimmung der Faserfestigkeit einer Probe herangezogen werden.

Mit weiteren Messgeräten ist eine Ermittlung einer querschnittsflächenbezogenen Kraft-Dehnungskurve möglich (z.B. gekoppelte Durchmesser–Festigkeitsmessgeräte der Fa. Diastron). In diesen Geräten geht der eigentlichen Zugprüfung eine laser-gestützte optische Querschnittsflächenmessung voraus, die in dem anschließenden Zugversuch als Parameter mit einfließt, um die querschnittsbezogene Festigkeit zu ermitteln. Dieses Verfahren arbeitet mit geringen Einspannlängen an einem Kunststoffträger, die Faserbündel werden mit UV-aushärtendem Kleber aufgebracht und dem Laser zugeführt. Die Fehlerquellen sind den übrigen Messverfahren ähnlich, es muss nach erfolgter Messung geprüft werden, ob mögliche Auszüge aus dem Träger und unsachgemäße Brüche vorliegen.

Die DIN EN ISO 5079 1996-02 schreibt verschiedene Prüfverfahren für Trockenprüfung und Nassprüfung vor. Die in der Literatur mehrfach genannte höhere Nassfestigkeit gegenüber der Trockenfestigkeit im Zugversuch bei Hanf und Lein wird für die Faserkollektiv- und Einzelfaserprüfung von BOBETH & MARTIN (1961) widerlegt.

Vorspannung der Fasern beim Zugversuch:

Die Messvorschrift an einer Universalzugmaschine schreibt eine geringe Vorspannung des Prüfmusters vor dem eigentlichen Befestigen in der unteren Klemmvorrichtung vor, um ein Verdrehen und eine schiefe Einspannlage zu verhindern. Bei geringen Faserdurchmessern und Einzelfasermessungen kann es so bereits zu Schädigungen der Faser vor dem eigentlichen Zugversuch kommen (NECHWATAL et al. 2003).

Auch die in der DIN 5079 vorgeschriebene Einspannlänge von 15 mm ist für die wesentlich kürzeren Einzelfasern und kleine Faserkollektive von Hanf und Lein nicht geeignet. Insofern zeigt sich die Schwierigkeit der Einordnung der Festigkeitswerte verschiedener Autoren bei unterschiedlichen Messverfahren mit den eigenen Ergebnissen (**Tab. 10**), so sind die Angaben von REUSSMANN (2002) für Grünhanf mit 55,1 cN/tex, Grünflachs mit 47,6 cN/tex und Grünnessel mit 62,5 cN/tex etwas höher angesiedelt, aber im Rahmen der normalen Heterogenitäten zu sehen.

E-Modul: Die Steigung der Kraft-Dehnungskurve im elastischen Bereich von 40-60 % der Höchstzugkraft beschreibt das E-Modul im Zugversuch, eine Messvorschrift zur Ermittlung des E-Moduls bei Bastfaserpflanzen am Beispiel für Industrielein findet sich bei HEYLAND & KROMER (1995).

Einfluss des Polymerisationsgrades auf die Festigkeitswerte: Der Anteil von amorphen und kristallinen Bereichen des Zellulosemoleküls beeinflusst die Nassfestigkeit durch unterschiedliche Wasseraufnahmefähigkeit. Die amorphen Bereiche vermögen mehr Wassermoleküle zu binden, als die kristallinen Bereiche der Cellulose (SONNENBERG 2008). Bei Flachs und Hanf konnte die in der Literatur beschriebene höhere Nassfestigkeit im Zugversuch an Einzelfasern und Faserkollektiven allerdings nicht bestätigt werden BOBETH & MARTIN (1961)

Festigkeiten in Verbundstoffen: In Verbundstoffen ist nicht allein die Festigkeit der Fasern ausschlaggebend. Ebenso beeinflussen die Faser-Matrixhaftung, die Größe, Länge und Form der Faserelemente, die Ladung der funktionellen Gruppen der Cellulose, des Lignins und der Hemicellulosen und die pektischen Bausteine in Wechselwirkung mit den Matrixpolymeren die Festigkeit des Verbundstoffes. Ein Beispiel zu diesem Zusammenhang zeigt REUSSMANN (2002) mit der Herstellung eines

Langfasergranulats mit gedrillten Flachsfasern und aufgeschmolzenen Polypropylenfasern. Bei einem Fasergehalt von 30% und einem PP-Gehalt von 70% zeigen sich bei 10 mm Faserlänge hohe Festigkeiten, bei größeren Längen kommt es nur noch zu einer geringen Zunahme der Verbundfestigkeit, bei geringeren Faserlängen zeigten sich deutlich kleinere Verbundfestigkeiten.

6.10.3 Modifikatorischer Einfluss auf die Faserfestigkeit

Bei einer thermischen Behandlung von Bastfasern kommt es zu einem Temperatureinfluss auf die Cellulosestruktur, speziell auf die Kristallinität. Die thermische Behandlung von Hanffasern mit Temperaturen über 200°C schädigt die Cellulosestruktur und damit die physikalischen Parameter Festigkeit, Dehnung und E-Modul. Bei Temperaturen unter 140 °C sind keine Veränderungen in der Cellulosekristallstruktur festzustellen (NYKTER et al. 2008, YOUNG & ROWELL 1985).

Chemischer Aufschluss: Starke Säuren und Basen können zu Schädigungen der Cellulosestruktur führen, sie beeinflussen die Beschaffenheit der Faseroberflächen und die Ladungsverhältnisse, die für Benetzung und Haftvermögen verantwortlich sind. Bei der chemischen Faserbehandlung kommt es zum Abbau und Verringerung der Gehalte von Fetten und Wachsen, die besonders bei den Leinfasern für die Festigkeit und die Qualität der Garne verantwortlich sind (Verringerung des Polymerisationsgrades, Veränderung der Cellulose I).

Eine ganze Reihe von Lösungsmitteln sind in der Lage Cellulose zu modifizieren (Salzhydrate, Cuoxam, Komplexbildner, Säuren), dies wird u.a. zur Gewinnung von Regeneratfasern genutzt (PETERS 2004). Eine Behandlung der Bastrohfasern mit Komplexbildnern und Enzymen wurde von ADAMSEN et al. (2002) und AKIN et al. (2007) beschrieben. Die Verbesserung der Bindungsmöglichkeiten der Enzyme an die Homogalacturonan-Regionen des Polymers erscheint durch die Bindung der Ca^{2+} Ionen im Komplex erleichtert, für bestimmte pectinolytische Enzyme (Pectat-Lyasen, Pectat-Hydrolasen) ist aber das Vorhandensein von Ca-Ionen als Katalysator für die Abbaureaktion notwendig (MUTTER et al. 1996), für andere Rhamnogalacturonasen reaktionsfördernd.

Enzymaktivität: Eine Reihe von Versuchen mit Enzymen hoher Cellulaseaktivität oder lange Einwirkungszeit einer Cellulase geringerer Aktivität führten zur Zerstörung der Cellulosepolymerkette und zur Faserschädigung mit Festigkeiten unter 18 cN/tex. Die Cellulaseaktivitäten (endo-, exo-Cellulase, Cellobiase und Glucanase, i.e. β -D-Glucan-4-glucanohydrolase) zeigen ein Optimum bei einem pH-Wert zwischen pH 4 und pH 6 bei ca. 36 °C (BERGHEM & PETTERSSON 1973).

Die Faserschädigung durch Cellulasen in den Enzymgemischen des sauren Wirkungsbereiches war in den Laborversuchen geringer als vermutet (u.a. LV-789 CZ, LV-791 PEX, LV-797 PEX), durch den Einsatz höherer Temperaturen und pH-Werte (60 bzw. 80 °C und pH 8), in den Laborversuchen zeigte die cellulolytische Aktivität geringen Einfluss auf die Faserfestigkeit.

Der Abbau von Hemizellulosen, pektischen Substanzen und von Lignin hat einen geringen Einfluss auf die Festigkeit der Einzelfaser, aber einen höheren Einfluss auf die Festigkeit des Faserkollektivs im Zugversuch. An der Einzelfaser ist nur die Cellulosestruktur für die Festigkeit von Bedeutung, bei Kollektiven die Verklebung der Fasern aneinander durch die funktionellen Gruppen der pektischen Substanzen und Hemizellulosen.

Eine geringe Röste ist für eine mikrobiologische/enzymatische Faseraufbereitung ausreichend und notwendig, bei Grünhanf war mit Zusatz der Enzyme nur ein geringerer Aufschlussfolg zu erzielen. Auch bei der enzymatischen Behandlung von Flachs gelangen die besseren Verfeinerungen mit bereits geröstetem Fasermaterial (PUTNINA et al. 2011, DOCHIA et al. 2013). Der Abbau der pektischen Faserkitsubstanz erfolgte mit Hilfe der kommerziellen Pectatlyasen bei Flachs mit dem höheren Anteil an Homogalacturonan leichter als beim Faserhanf, eine Simulation der Wasserröste oder der guten Feldröstequalitäten gelang bei ungeröstetem Material nicht zufriedenstellend.

Beim Einsatz der Enzymgemische Pectinex Smash bzw. Pectinex Ultra SP hätte der Einfluss der enthaltenen α -L-RG-Rhamnohydrolase (MUTTER et al. 1994) deutlicher ausfallen sollen, diese besitzt allerdings ein Temperaturoptimum von 60 °C, die optimale Temperatur beim Abbau von Standardpektin wird bei 40-45 °C erreicht. Mit den eingesetzten Enzymformulierungen konnten keine der Wasserröste entsprechenden Feinheitsqualitäten erreicht werden.

Quellung: Bei dem Quellungsprozess kommt es zur Wasseraufnahme im Lumen der Faserzelle, im molekularen Bereich lagert sich Wasser in amorphe und kristalline Bereiche des Cellulosemoleküls und an die polaren funktionellen Gruppen des Moleküls ein. Die Anlagerung von Wasser an kristalline Bereiche und eine Anlagerung an polare funktionelle Gruppen des Moleküls hat Einfluss auf die Faserfestigkeit und das Dehnungsverhalten (REUSSMANN 2002). Eine höhere Nassfestigkeit beim Zugversuch von Faserkollektiven und Einzelfasern konnte experimentell nicht aufgezeigt werden (BOBETH & MARTIN 1961).

Ernte- und Aufschlussverfahren: Ein Einfluss der Erntemethoden und des mechanischen Aufschlussprozesses auf die Festigkeit ist durch verschiedene Autoren untersucht worden, so hat nach GUSOVIVUS (2002) das Ernteverfahren einen höheren Einfluss auf die Faserfestigkeit als längere Röstzeiten. Auch Pflanzen, die einer Winterröste unterzogen wurden, wiesen ausreichend feste Fasern auf.

Problematisch ist die heterogene Ausgangssituation der eingesetzten Faserrohstoffe, deren Festigkeiten auch innerhalb eines Faserballens starke Schwankungen aufwies (**Tab. 10**), ein Einfluss einer möglicherweise fehlerhaften Einzelprobenauswahl durch den jeweiligen Bearbeiter während der Zugprüfung sollte durch eine entsprechende Arbeitsanweisung ausgeschlossen sein.

Durch den Verfasser durchgeführte Zugprüfungen zeigten allerdings eine weitere Fehlerquelle durch die mögliche subjektive Auswahl von Fasern aus den Proben, die einfacher zu manipulieren waren als z.B. Faserknäuel oder gröbere oder zu feine Fasern, um eine höhere Anzahl von Proben in limitierter Zeit zu bearbeiten.

6.10.4 Fasersortimente

Im Handel werden verschiedene Fasersortimente mit verschiedenen Faser-eigenschaften angeboten:

- Fasern hoher Festigkeit in Korrelation mit guter Feinheit. Mögliche textile Nutzung bzw. hochwertige technische Nutzung. In dieser Nutzungsvariante ist eine hohe Rohstoffabhängigkeit gegeben, die Hanffasersorten mit guten Hektarstroherträgen zeigen aus den untersuchten deutschen Anbaugebieten (in der vorliegenden Arbeit u. a. Fedora, Felina) relativ grobe Feinheiten und sind daher nicht für eine hochwertige textile Nutzung mit hoher Wertschöpfung geeignet.
- Fasern mit hoher Festigkeit bei geringer Feinheit. Diese Fasern betreffen die meisten Faserhanfsorten aus deutschen Anbaugebieten (s.o.), sie sind für die technische Nutzung in den meisten Verarbeitungswegen geeignet.
- 9 Fasern geringer Festigkeit und geringer Länge. Diese Fasern kommen für die Nutzung als Zuschlag, Füllstoff, Isolierung u. a. in Frage, sie fallen im Verarbeitungsprozess meist als Koppelprodukt an und haben eine geringe Wertschöpfung.

Eine mechanische Sortierung der einzelnen Fasersortimente ist über Karden-, Kämm- und Rüttelvorgänge mit weiteren Festigkeitsverlusten verbunden. Mit einem nassbiologischen Verfahren wie dem Einsatz von Enzymen oder von Bakterien-Kulturen gehen Reinigungsprozesse einher, die auch die Eigenschaften der Koppelprodukte verbessern und daher in der Wertschöpfungskette eine Rolle spielen können. So wird das Geruchsverhalten von Bauteilen aus den technischen Faserrohstoffen verbessert, der Staubgehalt sinkt, die Oberflächeneigenschaften polar/unpolar, Benetzungsverhalten und Matrixbindungseigenschaften können gezielt beeinflusst werden (KORTE 2006).

6.10.5 Modifikation: Sortenabhängige Eigenschaften

In Deutschland werden überwiegend Hohertragssorten des Faserhanfes angebaut. Das Anbauziel ist dabei ein hoher Strohertrag, nicht eine hohe textile Faserqualität mit möglichst homogenen Feinheiten. Der Nachteil der Strohertragssorten liegt in den relativ groben Feinheitsqualitäten, die anatomisch bedingt eine feine textile Langfaser nicht erreichen, bzw. nur an Magerstandorten feine Faserqualitäten auf Kosten des Ertrages zulassen (zum Zusammenhang von Saatchichte, Nährstoffversorgung und Ertrag von Faserhanf vgl. z.B. VON FRANKEN-WELZ et al. (1999); LOHMEYER (1998); SCHULZ (1998)). Für eine überwiegend technische Verwendung gelten die Feinheitsqualitäten der in Deutschland angebauten Sorten als ausreichend (u.a. persönliche Mitteilung eines Mitarbeiters des naturfaserverarbeitenden Automobilzulieferers Seeber). Die Feinheitsverteilungen von Flachs können anatomisch bedingt von Hanf nicht erreicht werden (**Abb. 6**), bei mehrfachen Kämmlvorgängen können allerdings unter starken Faserverlusten vergleichbare Feinheiten hergestellt werden (**Abb. 36**, **Abb. 39**), die Feinheitsverteilung guter Flachsqualitäten (kardierte Langfaser) sind dabei nicht zu erreichen.

Die Hanf-Sortenversuche von HÖPPNER & MENGE-HARTMANN (2007) in Deutschland zeigten einen signifikant geringeren Faserdurchmesser für die Faserhanfsorte Fasamo, die dort verwendete Methode der Einzelfaserdurchmesser-Ermittlung ist nicht mit anderen etablierten Methoden der Feinheitsmessung (s. Abschnitt Feinheitsmessung) direkt vergleichbar.

6.11 Abwasserproblematik: Abbauprodukte der Aufbereitungsverfahren - Zusammensetzung der Röstwasser

Schon um 1929 wurden von HERZOG Untersuchungen der Hanfröste, speziell von Kaltwasserröste und Kanälröste unternommen, dabei wurden keine Angaben über die Zusammensetzung der entstehenden Abwässer gemacht. Es liegen eine Reihe von Untersuchungen bei der Verarbeitung von anderen Bastfaserpflanzen vor. Die Angaben zu den Abwässern, die bei einem Wasserrösteverfahren von Flachs entstehen, scheinen den Werten für Hanf zu entsprechen (Messwerte: MANSKE, IUW Bremen, BMBF-Naturfaserprojekt 2003). Die Zusammensetzung des Röstwassers von Flachs zeigen verschiedene Autoren, die Werte finden sich in der **Tab. 17** (KEMPA & BARTOSZEWSKI in SHARMA & VAN SUMERE 1992, AYUSO 1996). Am IUW

Bremen wurden aus den Laboranlagenversuchen Abwasser von 500 g Faserhanf in 10 l Flotte untersucht, die vergleichbaren Werte finden sich ebenfalls in der. Für die Abwasserbehandlung spielen die organischen Säuren, die Salzfracht und die anfallenden Ligninmengen eine große Rolle (ca. 175 kg Lignin je Tonne Hanfganzpflanze). Die Reinigung der Abwässer im BMBF-Naturfaserprojekt über die verschiedenen Reinigungsstufen gelang soweit, dass eine Entsorgung über die normale Kanalisation erfolgen durfte (BMBF 2003). Die Problematik der Abwasserreinigung ist bei allen nassen Aufbereitungsvarianten gegeben, technisch kann dies mit Ultrafiltration und belüfteten Reaktoren gelöst werden, wenn keine energetische oder stoffliche Nutzung erfolgen kann.

Tab. 17: Vergleichswerte verschiedener Abwasseruntersuchungen von Faserbehandlungen.

Parameter des Röste- Abwassers (Flottenverhältnis 1:12, bzw. 1:20)	MEINCK et al. in AYUSO1996: Werte für Flachs. HANF 1997	SHARMA & VAN SUMERE 1991: Werte für Flachs	MANSKE IUV BREMEN Werte für Hanf aus dem BMBF Projekt 2002	6 Monatswerte für Konservat-Hanf FNR Projekt FENAF 2012
Organische Säuren	1.500-6.000 mg/l	1.500-6.000 mg/l		12,52 % TS
Gesamtschwebstoffe	5-150 mg/l	100-200 mg/l		
Abdampfückstände	1.000-6.500 mg/l	-		
BSB 5	1.300-3.600 mg/l	1.000mg/l bzw. 1.300-3.600 mg/l		
CSB	625-3.750 mg/l	2.500mg/l bzw. 1.500-6.000 mg/l	2.460 mg/l	
Glühverlust	550-3.500 mg/l	-		
Essigsäure	61,2% organ. Säure	10,5-15% organ. Säure		3,70% TS
Buttersäure	31,7% organ. Säure	80-83% organ. Säure		3,80% TS.
Propionsäure	6,5% organ. Säure	3-4% organ. Säure		1,57% TS.
Ameisensäure	0,6% organ. Säure	-	-	-
Valeriansäure	0,6% organ. Säure	0,4-1,3% organ. Säure		0,69% TS
Capronsäure	n.b.	n.b.	n.b.	0,31% TS
Gesamtstickstoff	7-109 mg/l	-	18,3 mg/l	0,85% TS
Ammonium (NH ₃)	3-19 mg/l	44,3 mg/l	(NH ₃) 20,39 [mg/l] (NH ₄) 21,6 [mg/l]	
Phosphat (P ₂ O ₅)	5-235 mg/l	5,1 mg/l	(P ₂ O ₅) 256,1 [mg/l] (PO ₄) >191,4 [mg/l]	
Kalium (K ₂ O)	101-918 mg/l	-	-	
Milieu	-	pH 4,5 – 5,5 (-7,2)	pH 5,95 (bei 21,6°C)	pH 5,58

Die **Tab. 18** stellt die Untersuchungsergebnisse zur Produktion von organischen Verbindungen im Prozess der anaeroben Lagerung von Hanfganzpflanzen dar. Die

Ergebnisse sind dem FENAF-Projekt zur Feuchtgutkonservierung von Faserhanf am Leibniz-Institut ATB, Bornim entnommen (FENAF 2012). Es handelt sich um eine HPLC-Untersuchung der Inhaltsstoffe von Einlagerungsvarianten einer Rostocker Modellsilage (Romos) von 2009/10.

Tab. 18: HPLC-Untersuchung der Abbauprodukte einer Feuchtkonservierung von Faserhanf (eigene Versuchsreihe am Leibniz-Institut ATB, Bornim. Projekt FENAF 2012).

Verbindung	Anaerobe Lagerung 2 Wochen	Anaerobe Lagerung 4 Wochen	Anaerobe Lagerung 6 Wochen	Anaerobe Lagerung 6 Monate
Milchsäure [% TS]	0,44±0,03	0,29±0,03	0,13±0,03	0,00
Ethanol [%TS]	0,92±0,17	0,81±0,02	0,6±0,08	0,64±0,00
Propanol [%TS]	0,08±0,02	0,15±0,00	0,09±0,00	0,11±0,01
Essigsäure [%TS]	1,86±0,14	2,57±0,14	2,40±0,16	3,74±0,01
Propionsäure [%TS]	0,26±0,02	0,28±0,02	0,53±0,01	1,57±0,00
i-Buttersäure [%TS]	0,01±0,00	0,05±0,03	0,15±0,02	0,72±0,01
n-Buttersäure [%TS]	0,49±0,05	0,7±0,07	1,04±0,04	3,14±0,04
i-Valeriansäure [%TS]	0,03±0,00	0,01±0,00	0,03±0,00	0,25±0,00
n-Valeriansäure [%TS]	0,02±0,02	0,01±0,00	0,09±0,04	0,44±0,00
Capronsäure [%TS]	0,01±0,01	0,01±0,01	0,03±0,00	0,16±0,01

Bei der Feuchtkonservierung kommt es zur Abnahme der Milchsäure-Anteile und zu einer Zunahme der Anteile von Essig-, Butter-, Propion-, Valerian- und Capronsäure. Dabei sind neben der allgemeinen Abwasserproblematik besonders die organischen Säuren Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure bezüglich Ihrer Geruchsentwicklung nachteilig für die weitere Verwendung der Faserprodukte. Die bei der Untersuchung nicht erfassten Nebenprodukte der Gärung wie Ketone und Aldehyde spielen ebenfalls eine Rolle bei der olfaktorischen Wahrnehmung der Konservierungsprodukte (IDLER, LEIBNIZ-INSTITUT ATB 2012, mündl. Mitteilung). Bei der weiteren Verarbeitung der Produkte in Anlagen wie Schneckenextruder, Hammer- oder Scheibenmühle, sollte der Wärmeeintrag mit Temperaturen über 200°C in das Produkt vermieden werden. Ein mäßiger Wärmeeintrag kann zu einer

Verminderung der flüchtigen organischen Säuren, von Aldehyden (Furfural) und Ketonen führen. Dies vermindert die olfaktorischen Auffälligkeiten des Produktes (KARUS et al. 2003, KNOBELSDORF et al. 2009). Bei höheren Temperaturen können durch Karamellisierung der Kohlenhydratbestandteile und des Lignins weitere negative Geruchsauffälligkeiten entstehen (KARUS et al. 2003), Temperaturen über 150°C verringern die Festigkeit des Produktes mit der Zersetzung der Cellulosepolymere und die nicht reversible Umwandlung der nativen kristallinen Cellulose I Struktur in Cellulose IV (YOUNG & ROWELL 1985). Die olfaktorischen Merkmale, Griff und Haptik der Faserrohstoffe können derzeit nicht ausreichend in einer normierten Messcharakteristik umgesetzt werden, die jeweilige Klassifizierung erfolgt meist in der Praxis durch entsprechend geschulte Personen.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit konnte zeigen, dass eine Reihe von kommerziell erhältlichen pektinolytischen Enzymgemischen unterschiedlichster Anwendungsgebiete in der Lage sind, die pektischen Kohlenhydratpolymere von Faserhanf und Flachs abzubauen und die Faserbündel zu vereinzeln. Faserschädigungen zeigen sich durch eine Abnahme der Faserbündelfestigkeit bei einer Reihe von Behandlungsvarianten, so durch den Einsatz von Tensiden und in den Produkten enthaltene Cellulasen. Auch bei klassischen Faseraufbereitungsmethoden mittels starker Laugen und Säuren und bei den Bleichprozessen entstehen Faserschädigungen, diese können teilweise durch geänderte Behandlungsparameter bei den verschiedenen Varianten vermindert werden.

Die Aufschlussversuche zeigten deutlich die Abhängigkeit der erreichbaren Qualitäten vom Rohmaterial, ungeröstete Varianten konnten in den meisten enzymatischen und chemisch-physikalischen Versuchen nicht ausreichend aufgeschlossen werden, bei gutem feldgerösteten Ausgangsmaterial waren sehr gute Feinheiten und Festigkeiten zu erzielen. Die mit den untersuchten enzymatischen Aufbereitungsvarianten von Faserhanf erreichbaren mittleren OFDA-Faserbreitenverteilungen lagen im Bereich von 20 bis 23 μm bei einer mittleren Stelometerfestigkeit von 36 bis 38 cN/tex. Die Ergebnisse waren stark vom Rohmaterial abhängig, so lagen die Werte für das Material Faserhanf GDE02 bei einer OFDA-Faserbreitenverteilungen von 27 bis 30 μm und bei Festigkeiten um 27 cN/tex. Die Kennwerte, die mit ungeröstetem, trockenem Material zu erzielen waren, zeigten keine ausreichenden Qualitäten. Dies entspricht den Beobachtungen anderer Autoren für die Ultraschall- und Dampfdruckaufschlussverfahren (PUTNINA et al. 2011, DOCHIA et al. 2013). Eine Nachbildung von exzellenten Feld- und Wasserröstevorgängen mit den damit verbundenen guten Faserqualitäten konnte mit den geprüften Enzymprodukten und Rohstoffen nicht erreicht werden.

In den natürlichen Röstvorgängen der Wasser- und Feldröste kommt es am Fasermaterial zum Abbau von Rhamnogalacturonan und nicht allein vom Galacturonsäure. Die Rolle der Rhamnogalacturonasen im Abbau der pektischen Substanzen ist höher zu bewerten, als bisher angenommen. Die Unterschiede der Zusammensetzung der pektischen Substanzen bei Flachs und Hanf liegen im höheren Gehalt von Homogalacturonan beim Flachs, im Veresterungsgrad der Galacturonsäuren und der Seitenkettensammensetzung, im Verhältnis Homogalacturonan zu Rhamnogalacturonan sowie im Ligningehalt und dessen Zusammensetzung (das Verhältnis Syringyl- zu Guaiacyl-Lignin

ist beim Flachs um die Hälfte geringer als beim Hanf (MÜSSIG & STEVENS 2010, DEL RIO et al. 2007).

Die untersuchten heimischen Hanfqualitäten eignen sich nur wenig für die hochwertige textile Nutzung. Der aufbereitete Faserhanf zeigte sich aufgrund der schlechten Feinheiten des Langfasermaterials und der gekürzten Fasern nur für technische Textilien und weitere technische Verwendung als Festigungs- und Füllfasern z.B. in Kunststoffcompunden geeignet.

Die Umsetzung der Laborergebnisse in die wesentlich größeren Maßstäbe einer Laboranlage und Pilotanlage gelang in Grundzügen, es zeigten sich verschiedene Lösungsansätze für die auftretenden Problematiken Abtransport der gelösten Kohlenhydratpolymere und -Oligomere von der Faser, Steuerung der Temperaturführung, Abwasserreinigung, Fasertrocknung und Verfilzung.

Die gemessenen Abwasserparameter in den untersuchten Nassbehandlungsvarianten entsprechen den Werten, wie sie in der Literatur beim Verlauf einer traditionellen Wasser- röste beschrieben werden.

Die Messverfahren zur Faserdurchmesserermittlung bestätigten die Heterogenität der Faserrohstoffe und die Notwendigkeit einer Kalibrierung für die Vergleichbarkeit der Faserqualitäten, die OFDA- und Fibreshape-Verfahren sind als Messtandard bereits etabliert (MÜSSIG & STEVENS 2010).

Die Auflösung der Scanner/Abtaster erscheint für die Einstufung der Faserbreitenklassen der Einzelfasern noch problematisch (Bei dem Fibreshape-Verfahren liegt die Grenze der Auflösung je nach Scannerleistung bei ca. 7 µm, mit mikroskopischer Bilderfassung bei 2,5 µm, beim OFDA-Verfahren liegt die Grenze der Auflösung bei ca. 4 µm).

Die Ermittlung der Faserfestigkeiten mittels Stelometer/Zugversuch zeigt die Hauptschwierigkeiten beim Einspannvorgang der Einzelfasern in die Klemmvorrichtung bzw. bei der Kollektivprüfung in der Beurteilung der gültigen Zugversuche, da bestimmte Bruchvarianten in der Auswertung nicht berücksichtigt werden sollten und eine mikroskopische Betrachtung der Bruchstellen zur Beurteilung notwendig ist (HEYLAND & KROMER 1995).

Die erreichbaren Aufschlussergebnisse sind von den Rohstoffqualitäten abhängig, die Charakterisierung des Röstgrades und der weiteren physikalischen Faserkennwerte (Festigkeit, Dehnung, E-Modul, Faserbreite) des Rohmaterials ist bei sehr heterogenen Rohstoffen über die Verfahren OFDA, Airflow, Fibreshape und Stelometer bzw. Zugversuch weiter von der Erfahrung der beteiligten Verarbeiter zur Qualitätsbeurteilung

einzelner Chargen abhängig. Olfaktorische Merkmale, Griff und Haptik können derzeit nicht ausreichend in einer normierten Messcharakteristik umgesetzt werden.

8 Summary

This work shows that some commercially available pectinolytic enzymes used for different purposes were able to depolymerize pectic carbohydrate polymers from fibre hemp and flax and to gain single fibres from fibre bundles. Fibre damage is evident in the decrease of fibre bundle strength in some treatments, i.e. the use of tensides and cellulases that are included in some of the enzyme preparations. Fibre damage is also caused by classical fibre treatments by strong acid and alkali and in bleaching processes, but can be reduced by adapted processes. The tests performed showed a clear dependency of achievable quality on the raw material. In most cases non retted varieties could not be digested sufficiently by enzymatic or chemo-physical treatments, whereas field retted material could reach good finesse and strength. The average optical fibre diameter distribution in the examined enzymatic treatment varieties of fibre hemp were in the region of 20 to 23 μm with a stelometer strength of 36 to 38 cN/tex. The results were strongly dependent on raw material. Fibre hemp variety GDE02 showed an OFDA fibre width distribution of 27 to 30 μm with a fibre strength of 27 cN/tex. The characteristic values that could be achieved with dry unretted material did not show acceptable quality. This correlates with the results of other authors for ultrasonic treatment and steam explosion treatment (PUTNINA et al. 2011, DOCHIA et al. 2013). A simulation of an excellent field and water retting process with its associated high fibre qualities could not be achieved with the tested enzyme products and raw materials. In the natural field and water retting process there is a decrease of fibre associated rhamnogalacturonan and (not solely) of galacturonan. The role of rhamnogalacturonases in the degradation of pectic substances is more important than indicated before. The differences in the composition of pectic substances from flax and hemp are such that there is a higher content of galaturonic acid in flax, a different grade of esterification in the galacturonic acid, in the compounding of the side chains, in the homogalacturonan to rhamnogalacturonan ratio and in lignin content and composition (the ratio of syringyl to guaiacyl-lignin in flax is nearly half of the ratio in hemp (MÜSSIG & STEVENS 2010, DEL RIO et al. 2007)). The tested native hemp qualities were not adequate for high value textile use. Because of the inadequate finesse of long fibre material and the shortened fibres the

processed fibre hemp is only suitable for technical textiles and other technical purposes such as as a filling and strengthening material (e.a. in plastic compounds).

The replication of the experimental results in the much more demanding conditions of a laboratory facility and pilot plant resulted in some success in fundamental areas. It showed different approaches to solving the surfacing problems of removal of dissolved carbohydrate polymers and oligomers of the fibre, temperature control, contaminated water disposal, fibre drying and felting. The waste water parameters in the wet fibre treatments corresponded with those described by other authors for traditional water retting. The measuring methods for fibre diameter analysis showed the heterogeneity of the fibre raw material and the necessity to standardise measures of fibre quality in order to allow comparison. The OFDA- and Fibreshape-methods have already been established (MÜSSIG & STEVENS 2010).

The optical resolution of the scanner systems still seem to be problematic for the fibre diameter classification of single fibres (fibreshape-method has a limited resolution of around 7µm, depending of the scanner type, microscopical detection at around 2,5µm, and the OFDA-Method at around 4µm).

The measurement of fibre strength by stelometer/tensile-test shows the main difficulties with the mounting of single fibres in a grip or with the fibre collective test in the tensile test. Some breakage variations should not be included in the evaluation, and a microscopical analysis of the breakage is necessary (HEYLAND & KROMER 1995).

The achievable digestion results are dependent on the raw material, the characterisation of retting degree and of the physical fibre characteristics of the raw material (Strength, elongation, E-Modul, fibre diameter). They are possible to achieve by OFDA, Airflow, Fibreshape and Stelometer/tensile tests, but very heterogenic raw material is still dependent on the experience of the manufacturers in evaluating single charges. Olfactorial characteristics, haft and haptic could not adequately be implemented as an adequate standard method at this point.

9 Literaturverzeichnis

- ADAMSEN, A.P.S., AKIN, D.E., RIGSBY, L.L. 2002: Chelating Agents and Enzyme Retting of Flax. Textile Res. J. No.4, 296-302.
- AKIN, D.E., DODD, R.B., PERKINS, W., HENRIKSSON, G., ERIKSSON, K.-E.L.: 2000: Spray enzymatic retting: A new method for processing flax fibers. Textil Research Journal. 70, pp.486-494.
- AKIN, D.E., CONDON, B.D., SOHN, M., FOULK, J.A., DODD, R.B., RIGSBY, L.L. 2007. Optimization for enzyme retting of flax with pectate lyase. Industrial Crops and Products. 25:136-146. 2007.
- ALDINGTON, S., FRY, S.C. 1993: Oligosaccharins. Adv. Bot. Res. 19. Pp.1-101.
- APPENDINO, G., GIBBONS, S., GIANA, A., PAGANI, A., GRASSI, G., STAVRI, M. 2008: Antibacterial cannabinoids from Cannabis sativa: a structure-activity study. J Nat Prod 71: 1427–1430.
- AVROVA, N.P. 1975: Synthesis of pectinolytic enzymes by *Clostridium felsenium* and their hydrolysis of the pectinsubstances of flax strow. Appl. Biochem. Microbiol (9). pp.648-652.
- AYUSO, S. 1996: Faseraufschluß bei Hanf: Ansätze für einen ökologische Vergleich verschiedener Aufschlussverfahren für die textile Nutzung. Nova Institut, Hürth.
- BÄUMER, R., DRIELING, A., HARIG H. 1996: Ermittlung von Stapelfaserkenndaten aus Bündeluntersuchungen. DVM Werkstoffprüfung 1996 (Bad Nauheim).
- BLAKE, A.W., MARCUS, S.E., COPELAND, J.E., BLACKBURN, R.S., KNOX, J.P. 2008: In situ analysis of cell wall polymers associated with phloem fibre cells in stems of hemp, Cannabis sativa L. Planta. 2008 Jun; 228(1):1-13.
- BOBETH, W., MARTIN, H. 1961: Zur Nassfestigkeit der Stengel, Blatt- und Fruchtfasern. Faserforsch. Textiltech.12 (12) 587-593.
- BÖCSA, I. 1995: Die Hanfzüchtungen in Ungarn; Zielsetzungen, Methoden und Ergebnisse. Tagungsband des Symposiums Biorohstoff Hanf in Frankfurt a.M., 200-215.
- BÖCSA, I., KARUS, M. 1997: Der Hanfanbau. CF Müller-Verlag, Köln, 1997.

- BÖCSA I., KARUS M., LOHNMEYER D. 2000: Der Hanfanbau. Botanik, Sorten, Anbau und Ernte, Märkte und Produktlinien. 2. Auflage. Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster-Hiltrup 2000.
- BÖCK, H. 1993: in: HERER, J., 1994: Die Wiederentdeckung der Nutzpflanze Hanf Cannabis Marihuana. Mit einer Kurzstudie vom Katalyse-Institut für angewandte Umweltforschung e. V. Hrsg. M. BRÖCKERS, Zweitausendeins, Frankfurt/Main.
- BREDEMANN, G. 1922: Die Bestimmung des Fasergehaltes in Bastfaserpflanzen bei züchterischen Untersuchungen. Faserforschung 2, pp. 239-259.
- BREDEMANN, G. 1942: Die Bestimmung des Fasergehaltes bei Massenuntersuchungen von Hanf, Flachs, Fasernesseln und anderen Bastfaserpflanzen. Faserforschung 16, pp. 14-39.
- BREDEMANN, G. 1956: Die grosse Brennnessel (*Urtica dioica* L.). – Forschungen über ihren Anbau zur Fasergewinnung. Mit einem Anhang über ihre Nutzung für Arznei- und Futtermittel sowie technische Zwecke von Kurt Garber. Akademie-Verlag, Berlin 1959.
- BRESINSKY, A., KÖRNER, C., KADEREIT, J. W., NEUHAUS, G., SONNEWALD, U. 2008: Strasburger Lehrbuch der Botanik. Spektrum Akademischer Verlag 2008
- BRETT, C., WALDRON, K. 1996: Physiology and biochemistry of plant cell walls. Topics in Plant Functional Biology: 1. 1996
- BRÜHLMANN, F. 1994: Pectinolytic enzymes from actinomycetes for the degumming of ramie bast fibers. Ph. D. Thesis No10911, ETH Zürich.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG 2004: Abschlussbericht Verbundprojekt Bioproduktion: Neues nachhaltiges Produktionsverfahren zur Herstellung innovativer Materialien für technische Anwendungen und Textilien mittels biotechnologischer Modifikation von Naturfasern. BMBF 2004.
- BUTTER, M. 2001: Hanf Das weiße Gold der Batschka - ein nachwachsender Rohstoff heute? Verlag Books on Demand, 2001.

- CESCUTTI, G., MÜSSIG, J. 2005: Eigenschaften von Naturfasern und ihre zuverlässige Datenerfassung. in: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. Gülzower Fachgespräche Band 26. Studie zur Markt- und Konkurrenzsituation bei Naturfasern und Naturfaser-Werkstoffen (Deutschland und EU). FNR 2005
- CHAPLIN, M.F. 1994: Monosaccharides. In: M.F. Chaplin & J.F. Kennedy (eds.) Carbohydrate analysis: a practical approach, (pp. 3). IRL Press, Oxford.
- COLQUHOUN, I.J., DE RUITER G.A., SCHOLS, H.A., VORAGEN, A.G.J. 1990: modified hairy regions of apple pectin. Carbohydr. Research 206 (1990) pp. 131-144.
- CRISTEN, O. & SCHULZE, B. 1997: Produktionstechnik der Hanferzeugung I – Beitrag des Pflanzenbaus. In: HANF, C.-H. 1997. Anbau, Ernte und Aufbereitung sowie Verwendung von Hanf. Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe, Band 7, Teil 2, Landwirtschaftsverlag GmbH Münster, S. 179-250.
- CRONIER, D., MONTIES, B., CHABBERT, B. 2005: Structure and Chemical Composition of Bast Fibers Isolated from Developing Hemp Stem. J. Agric. Food Chem. 2005, 53, 8279-8289
- COSGROVE, D.J. 2005: Growth of the plant cell wall. Nature reviews molecular cell biology 6. 850-861. 2005
- DARVILL, A.G., MCNEIL, M., ALBERSHEIM, P. 1978: Structure of plant cell walls. VIII. A new pectic polysaccharide. Plant. Physiol., 62. 418-422.
- DARVILL, A., AUGUR, C., BERGMANN, C. 1992: Oligosaccharins- Oligosaccharides that regulate growth, development and defence responses in plants. Glycobiology, 2, pp. 181-198.
- DE 69007267T2 SCHWAN, G. 1994: Bleiche von Textilien mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd.
- DEFERNE, J.L., PATE, D. W. 1996: Hemp seed oil: A source of valuable essential fatty acids. Journal of the International Hemp Association 3(1): 1, 4-7 1996.
- DEL RIO, J.C., GUTIERREZ, A., RODRIGUEZ, I. M., IBARRA, D.; MARTINEZ, A.T. 2007: Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2007), 79(1-2), 39-46.

- DE MEIJER, W.J.M., VERTREGT, N., RUTGERS, B., WAART, M. VAN DE. 1995 . The pectin content as a measure of the retting and rettability of flax. Ind crop prod. 4 (4): pp. 273-284.
- DERMINOT, J., TASDHOMME, M. 1977: Mise au point d'une methode d' analyse chromatographiques des sucres et exemples d'application aux fibre techniques du lin.
- DESCHATELETS, L., YU, E.K.C. 1986: A simple pentose assay for biomass conversion studies, Appl. Mikrobiol. Biotechnol. 24, pp. 379-385.
- DE VRIES, J.A., DEN UIJLA, C.H., VORAGEN, A.G.J., ROMBOUTS, F.M., PILNIK, W. 1982: Structural features of the neutral sugar side chains of apple pectic substances. Carbohydrate Polymers Volume 3, Issue 3, 1983, Pages 193-205.
- DILLMAN, A.C. 1953: in KAPPERT & RUDORF: Handbuch der Pflanzenzüchtung Bd.5 pp. 264-367, 1953
- DINGLE, J., REID, W.W., SOLOMONS, G.L. 1953: The enzymic degradation of pectin and other polysaccharides. II. Application of the „cup-plate“-assay to the estimation of enzymes. J. Sci. Food Agric. 4. pp. 149-155.
- DIN ISO 2370: Textiles — determination of fineness of flax fibres- permeametric methods, 1980. Ref. Np. ISO 2370-1980 (E).
- DIN 60905: Tex system; Grundlagen, Umrechnungen, Rundung errechneter Feinheiten.
- DOCCIA, M., SÎRGHIE, C., COPOLOVICI, L. 2013: Degumming process of flax at industrial pilot scale. Institute of Technical and Natural Sciences Research-Development of Aurel Vlaicu University, Romania.
- DREYER, J., MÜSSIG, J., KOSCHKE, N., IBENTHAL, W.D., & HARIG, H. 2002: Enzymatic Separation of Hemp (*C. sativa*) and Nettle (*U. dioica* L. *convar. fibra*) fibre. Journal of Industrial Hemp. No. 1/2002.
- DRIELING , A., BÄUMER, R., MÜSSIG, J. HARIG, H. 1999: Möglichkeiten zur Charakterisierung von Festigkeit, Feinheit und Länge von Bastfasern. Technische Textilien, Jahrgang 42, Heft 4 1999.
- DRIELING , A. 2001: Use of the OFDA for Determining the Fineness Distribution of Bast Fibres like Flax or Hemp. Internetseite Fa. Hornik www.hornik.ch 2001.

- DUMVILLE, J.C. & FRY, S.C. 2000: Uronic acid- containing oligosaccharins: their biosynthesis, degradation and signaling roles in non-diseased plant tissues. *Plant Physiol. Biochem.* 38: 125-140.
- ENGELSEN, S.B., CROS, S., MACKIE, W., PÉREZ, S. 1996: A molecular builder for carbohydrates: applications to polysaccharides and complex carbohydrates. *Biopolymers* 39: 417-433.
- ELSOHLY, MA. 2001: Chemische Bestandteile von Cannabis. In: Grotenhermen, F. (Hrsg): Cannabis und Cannabinoide. Pharmakologie, Toxikologie und therapeutisches Potential. Verlag Hans Huber, Bern, 2001: S.45-55.
- EP 0557730 A1 PFEIFFER, J., RAIMANN, W. 1997: Bleichregulator-Zusammensetzung und Bleichverfahren damit. BASF 1997.
- FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. 2012: Jahresbericht 2010/2011. S. 19. Gülzow 2012
- FLADER, C. & NEUER, H. 1939: Der Deutsche Hanfanbau. Parey-Verlag Berlin 1939.
- FÖLSTER, T. 1995: Nachwachsende Rohstoffe in technischen Anwendungen am Beispiel Fasern/ Vliese, Textilveredlung, Band 30, Heft 1/2, 1995.
- FLEISCHER, A., O'NEIL, M.A., EHWALD, R. 1999: The pore size of non-graminaceous plant cell walls is rapidly decreasing by borate ester linking of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II. *Plant Physiol.* 121, 829-838. 1999.
- FRANZ, G., BLASCHEK, W., 1990: Cellulose, *Methods Plant Biochem.* 2, pp. 291-322.
- FÜRL, C., PECENKA, R., IDLER, C., GRUNDMANN, P. 2007: Verfahren der Gewinnung und Verarbeitung von Naturfasern. Vortrag 15. Arbeitswissenschaftliches Seminar des VDI-MEG-Arbeitskreises Arbeitswissenschaften im Landbau Universität für Bodenkultur Wien, März 2007.
- GIDLEY, M.J., MORRIS, E.R., MURRAY, E.J., POWELL, D.A., REES, D.A. 1979: Spectroscopic and stoichiometric characterization of the calcium-mediated association of pectate chains in gels and in the solid state. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 22, pp. 990-992
- GMINDER, E. 1931: Deutsches Reichspatent DRP 402255.

- GRIGORYEV, S., MIROSHNIKOV, A. 1998: The history of cultivation of hemp in Russia. Internet-Homepage des VIR (Vavilov Institut of Plant Industry). [http:// www.vir.ru](http://www.vir.ru).
- GUSOVIVUS, H.-J. 2002: Stoffwandlungen und Umwelteinflüsse in Verfahrensketten für Faserhanf. Cuvillier-Verlag Göttingen, 138 s. 2002.
- HAMILTON, J.K. 1962: The behaviour of wood carbohydrates in technical pulping processes. Pure and Applied Chemistry, 1962.
- HANF, C.-H. 1997: Anbau, Ernte und Aufbereitung sowie Verwendung von Hanf. Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe, Band 7, Teil 2, Landwirtschaftsverlag GmbH Münster, S. 179-250.
- HANSEN, H. 1994: Verfahren zur Abreifesynchronisation von Faserlein und Einleitung einer Standröste, Forschungsbericht Agrartechnik des Arbeitskreises Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft, Dissertationsschrift, Kiel, 1994.
- HEERMANN, P. 1921: Technologie der Textilveredelung, Springer Verlag, Berlin 1921.
- HEERMANN, P., HERZOG, A. 1931: Mikroskopische und mechanisch-technische Textiluntersuchungen. Julius Springer Verlag, Berlin 1931.
- HEREDIA, A., JIMÉNEZ, A., GUILLÉN, R. 1995: Composition of plant cell walls. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1995; 200(1): 24-31.
- HERER, J., BRÖCKERS, M. 1994: Die Wiederentdeckung der Nutzpflanze Hanf, Cannabis Marihuana. Katalyse-Institut, Verlag 2001, 1994.
- HERZOG, A. 1926: Die Unterschiede der Flachs- und Hanffaser. Springer Verlag, Berlin 1926.
- HERZOG, O. 1927: Technologie der Textilfasern: Hanf und Hartfasern. Springer Verlag, Berlin 1927.
- HEUSSER, O. 1924: Der deutsche Hanf. Neuere Beobachtungen und Versuchsergebnisse auf dem Gebiet des Hanfanbaues. Herzel-Verlag 1924.
- HIS, I., ANDÈME-ONZIGI, C., MORVAN, C., DRIOUICH, A. 2001: Microscopic studies on mature flax fibres embedded in LR white: immunogold localization of cell wall matrix polysaccharides. J. Histochem Cytochem 49: 1525-1536.

- HIMMELSBACH, D. S.; KHALILI, S. & AIKIN, D. E. 1998: FT-IR microspectroscopic imaging of flax (*Linum usitatissimum* L.) stems. *Cellular and Molecular Biology* 44 (1). p 99-108.
- HIMMELSBACH, D. S.; KHALILI, S. & AIKIN, D. E. 2002: The use of FT-IR microspectroscopic mapping to study the effects of enzymatic retting of flax (*Linum usitatissimum* L.) stems. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 82 (7). P 685-696.
- HOFFMANN, W. 1961: *Handbuch der Pflanzenzüchtung*. Verlag Paul Parey, Berlin.
- HÖPPNER, F., MENGE-HARTMANN U. 2007: Yield and quality of fibre and oil of fourteen hemp cultivars in Northern Germany at two harvest dates. *Landbauforschung Völkenrode* 3. 2007 (57): 219-232
- HÖPPNER, F., MENGE-HARTMANN, U. 1994: Anbauversuche zur Stickstoffdünnung und Bestandesdichte von Faserhanf. *Landbauforschung Völkenrode* 44, 314-324.
- HEYLAND K-U, KROMER K-H (1995) *Methodenbuch Industriefaser Lein*. Bonn. Institut für Landtechnik der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Arb Inst Landtechnik Univ. Bonn 18.
- IDLER, CH., EHLERT, D., ACKERMANN, I. 1997: Ernte und Konservierung von Hanf. Vortrag auf der 55. Internationalen Tagung Landtechnik, 16./17. Oktober 1997 in Braunschweig, VDI-Berichte Nr. 1356, 1997, pp. 207-210.
- IDLER, CH. EHLERT, D. 1999: Ernte und Konservierung von Hanf. *Landtechnik*, 54, H.1, pp.30-31. 1999.
- JARVIS M.C. 1984: Structure and properties of pectin gels in plant cell walls. *Plant Cell Envir.* 7: 153-164.
- KACURAKOVA, M., EBRINGEROVA, A., HIRSCH A.J. & HROMADKOVA, Z. 1994: Infrared study of arabinoxylans. *J. Sci.Food Agric.*66, 1994, pp. 423-427
- KARUS, M., MÜSSIG, J., KNÖBL, S., KAUP, M. 2003: Die Ergebnisse des Naturfaser-Spritzguss-Rundtests 2002 im Detail. nova-Institut.
- KHALILI, S., AIKIN, D.E., PETTERSSON, B., HENRIKSSON, G. 2002: Fibernodes in Flax and other Bast Fibers. *Journal of Applied Botany* 76, pp. 133-138.

- KELLER, A., LEUPIN, M., MEDIAVILLA, V., WINTERMANTEL, E. 2001: Influence of the growth stage of industrial hemp on chemical and physical properties of the fibres. *Industrial crops and products* 13 (2001), pp. 35-48.
- KIYOHARA, H., CYONG, C.J., YAMADA, H. 1989: Relationship between structure and activity of the "ramified" region in anti-complementary pectic polysaccharides from *Angelica acutiloba kitagawa*. *Carbohydr. Res* 193. 1989.
- KNOBELSDORF C., REUßMANN, T., LÜTZKENDORF, R. 2009: Besonderheiten beim Einsatz von Naturfaser-Matten für die Bauteilherstellung. TITK e.V. Rudolfstadt, Bereich Textil und Werkstoff-Forschung 2009, Vortrag 24. Hofer Vliesstofftage, 11./12. November 2009.
- KNOX, J.P., LINSTEAD, P.J., KING, J., COOPER, C., ROBERTS, K. 1990: Pectin esterification is spatially regulated both within cell walls and between developing tissues of root apices. *Planta* 181, 512-521.
- KNOX, J.P. 1997: the use of antibodies to study the architecture and developmental regulation of plant cell walls. *Int. Rev. Cytol.* 171,1997, p. 79-120.
- KNOX, J.P 2002: Cell and developmental biology of pectins, In: *Pectins and their manipulation* (Seymour GB, Knox JP (eds)) pp 131-149, Blackwell Publishing/CRC
- LAU, J., MC NEIL, M., DARVILL, A.G., ALBERSHEIM, P. 1987: Lithium in ethylenediamine treatment of rhamnogalacturonan I. *Carbohydr. Res* 168(2):245.
- LÉON J., SCHULZE LAMMERS, P., HAVERKAMP, M., ROLLER, O. 2004: Faserqualität einheimischer Faserpflanzen, die Bedeutung umweltbedingter Variabilität für die Ertrags- und Qualitätsbildung einheimischer Faserpflanzen, sowie die Methodenentwicklung zur Qualitätsprüfung. Bonn 2004
- LEUPIN, M. 1996: Bakterielle Degummierung von Ramie (*Boehmeria nivea*): I Erfassung und Beurteilung der Faserqualität, II Degummierung mit Faserbakterien. Dissertation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.1996. 149 pp.
- LEUPIN, M. 1998: Enzymatic degumming through alkalophilic microorganisms – a new approach for bast fibre processing. *Natural Fibres, Hemp, Flax and other Bast Fibrous Plant- Production, Technology and Ecology*. Institute of Natural Fibres, Poznan, PL. pp. 119-120.

- LIST, D., BUDDRUS, S., BODTKE, M. 1985: Pectinbestimmung mit meta-Phenylphenol. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 180: pp. 48-52, 1985.
- LOHMEYER, D. 1998. NOVA- Institut: Berichte über den Hanfanbau in Frankreich.
- LÜDTKE, M. 1961: Über die Lignine der Bastfasern. International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood. Band 15, Heft 5, Seiten 141–150, 1961
- MACKIE, G. 1998: Textile month. October 1998 pp. 49-51.
- MAKAREVIC 1937 zitiert in: HOFFMANN, W., 1961: Hanf, Cannabis sativa L. In: TH. ROEMER und W. RUDOLF, Handbuch der Pflanzenzüchtung, 2. Auflage, Band V, Züchtung der Sonderkulturen, Paul Parey, Berlin /Hamburg, 204-264.
- MARQUART, B. 1919: Der Hanfanbau, seine Verarbeitung, seine Bedeutung und sein Betrieb. Parey-Verlag, Berlin 1919.
- MASTEL, K., STOLZENBURG, K., SEITH, B.: 1998: Untersuchungen zu pflanzenbaulichen, erntetechnischen und ökonomischen Fragen des Anbaus von Faser- und Körnerhanf. Landesanstalt für Pflanzenbau, Forchheim. Informationen für Pflanzenproduktion Heft 7, 1998.
- MCCANN, M.C., KNOX, J.P. 2011: Plant cell wall biology: polysaccharides in architectural and developmental contexts. In: ULVSKOV, P. (ED.) 2011: Plant Polysaccharides: biosynthesis and bioengineering. Annual Plant Reviews 41, 343-366.
- MEDIAVILLA, V., LEUPIN, M., KELLER, A. 2001: Influence of growth stage of industrial hemp on the yield formation in relation to certain fibre quality traits. Industrial crops and products 13. Elsevier 2001.
- MEINCK, F., STOFF, H., KOHLSCHÜTTER, H. 1968: Industrie-Abwässer, Stuttgart 1968.
- MEYER, K.H., MISCH, L. 1937: Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose. Helv. Chem. Acta. 20. 1937. P.232-244.
- MOHEN, D. 1999: Biosynthesis of pectins and galactomannans. In *Comprehensive Natural Products Chemistry* (Vol. 3), pp. 497-527, Elsevier.
- MOONEY, C., STOLLE-SMITS, T., SCHOLS, H., DEJONG, E. 2001: Analysis of retted and non retted flax fibres by chemical and enzymatic means. Journal of Biotechnology 89 (2001) pp. 205-216.

- MORVAN, C., ABDULHAFAEZ, A., MORVAN, O., JAUNEAU, A., DEMARTY, M. 1989: Physical and biochemical studies of polysaccharides solubilized from underretted flax. *Plant. Physiol. Biochem.* 23 (3), 451-460.
- MORVAN, C., JAUNEAU, A., FLAMAN, A., MILLET, J., DEMARTY, M. 1990: Degradation of flax polysaccharides with purified endopolygalacturonase. *Carbohydr. Polym.* 13(2) pp. 149-164.
- MÜNZER, W. 1999: Zusammenfassende Ergebnisse aus Forschungsvorhaben mit ausgewählten Rohstoffpflanzen. 7.Symposium: Im Kreislauf der Natur – Naturstoffe für die moderne Gesellschaft. *Carmen e.V.*, 6/1999, 95-113.
- MÜSSIG, J., MARTENS, R., HARIG, H. 1999: Der Einfluss von Ernte-, Aufbereitungs- und Verarbeitungstechnik auf die Eigenschaften hanfnadelfilzverstärkter Polymerwerkstoffe. Vortrag auf dem 2nd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium June 28-29, 1999 Kassel/Germany.
- MÜSSIG, J.; STEVENS, C 2010: Industrial applications of Natural Fibres. Structure, Properties and technical Application. Wiley. Chichester 2010.
- MUTTER, M., BELDMAN, G., SCHOLS, H.A., VORAGEN, A.G.J. 1994: Rhamnogalacturonan alpha-L-Rhamnopyranohydrolase. *Plant Physiol.* (1994) 106: 241-250.
- MUTTER, M., COLQUHOUN, I. J., SCHOLS, H.A., BELDMAN, G., VORAGEN, A.G.J. 1996: Rhamnogalacturonase B from *Aspergillus aculeatus* is a Rhamnogalacturonan alpha-L-Rhamnopyranosyl-(1-4)-alpha-d-Galactopyranosyluronide Lyase. *Plant Physiol.* (1996) 110: 73-77.
- MWAIKAMBO, L. Y. and ANSELL, M. P., 2006. Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I. hemp fibres. *Journal of Materials Science*, 41 (8), pp. 2483-2496.
- NASSONOV 1940: Anatomische Merkmale der geographischen Rassen des Hanfes. *Soviet Plant Industry Record* 4, 107-120.
- NEUER, H., PRIEGER, E., v. SENGBUSCH, R. 1946: Die Steigerung des Faserertrages von Hanf. *Der Züchter*, Heft 2 1946, Springer Verlag, Berlin.
- NECHWATAL et al. 2003: Bestimmung der Zugeigenschaftswerte von Fasern im Einzelelementtest.
- NULTSCH, W. 1968: Allgemeine Botanik. Thieme Verlag.

- NYKTER, M., KYMÄLÄINEN, H.-R., THOMSEN, A.B., LILHOLT, H., KOPONEN, H., SJÖBERG, A.-M., THYGESEN, A., 2008: Effects of thermal and enzymatic treatments and harvesting time on the microbial quality and chemical composition of fibre hemp (*Cannabis sativa* L.). *Biomass Bioenerg.* 32, 392-399.
- O'NEILL, M. 1990: The pectic polysaccharides of primary cell walls. In *Methods in Plant Biochemistry* Vol2 1990, Academic press, London, 415-441.
- O'NEILL, M., WARRENFELTZ, D., KATES, K., PELLERIN, P., DOCO, T., DARVILL, A., ALBERSHEIM, P. 1996: Rhamnogalacturonan II, a pectic polysaccharide in the walls of growing plant cells, forms a dimer that is cross-linked by a borat ester - *in vitro* conditions for the formation and hydrolysis of the dimer. *J. Biol. Chem.* 271, 13098-13109.
- O'NEILL, M., Eberhard, S., Albersheim, P., Darvill, A.G. 2001: Requirement of borat cross-linking of cell wall rhamnogalacturonan II for *Arabidopsis* growth. *Science* 294, 846-849.
- PECENKA, R. 2009: Optimieren der Reinigung von Hanffasern auf Kammschütteln. Dissertation an der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus.
- PÉREZ, S., MAZEAU, K., DU PENHOAT, C.H. 2000: The threedimensional structures of the pectic polysaccharides. *Plant Physiol. Biochem.* 38: 37-55.
- PETERS, J. 2004: Strukturuntersuchungen an Cellulose und Cellulosederivaten aus ionischen Lösungsmitteln. Dissertation an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg 2004.
- POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; FISCHER, K. 2001 Titel: Oxidation of benzyl alcohols by the laccase-mediator system (LMS) - a comprehensive kinetic description. *Holzforschung* [v. 55 (1) p. 47-56] 2001.
- PUTNINA, A., KUKLE, S., GRAVITIS, J. 2011: STEX Treated and Untreated Hemp Fiber Comparative Structural Analysis. *Scientific Journal of Riga Technical University. Material Science. Textile and Clothing Technology.* Volume 6, 2011.
- RATHBAUER J. 1994: Hanföl als Industrierohstoff, in: Bundesanstalt für Landtechnik: Hanf-Workshop, S. 119 - 122, Wieselburg, 7. Dezember 1994.

- REUßMANN, T. 2002: Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Langfasergranulat mit Naturfaserverstärkung. Dissertation TU Chemnitz 2002.
- RIDLEY, B.L., O'NEILL, M.A., MOHEN, D. 2001: Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide related signaling. *Phytochem.* 57, pp. 929-967.
- RIED, J.L. & COLLMER, A. 1985: Activity stain for rapid characterization of pectic enzymes in isoelectric focusing and sodium dodecyl sulfat-polyacrylamid gels. *Appl. Environ. Microbiol.* 50: pp. 615-622.
- RÖHRICHT, C., SCHULZ, J. REXROTH, E. 1997: Einfluss ambautechnischer Maßnahmen auf Ausbeute und Qualität der Fasern von Faserlein (*Linum usitatissimum* L.) und Hanf (*Cannabis sativa* L.). VDI/MEG Kolloquium Agrartechnik: Erzeugung, Aufarbeitung und Verbreitung von Naturfasern für nichttextile Zwecke, Bonn 1997, pp.166-182.
- ROSE, J. K. C., O'NEIL, M. A., ALBERSHEIM, P., DARWIL, A. 2000: The Primari Cell Wall of Higher Plants. In: *Carbohydrates in Chemistry and Biology*. Vol. 4, p.783-808. Wiley-VCH, Weinheim. 2000.
- ROBARDS, A.W. 1974: *Ultrastruktur der pflanzlichen Zelle*. Thieme Verlag, Stuttgart.
- ROWELL, C.V. 1932: GB Patent no. 388 561, appl. 8.2.1932, No. 3731/32
- ROWELL, R.M., YOUNG, R.A., ROWELL, J.K. 1997: *Paper and composites from Agro-based resources*. Lewis Publishers, London.
- RUSCHMANN 1923: *Grundlagen der Röste*. Leipzig 1923
- SÄCHSISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT 2003: Erprobung vereinfachter Anbau-, Ernte- und Verarbeitungstechnologien von Hanf für technische Einsatzgebiete. Dresden 2003, p. 10.
- SAKAI, T. 1991: Degradation of pectins. in WINKELMANN, G. (Editor) 1991: *Microbial degradation of natural products*. Weinheim: VCH; 1992 p. 57–81.
- SAKAI, T. & OKUSHIMA, M. 1982: purification and cristallization of protopectin-solubilizing enzyme from *Trychosporon penicillatum*. *Agric. Biol. Chem.*, 46.(3) 667-676 (1982)
- SANDERMANN, W. 1992: *Papier, eine spannende Kulturgeschichte*. Axel Springer Verlag, Berlin.

- SAPINO S., CARLOTTI M.E., PEIRA E., GALLARATE M. 2005: Hempseed and olive oils: their stability against oxidation and use in O/W emulsions. J Cosmet Sci. 2005 Jul-Aug; 56(4): 227-51.
- SCHÄFER, D.F.J. 2010: Werkstoff- und Verfahrensentwicklung für Kunststoffbauteile aus naturfaserverstärkten Thermoplasten. Dissertation am Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart.
- SCHEER-TRIEBEL, M., LÉON, J. 2000: Industriefasern – Qualitätsbeschreibung und pflanzenbauliche Beeinflussung. Pflanzenbauwissenschaften 1/2000.
- SCHENEK, A. 2000: Naturfaser - Lexikon, Deutscher Fachverlag, 290 S. Frankfurt 2000.
- SCHNEIDER, K. 1939: Über Faseranbau und Kotonisierung. Paray Verlag 1939.
- SCHOPFER,P., BRENNICKE, A. 2010: Pflanzenphysiologie. Spektrum-Akademischer Verlag.
- SCHULZ, J.:1998: Vortrag auf der 5. Internationalen Tagung „Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe in Chemnitz 28.-29.10.1998.
- SCHUSTER 1992: Ölpflanzen in Europa. DLG-Verlag. Frankfurt/Main
- SELL, J. und MEDIAVILLA 1999: Marktanalyse für Faserprodukte aus Chinaschilf, Flachs, Hanf und Kenaf in der Schweiz (Analyse de marché pour des produits en fibre issus du roseau de chine, du lin à fibre, du chanvre et du kenaf en Suisse). Schriftenreihe der FAL 29. 1999.
- SETHMANN, A. 2004: Girardinia diversifolia (Link) Friis (Urticaceae) - eine neue Faserpflanze- Untersuchungen zu den morphologischen und mechanischen Fasercharakteristika. Dissertation Uni Hamburg.
- SHARMA, H.S.S., VAN SUMERE, C.F. 1992: The Biology and Processing of Flax. M. Publications, Belfast 1992.
- SHARMA, H.S.S. 1987: Studies on chemical and enzyme retting of Flax on a semi-industrial scale and analysis of the effluents for their physico-chemical components. International Biodeterioration.
- SMALL, E., 1979: The species problem in *Cannabis* (science and semantics), Crops, Toronto 1979.

- SONNENBERG, N., 2008: Theoretische Untersuchungen zur Adsorption von Arzneistoffen an mikrokristalliner Zellulose. Dissertation Universität Düsseldorf.
- STEFFES, E. 2000: Verspinnbarkeit von Hanf auf automatischen Kurzstapel-OE-Rotorspinnmaschinen, Diplomarbeit, FH Niederrhein, Abteilung Mönchengladbach, 2000.
- STEINEGGER, E., HAENSEL, R. 1988: Lehrbuch der Pharmakognosie und Phytopharmazie. Axel Springer Verlag, Heidelberg, New York.
- TURNER C.E., ELSOHL, M.A., BOEREN, E.G. 1980: Constituents of Cannabis sativa L. XVII. A review of the natural constituents. Journal of Natural Products 43: 169-234.
- THIBAUT, J.F., RENARD, C.M.G.C., AXELOS, M.A.V., ROGER, P., CREPEAU, M.J. 1993: Studies of the length of homogalacturonic regions in pectins by acid hydrolysis. Carbohydr Res 238-271.
- THYGESEN, L.G. 2006: Dislocations in plant fibres and in Turin Shroud fibres. Forest and Landscape, Faculty of Life Sciences. Report.
- THYGESEN, A., THOMSEN, A., DANIEL, B., LILHOLT, G. 2007: Comparison of composites made from fungal defibrated hemp with composites of traditional hemp yarn. Ind Crops Prod 25 (2):13 (2007).
- TITOK, V., LEONTIEV, V., YURENKOVA, S., NIKITINSKAYA, T., BARANNIKOVA, T. and KHOTYLEVA, L. 2010: 'Infrared Spectroscopy of Fiber Flax', Journal of Natural Fibers, 7: 1, 61 – 69.
- TSERKI, V., ZAFEIROPOULOS, N.E., SIMON, F., PANAYIOTOU, C., 2005: A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibers. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. 36(8): p. 1110-1118.
- ULRICH, H.M. 1954: Chemische Untersuchungen der Textilfaser.
- VALLADARES, A-G., DREYER, J., GÖPEL, P., KOSCHKE, N., FRANK, D., MÄRKL, H., MÜLLER, R. 2009: Characterisation of a new thermoalkaliphilic bacterium for the production of high-quality hemp fibres, Geobacillus thermoglucosidasius

- strain PB94A. Appl Microbiol Biotechnol.- Applied microbial and cell physiology. Springer 2009.
- VAN DAM, J.E.G. 2000: Optimisation of methods of fibre preparation from agricultural raw materials. AA Wageningen.
- VAN SUMERE, C.F., COWAN, D. 1987: Method for batchwise enzymatic- retting of Flax or other rettable plants: 21.10.85. DK (4813/85) European Patent 220913 A2 (6.5.87)
- VAN SUMERE, C.F. 1991: Retting flax with special reference to enzyme retting. In: The Biology and Processing of Flax, H. S. S. Sharma and C. F. Van Sumere, Eds., M Publications, Belfast, S. 157-198.
- VEIRMAN, E. 1968: Application de la chromatographie dans le domaine du lin. Annales Scientifiques Textiles Belges 4. pp. 78-84.
- VINCKEN, J.P., SCHOLS, H.A., OOMEN, R.J.F.J., McCANN M.C., ULVSKOV P., VORAGEN A. G.J., VISSER R.G.F. 2003: If Homogalacturonan were a Side Chain of Rhamnogalacturonan I. Implications for Cell Wall Architecture. Plant Physiology 132:1781-1789 (2003)
- VINCKEN, J.P., SCHOLS, H.A., OOMEN, R.J.F.J., BELDMAN, G., VISSER, R.G.F., VORAGEN, A.G.J. 2001: Pectin - the hairy thing: evidence that homogalacturonan is a side chain of rhamnogalacturonan I.
- VINCKEN, J.P., SCHOLS H.A., OOMEN, R.J.F.J., McCANN M.C., ULVSKOV P., VORAGEN A.G.J., VISSER, R.G.F. 2001: Advances in Pectin und Pectinase Research. (From F. VORANGEN Editor).
- VIGNON, M.R., GARCIA-JALDON, C. 1996: Structural features of the pectic polysaccharides isolated from retted hemp bast fibres. Carbohydrate research 296 (1996), pp. 249-260. Elsevier.
- VON FRANKEN-WELZ, H., SCHEER-TRIEBEL, M., LÉON, J. 1999: Influence of Plant Density and Nitrogen Fertilisation on Yield and Quality of Flax, Hemp and Nettle. Bonn 1999.

- VON BUTTLAR, H.-B., HÖPPNER, F., MENGE-HARTMANN, U., SCHEFFER, K., MISPELHORN, B. 1997: Europäische Hanfsorten im Standortvergleich zweier deutscher Anbauregionen. Tagungsband 2. Biorohstoff Hanf, Symposium Frankfurt, 209-219.
- WAENTIG, P. 1923: Kotonisierung und Hanfanbau. Angewandte Chemie. Volume 36, Issue 18, pp. 129–130. Wiley 1923.
- WAGNER, J. A., HU, K., KARCHER, J., BAUERSACHS, J., SCHÄFER, A., LASER M., HAN, H., ERTL, G. 2003: "CB1 cannabinoid receptor antagonism promotes remodeling and cannabin-oid treatment prevents endothelial dysfunction and hypotension in rats with myocardial infarction", British Journal of Pharmacology, April 2003; 138:pp. 1251-1258.
- WILLATS W.G.T, MARCUS S.E, KNOX J.P 1998: Generation of monoclonal antibody specific to (1-->5)-alpha-L-arabinan. Carbohydr Res. 1998 Mar;308(1-2):149-52.
- WILLATS, W.G.T., STEELE- KING, C.G., MARCUS, S.E., KNOX, J.P. 1999: Side chains of pectic polysaccharides are regulated in relation to cell proliferation and cell differentiation. The Plant Journal, Volume20, Issue 6 p. 619. 1999.
- WILLATS, W.G.T., GILMARTIN, P.M., MIKKELSEN, J.D., KNOX, J.P. 1999: Cell wall antibodies without immunization: generation and use of deesterified homogalacturonan block-specific antibodies from a naive phage display library. The Plant Journal, Volume18 (1), Issue 6 pp. 57-65. 1999.
- WILLATS, W.G.T., MCCARTNEY, L., MACKIE, W., KNOX J.P. 2001: Pectin, cell biology and prospects for functional analysis. Plant Mol Biol. 47, 9-27.
- WINKELMANN, G. 1992: Microbial degradation of natural products. Ed. by G. WINKELMANN. VCH, Weinheim 1992. 420 pp.
- WOOD, W.A. 1988: Methods of Enzymology. Academic Press, New York.
- YOUNG, A. A., ROWELL, R. M. 1985: Cellulose; Structure, Modifikation, and Hydrolysis, John Wiley & Sons Verlag New York, Chichester, Toronto, Singapore (1986) p. 51-66.

- YORK WS, VAN HALBEEK H, DARVILL AG, ALBERSHEIM P. (1990): Structure of plant cell walls. 29. Structural analysis of xyloglucan oligosaccharides by ^1H NMR spectroscopy and fast atom bombardment mass spectrometry. Carbohydr. Res., 200, p. 9-31.
- ZENGYI, W., ZHOU, Z-K., BARTHOLOMEW, B.: Cannabaceae. In: Flora Of China, Editors ZENGYI, W., Raven, P.H.. Bd. 5, p. 75. 1995.
- ZIMMER, H., KLOß, K.D. 1995: Ultraschallaufschluß von Hanf, Ziele- Technologie- Anwendung - Resultate - Qualitäts Management, in: nova-Institut (Hrsg.): Biorohstoff Hanf - Resource Hemp, Reader zum Symposium, Frankfurt 2.-5.3. 1995.

Danksagung:

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit entstand am Biozentrum Kleinflottbek der Universität Hamburg. Ein Großteil der praktischen Arbeit konnte im Zusammenhang mit einem BMBF-Verbundprojekt („Nachhaltige Naturfaserproduktion“) unter der Betreuung von Dr. Priv. Doz. Wolf-Dieter Ibenthal durchgeführt werden. Ich danke Ihm für die großzügige Freiheit am Institut selbständig und uneingeschränkt arbeiten zu dürfen.

Herrn Professor Dr. Reinhard Lieberei danke ich für die Übernahme des Staffelsabes meiner Betreuung nach der Emeritierung von Dr. Ibenthal und die Hilfe, die zur Beendigung des einmal begonnenen Weges nötig war.

Herrn Professor Dr. Bernward Bisping danke ich für die Begutachtung meiner Arbeit, nachdem mein ursprünglicher zweiter Gutachter nicht mehr zur Verfügung stehen konnte.

Frau Nelly Maza-Bravo danke ich für die technische Laborassistentz und die Pflege des Labors in der Zeit der Projektarbeit, Herrn Dr. Helmut Kastner für die Einweisung in spezielle Fragen der Zuckeranalytik und die Hilfe bei der Durchführung der gaschromatographischen Zuckeranalysen.

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank den Doktores Jens Dreyer, Tobias Huckfeldt, Hans-Jörg Gusovius und Vilmut Brock für die unermüdlichen Korrekturen und Motivationsschübe zur Beendigung der Arbeit.

Den Mitarbeitern des Faserinstituts Bremen danke ich für die gute Zusammenarbeit im BMBF Projekt unter anderem bei der Ermittlung der Faserfestigkeit, der Optischen Faserbreitenbestimmungen mittels OFDA und Diastron und der Möglichkeit im Labor des Faserinstituts Versuche durchführen zu können. Des Weiteren danke ich den Mitarbeitern im Arbeitsbereich der Konservathanf-Aufbereitung des Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim für die gute Zusammenarbeit.

Eidesstattliche Versicherung:

Hiermit erkläre ich, daß diese Dissertation selbständig ohne fremde Hilfe angefertigt und keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel benutzt wurden.

Des weiteren erkläre ich, daß diese Arbeit bisher von mir weder der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Universität Hamburg noch einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung zum Zwecke der Promotion eingereicht wurde.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jens Müller', is written over a faint, light blue grid background.

Hamburg, den 03.Juni 2016