

Mais als nachwachsender Rohstoff

Diplomarbeit

vorgelegt von

Regina Nievoil

zur Erlangung des akademischen Grades einer
Magistra der Naturwissenschaften

An der Karl - Franzens - Universität Graz
Institut für Chemie

Bereich für Organische und Bioorganische Chemie
AG „Nachwachsende Rohstoffe“

Betreuer: Univ.-Prof. Mag. Dr. Martin Mittelbach

Graz, im Juli 2001

Ich bedanke mich herzlich bei Univ.-Prof. Mag. Dr. Martin Mittelbach
für seine fachliche Hilfe und freundschaftliche Unterstützung.

IN DANKBARKEIT
meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1.1.	Nachwachsende Rohstoffe	4
1.2.	Mais (Zea mays)	6
II	Gewinnung und Aufbereitung der Rohstoffe	
2.1.	Ernte und Trocknung	11
2.2.	Mechanische Verarbeitung	15
2.3.	Versuch einer Berechnung der Gestehungskosten für Maiskolben	21
III	Inhaltstoffe und Anwendungen.....	25
3.1.	Lignin.....	26
3.1.1.	Sulfitlignin.....	30
3.1.2.	Alkalilignin.....	32
3.2.	Cellulose	35
3.3.	Hemicellulose (Polyose).....	42
3.3.1.	Zuckerzusammensetzung der Hemicellulose im Maiskolben	44
3.3.2.	Xylan.....	47
3.3.3.	Aromatische Monomere im Lignocellulose-Biomasse Prähydrolysat	50
IV	Nutzungsmöglichkeiten der Maispflanze	52
4.1.	Maiskolbengranulat (Maiskolbenmehl)	52
4.1.1.	Weitere Anwendungen als Adsorptionsmittel	55
4.1.1.1.	Entfernung von Ölrückständen	55
4.1.1.2.	Reinigung von Abwässern	57
4.1.1.3.	Einstreu für Haustiere	62
4.1.1.4.	Aktivkohle	63

4.1.2. Mechanische Wirkung.....	63
4.1.2.1. Reinigung von Hochspannungsisolatoren.....	63
4.1.2.2. Verwendung als Spülflüssigkeitszusatz.....	65
4.1.3. Trägersubstanz	66
4.2. Fasermaterial, Verbundstoffe	
4.2.1. Garne aus Maisfasern.....	68
4.2.2. Celluloseproduktion zur Papierherstellung	68
4.2.3. Verbundstoffe	69
4.3. Sonderanwendungen	
4.3.1. Biologisch abbaubare Folien	72
4.3.2. Kosmetikprodukte	73
4.4. Beispiel für eine umfassende Verwertung der Maispflanze in Zhaodong County (China)	74
V Produkte aus chemischer und biotechnologischer Verwertung	
5.1. Glucose	75
5.2. Xylose.....	79
5.3. Xylit (Lignit).....	80
5.4. Xylanasen.....	82
5.5. Cellulase	85
5.6. Laccase.....	87
5.7. Milchsäure	89
5.8. Kurzkettige organische Säuren.....	93
5.8.1. Essigsäure	93
5.8.2. Propionsäure	94
5.8.3. Buttersäure	95
5.8.4. Valeriansäure	96
5.8.5. Hexansäure	96
5.9. 2,3-Butandiol	97
5.10. Furfural.....	99
VI Zusammenfassung.....	102
VII Literatur	104

Einleitung

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Rahmen einer technologischen Studie zum Thema **Mais & Mehr**, gefördert durch die Steirische Landesregierung, Abteilung für Wissenschaft und Forschung, und durch den EFRE Fonds (Europäischer Fonds für regionale Entwicklung), durchgeführt.

Projektleitung:

- Kornberg Institut für nachhaltige Regionalentwicklung und angewandte Forschung

Projektteam:

- Kornberg Institut, Christian Krotscheck, Michael Narodoslowsky
- Institut für Biotechnologie, TU Graz, Gerhart Braunegg
- Institut für Chemie, AG Nachwachsende Rohstoffe, Karl-Franzens-Universität Graz, Martin Mittelbach
- BDI Anlagenbau Ges.m.b.H., Edgar Ahn, Manfred Baumgartner

Das Ziel dieser Studie ist, die mögliche Verwendung der Ernterückstände von Mais, welche bei der Produktion von Körnermais anfallen, zu untersuchen. Dazu wurden umfassende Recherchen aller zur Verfügung stehender Informationsquellen, insbesondere der einschlägigen wissenschaftlichen Literatur, durchgeführt.

In der **Steiermark** wurden im Jahr 2000 auf einer Fläche von 56.900 ha 520.870 t Körnermais produziert (Statistik Austria, Statistisches Jahrbuch 2001). Bei einem durchschnittlichen ha-Ertrag von 9.160 kg fallen etwa 6.000 bis 8.000 kg Erntereste an, daraus ergeben sich Ernterückstände (Blätter, Stängel und

Maiskolben) von ca. 500.000 t pro Jahr, die derzeit wirtschaftlich ungenutzt am Feld liegen bleiben.

Obwohl sie kaum zur Düngewirkung beitragen (etwa 20-25 kg Stickstoff/ha), bewirken sie eine Auflockerung der Bodenoberfläche und dienen als Nährstoffe für verschiedenste Mikroorganismen. Eine gänzliche Nutzung der Ernterückstände könnte nachteilige Auswirkungen auf den Zustand des Bodens haben und müsste somit noch eingehend untersucht werden, oder es müsste ein gleichwertiger Ersatz in Form anderer organischer Substrate gefunden werden.

Diese Ernterückstände stellen aber eine wertvolle, bisher ungenutzte Quelle zur Herstellung verschiedener Produkte dar und erscheinen mengenmäßig wie auch der Qualität nach außerordentlich interessant, vor allem der Maiskolben könnte eine bemerkenswerte Rohstoffquelle sein.

Durch wirtschaftliche Nutzung dieser Rückstände könnte ein Zusatzeinkommen für die Landwirtschaft geschaffen werden, wobei vor allem die Kosten für die Gewinnung, Lagerung und Transport eine entscheidende Rolle spielen.

Untersucht werden im Rahmen dieser Studie:

➤ die Nutzung von **Pflanzenteilen** (Stängel, Blätter, Kolben)

Die Maispflanze besteht aus einer Reihe von Teilen, deren direkte Nutzung bisher kaum untersucht wurde. Wichtig dabei ist es Anwendungen zu finden, bei der die Erntetechnologie zur Gewinnung der Pflanzenteile zu keinem großen wirtschaftlichen Mehraufwand führt.

Die Verwendung der Maiskörner für Futterzwecke bleibt unumstritten, daher sollen keine Verfahren und Produkte gefunden werden, für die Maiskörner als Rohstoffbasis benötigt werden.

➤ die Nutzung von **Fasern**

Hier wird an den Ersatz von herkömmlichen Rohstoffen, wie z.B. Holz, Jute, oder Sisal, durch Maisfasern gedacht.

➤ die **biotechnologische** Nutzung

Organische Säuren (etwa Milchsäure) stellen wertvolle Rohstoffe dar und können z.B. direkt in der Lebensmittelchemie eingesetzt, oder zu vielseitigen Produkten weiterverarbeitet werden.

In zwei gesonderten Diplomarbeiten („Verwertung von Maisernterückständen über Hydrolyse der Cellulose und Hemicellulose“, Barbara Petschacher; „Direkte fermentative Verwertung von Maisernterückständen“, Selina Tölderer) wird die Gewinnung dieser Säuren und die Gewinnung anderer interessanter Inhaltstoffe über biotechnologischen Weg untersucht.

1.1. Nachwachsende Rohstoffe

Unter nachwachsenden Rohstoffen versteht man Pflanzen, die ganz oder zu Teilen als Rohstoffe für die Industrie genutzt werden können, im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen wachsen sie nach. Nachwachsende Rohstoffe sind land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die einer Verwendung im Nichtnahrungsmittelbereich zugeführt werden.

Die Produktion nachwachsender Rohstoffe gehörte neben der Nahrungsmittelherstellung seit alters her zu den Hauptaufgaben der Landwirtschaft. Die Verdrängung von Erzeugnissen aus herkömmlichen, bodenständigen Rohstoffen, die nicht der Ernährung und Tierfütterung dienen, begann erst mit der industriellen Revolution in der Mitte des 19. Jahrhunderts.

Neue Bedeutung erlangten nachwachsende Rohstoffe durch die zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten, die sich durch neue und moderne Technologien in heutiger Zeit erschließen.

Das Centrale Agrar-Rohstoff-Marketing-und Entwicklungs-Netzwerk (C.A.R.M.E.N.) sieht in der Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen in einer Gesamtbetrachtung folgende Vorteile:

- fossile Rohstoffe, wie Erdöl, Erdgas und Kohle können geschont werden
- ein Beitrag zur einheimischen Energieversorgung wird geleistet
- CO₂-Emissionen können vermieden werden, es entsteht kein zusätzlicher Treibhauseffekt
- durch Stärkung des Einkommenspotentials der Landwirtschaft und der gewerblichen Wirtschaft wird die Stabilität ländlicher Räume gefördert

- es wird ein Beitrag zu Verbesserung der einheimischen Beschäftigungssituation geleistet
- Konflikte mit Handelspartnern und knappe Weltmärkte für Nahrungsmittel werden vermieden

Ein großer Nachteil sind vor allem die oft höheren Kosten. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt gibt es mit Ausnahme von Fetten und Ölen kaum einen nachwachsenden Rohstoff, der auch wirtschaftlich in Konkurrenz zu den herkömmlichen Produkten treten kann.

Durch Internalisierung externer Kosten, dazu gehört z.B. auch die CO₂-Bilanz oder Kosten zur Reinigung von Boden und Wasser von Rückständen, könnten die Preise angeglichen werden und nachwachsenden Rohstoffen eine wirtschaftliche Chance in allen Bereichen eröffnet werden.

Um der Überproduktion von Nahrungsmitteln entgegen zu wirken, wurde EU-weit eine Flächenstilllegung eingeführt. Diese umfasst ab dem Wirtschaftsjahr 2000/01 10% der landwirtschaftlichen Produktionsflächen, auf welchen herkömmliche Nahrungsmittelpflanzen nicht angebaut werden dürfen. Der Anbau von nachwachsenden Rohstoffen ermöglicht hier die Nutzung von Stilllegungsflächen, bietet aber auch eine sinnvolle Alternative zur Nahrungsmittelerzeugung.

Da Industrie und Chemie genau auf ihre Bedürfnisse zugeschnittene Rohstoffe benötigen, ist jedoch nicht nur die Landwirtschaft gefordert. Auch für die Forschung ist es nötig mittels Pflanzenzüchtungen, Biotechnologie und Gentechnik die gewünschte Rohstoffqualität zu erzielen und so die Erträge zu optimieren.

1.2. Mais (*Zea mays*)¹

Seine Heimat liegt vermutlich zwischen Mexiko und Peru, Reste eines primitiven Wildmaises sind in Höhlen Südmexikos gefunden und auf die Zeit von 5000 bis 3400 v. Chr. datiert worden.

Der Mais ist schon sehr früh von den dort ansässigen Ureinwohnern kultiviert worden und er hat bei ihnen in Mythologie und Religion eine vielfach bezeugte Rolle gespielt. Bewohner der karibischen Inseln nannten ihn „mahiz“ und die Spanier übernahmen diesen Namen. Sie brachten den Mais schon kurz nach 1500 nach Europa, wo er als Besonderheit zunächst bestaunt, aber erst im 17. Jh. angebaut wurde.

Über Italien, den Balkan und Rußland gelangte er schließlich nach Indien und China. Seit dem Zweiten Weltkrieg wird er zunehmend in aller Welt kultiviert, doch dient er wie in den USA und anderen Industrieländern, bevorzugt als Viehfutter.

Mais zählt neben Weizen und Reis zu den wichtigsten Getreidepflanzen der Welt. Er unterscheidet sich von anderen Getreidearten durch einhäusige Getrenntgeschlechtigkeit und ist ein einjähriges, nicht bestockendes Gras, dessen markgefüllter Halm bis 2,5 m hoch und bis 5 cm dick wird. Da die männlichen Blüten vor den weiblichen der gleichen Pflanze reifen, ist Fremdbestäubung durch Wind die Regel.

Der Sortenreichtum ist dank jahrtausendlanger Kultur groß. Folgende Hauptsorten werden unterschieden:

- *Zea mays convar. mays* (= *convar vulgaris*) KOERN.; Hart oder Hornmais (flint corn); erste in Europa gebaute Form
- *Zea mays convar. dentiformis* KOERN.; Zahnmais (dent corn); wird vor allem in USA kultiviert
- *Zea mays convar. amylacea* (STURT.) GREBENŠC.; Weich- und Stärkemais (soft corn, flour corn); meist in Südamerika angebaut

- *Zea mays convar. saccharata* KOERN.; Zuckermais (sweet corn); neben der Verwendung als gutem Viehfutter werden nicht voll ausgereifte Körner in den USA und in Europa als Gemüse („Kukuruz“) genossen

- *Zea mays convar. microsperma* KOERN., Puff-, Knall- oder Flockenmais (pop corn);

- *Zea mays convar. ceratina* KULESH., Wachsmais; wird in den USA und in Ostasien angebaut

Die Weltproduktion betrug im Jahr 2000 ca. 590 Millionen t. Hauptproduzent waren dabei die USA (44%), gefolgt von China, Brasilien, Mexiko, Frankreich, Argentinien, Indien, und Südafrika; in der BRD wurden im Jahr 2000 3.241.000 t Mais erzeugt, in **Österreich** betrug die Produktion im Jahr 2000 ca. 1.860.000 t.

Land	Produktion in 1000 t			Erträge in dt/ha		
	1979/81	1994	2000	1979/81	1994	2000
USA	192 084	250 629	253 208	64,7	87,0	86,0
China	60 720	103 550	105 274	30,4	50,3	46,7
Brasilien	19 265	32 305	32 038	16,8	31,1	27,4
Mexiko	11 866	19 193	18 761	17,2	24,4	21,7
Frankreich	9 627	13 040	16 395	54,6	78,3	90,6
Argentinien	9 333	10 246	16 000	31,6	42,3	53,8
Indien	6 486	10 500	11 500	11,0	17,5	17,7
Südafrika	11 322	11 811	10 584	26,4	30,3	27,4
Italien	6 590	7 661	10 207	68,9	83,6	93,9
Indonesien	4 035	6 617	9 169	14,6	21,8	26,9
Kanada	5 904	7 043	6 827	56,8	73,8	62,7
Ungarn	7 022	4 920	5 000	55,4	38,9	41,0
Philippinen	3 174	5 400	4 643	9,7	17,3	17,2
Rumänien	10 218	9 300	4 200	31,6	31,1	15,6
BRD	753	2 357	3 241	61,7	68,2	71,8
Österreich	1 374	1 421	1 860	72,7	79,2	95,8
Welt	420 408	569 557	589 355	33,45	43,3	42,6

Tabelle 1: Produktion von Mais (nach FAO 2001)

Eine große Ertragssteigerung gelang mit einer neuen Züchtungstechnik, die ab 1910 erstmals bei Mais praktiziert wurde, der Hybridzüchtung. Dabei werden zuerst durch mehrmalige künstliche Selbstbefruchtung Inzuchtlinien mit ausgeprägten Merkmalen erzeugt, bestimmte Inzuchtlinien werden dann miteinander zu „Hybriden“ gekreuzt.

Diese Hybridsorten wachsen schnell und liefern hohen Kornerträge, sind jedoch wegen ihrer schmalen genetischen Basis sehr anfällig gegen Schädlinge und Krankheitserreger. Außerdem müssen sie stets als Saatgut neu gekauft werden, da ohne besondere Anbaumaßnahmen ein erheblicher Leistungsabfall eintritt.

Obwohl Mais eine Pflanze der Tropen und Subtropen ist, vermag sie mit einigen Sorten auch in gemäßigten Breiten zu gedeihen. Durch Frost wird die Maispflanze zerstört, das Temperaturoptimum liegt bei 30°C. 500 bis 700 mm Niederschlag reichen zur Entwicklung aus, da Mais hinsichtlich der Wasserversorgung genügsam ist, auch die Bodenansprüche sind bescheiden.

In den Ländern der gemäßigten Zone liefert Mais, außer am Balkan und in Italien, wo z.B. „Polenta“ ein beliebter Maisbrei ist, hauptsächlich Viehfutter, das in Körnerform, als Grünfutter oder Silage angeboten wird.

Nur 9% der Maisernte werden in den USA in der Lebensmittelindustrie zu Stärke (Maizena, Mondamin), Cornflakes, Sirup, Zucker und Maismehl verarbeitet, aus den fettreichen Maiskeimen gewinnt man das vitaminreiche Maiskeimöl.

Das Maisstroh kann als Streu verwendet werden und die Lieschblätter sind als Ausgangsmaterial für Zigarettenpapier geeignet. Früher wurde auch noch das an der Oberfläche der Halme ausgeschiedene Wachs durch Auskochen gewonnen und für Kerzen und Bohnerwachs genutzt.

Darstellung der Maispflanze:

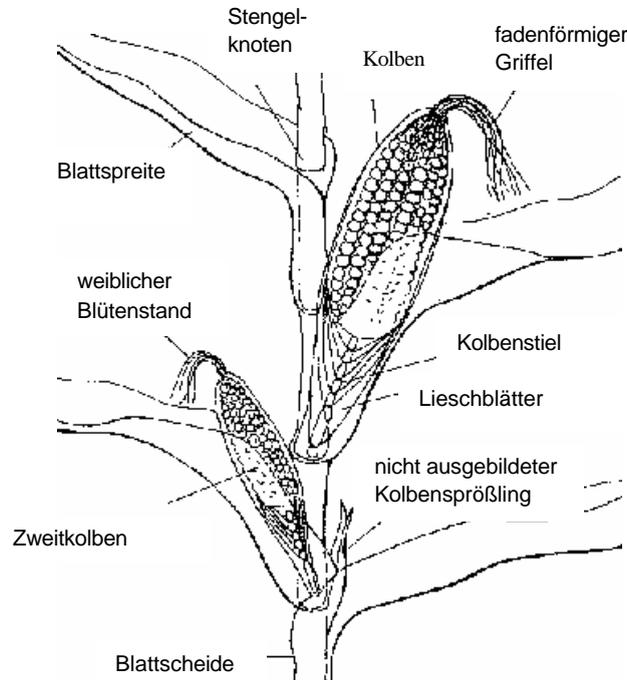


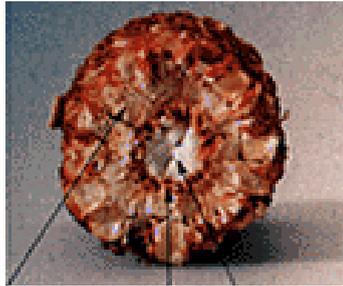
Abb. 1: Maispflanze mit Haupt- und Zweitkolben (Schema)²

Stover: Unter stover versteht man die gesamten Pflanzenrückstände nach der Ernte, jedoch ohne Maiskolben und Wurzeln.

Maiskolben (corn cob): In der vorliegenden Arbeit wird mit Kolben (cob) die Spindel bezeichnet, wie sie nach dem Entfernen der äußeren Blätter (Lieschblätter) und der Maiskörner verbleibt.

Lieschen: Darunter versteht man das mechanische Entfernen der Lieschblätter vom Kolben.

Querschnitt vom Kolben: Der Kolben besteht aus einem weichen Mark, einem verholzten Ring und den Spelzen.



Spelzen

verholzter
Ring

weiches Mark

Abb. 2: Querschnitt eines Maiskolbens

Spelzen (beeswings): Diese umhüllen die Körner an ihrer Basis und können in weiche und härtere Bestandteile getrennt werden.

Cob grit: Unter cob grit versteht man Maiskolbengranulat, welches durchschnittlich eine Mohs-Härte von 4 aufweist und durch Mahlen der Maiskolben in verschiedenen Korngrößen Verwendung findet.

II Gewinnung und Aufbereitung der Rohstoffe

2.1. Ernte und Trocknung

Obwohl Mais ein sehr effizienter Produzent von Biomasse ist, verbleibt diese zur Zeit nach der Ernte ungenutzt auf dem Feld. Zur weiteren Verwendung als industrieller Rohstoff ist es erforderlich, diese möglichst billig in einer für die weitere Verarbeitung geeigneten Form aufzubereiten. Bei der herkömmlichen Körnermaisgewinnung fallen die Rückstände unsortiert und grob zerkleinert als einheitliche Masse, und zwar Stängel vermischt mit Blätter, Lieschen und Kolben, an.

Wie später noch genauer beschrieben wird (Kap.4.1.) scheint von den Ernterückständen der Maiskolben als Rohstoffquelle von besonderer Bedeutung zu sein. Daher wird in weiterer Folge hauptsächlich auf den Maiskolben eingegangen.

Um eine wirtschaftlichere Gewinnung der Maiskolben zu erreichen, wäre es sinnvoll, bereits bei der herkömmlichen Ernte von Körnermais die abgedroschenen Maiskolben von Maisstroh zu trennen. Dies müßte in einem Arbeitsschritt erfolgen, wobei an derzeit eingesetzten Mähdreschern nur geringe technische Abänderungen erforderlich wären.

Die Absonderung der Spindel (= ausgedroschene Kolben) von den Körnern und vom Maisstroh müßte über zusätzliche Siebe erfolgen. Weiters müssten die Mähdrescher mit einem Zweikammersystem ausgestattet werden, wobei Körner und Maisspindel getrennt gesammelt werden.

Das Maisstroh verbleibt wie bisher zu Düngezwecken am Feld. Sollte das Maisstroh benötigt werden, so könnte es ebenso getrennt gesammelt werden.

Nicht wirtschaftlich erscheint es, die Maiskolben bzw. das Stroh nach dem Dreschen in einem weiteren Arbeitsgang zu sammeln und voneinander zu trennen sowie anschließend zu trocknen.

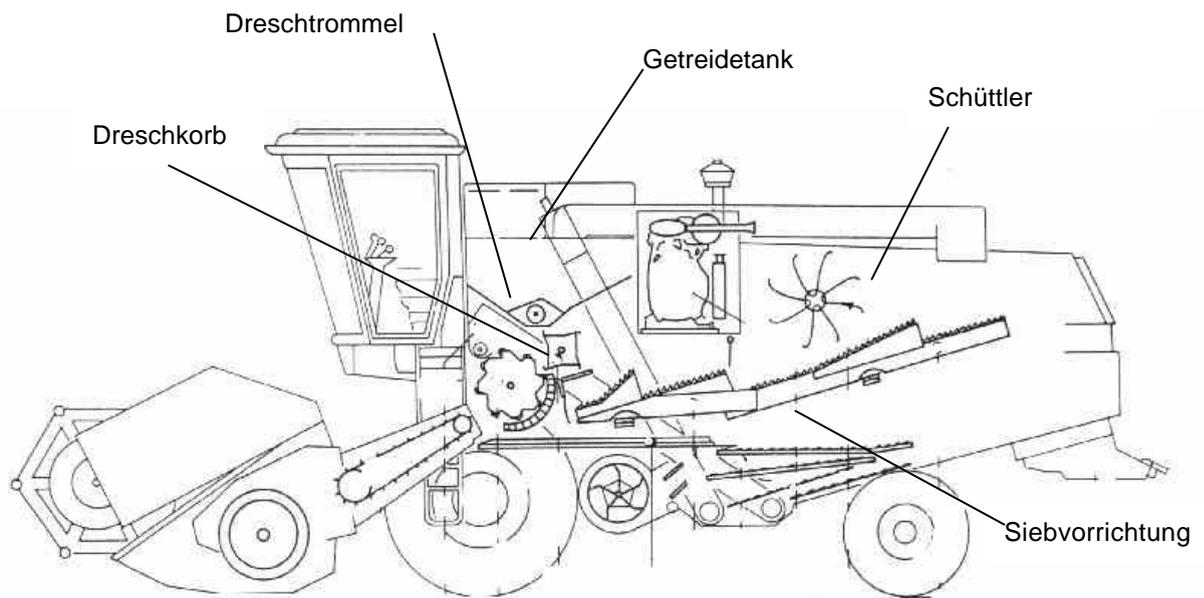


Abb. 3: Schematisch Darstellung eines Mähdreschers

Der Mähdrescher ist heute die Standarderntemaschine für alle dreschbaren Körnerfrüchte. Bei diesem Verfahren, dem Mähdrusch, werden alle anfallenden Erntearbeiten in einem Arbeitsgang zusammengefasst. Voraussetzung für den erfolgreichen Mähdrusch sind ausfall- und wuchssichere sowie standfeste Sorten und der richtige Erntezeitpunkt.

Das Schneidwerk mäht das Getreide und führt es über die Einzugswalze und den Schrägförderer den Dreschorganen zu. Zwischen der Dreschtrommel und dem Dreschkorb werden die Ähren gedroschen. Ca. 80-90% der Körner fallen durch den Dreschkorb und gelangen über den Stufenboden (Vorbereitungsboden) zur Reinigung.

Die restlichen Körner werden auf den Schüttlern vom Stroh getrennt.

Das Stroh gelangt weiter zum Strohauslauf. In der Siebdruckwindrichtung werden die Spreu und die Strohteile abgeschieden. Die Körner fallen durch die Siebe in die Körner- Förderorgane und werden im Korntank gesammelt.

Nach der Ernte müssen die Maiskolben noch getrocknet werden um eine weitere Verarbeitung und Lagerung zu ermöglichen.

Ein spezieller Fall zur Gewinnung von Maiskolben ist die Saatmaisproduktion, so wie sie z.B. durch die Firma Steirerkraft, Naturprodukte Ges.m.b.H., erfolgt. Hier werden die Maiskolben mit adaptierten Mähdreschern im Ganzen gepflückt, danach in einem aufwendigen Verfahren geliescht und anschließend getrocknet.

Für die Saatmaisproduktion kann ein Maispflückvorsatz verwendet werden. Das sogenannte „Maisgebiss“ erntet die Kolben: die gegenläufigen, schnell rotierenden Reißwalzen ziehen die Maisstängel nach unten, dabei werden die Kolben durch Pflückplatten an feststehenden Schienen abgetrennt, ohne gequetscht zu werden.

Da hier die Maiskolben relativ früh geerntet werden, weisen sie noch einen relativ hohen Feuchtigkeitsgehalt (30 - 40%) unmittelbar nach der Ernte auf. Daher ist eine sofortige Weiterverarbeitung erforderlich, da eine längere Lagerung ohne Trocknung bzw. chemische Behandlung nicht möglich ist.

Nach vollständiger Trocknung werden die Körner gerebelt (vom Kolben getrennt). Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die trockenen Kolben als Nebenprodukt anfallen und weiter verarbeitet werden können.

Da an Saatgut sehr hohe Qualitätsansprüche gestellt werden, ist eine möglichst schonende Verarbeitung erforderlich.

Die Lagerung der getrockneten Maiskolben kann aufgrund des sehr niedrigen Feuchtigkeitsgehalt ohne weiteres auch über einen längeren Zeitraum ohne Beeinträchtigung erfolgen.

In dieser Firma werden die getrockneten Maiskolben mit Ausnahme geringer Mengen thermisch verwertet und zur Erzeugung der für die Trocknung erforderlichen Warmluft verwendet.

Angemerkt wird, dass dafür eine spezielle Heizanlage erforderlich ist, da auf Grund des hohen Siliziumgehaltes die Asche ab ca. 600°C zur Verglasung neigt.

Um bei der Saatmaisproduktion eine Schädigung der Körner zu vermeiden, ist diese doch sehr aufwendige Ernte bzw. Gewinnung der Maiskörner nötig. Die Maiskolben sind eigentlich nur ein Abfallprodukt, dessen Verbrennung eine Ergänzung zur Energieversorgung darstellt und bei höheren Energiepreisen sogar als Ersatz für fossile Brennstoffe dienen kann.

2.2. Mechanische Verarbeitung

Sowohl Blätter als auch Kolben müssen praktisch für alle weiteren Anwendungen zunächst mechanisch zerkleinert werden. Dies kann durch Zerschneiden bzw. Häckseln erfolgen, bei entsprechend geringem Feuchtigkeitsgehalt kann die Biomasse weiter vermahlen werden.

Zum Mahlen von Biomasse stehen verschiedene Mühlen zu Verfügung, wobei die Auswahl der Mühle von der Aufgabengröße des Produktes und der geforderten Endfeinheit abhängig ist.

Folgende Mühlentypen kommen industriell zum Einsatz:

- Kugelmühlen
- Hammermühlen
- Walzenmühlen
- Rotorprallmühle
- Stiftmühlen
- Sichtertermühlen
- Feinprallmühle

Bei der Firma Steirerkraft, Naturprodukte Ges.m.b.H., wird eine Hammermühle verwendet, um Maiskolben zu mahlen. Dies scheint eine gut funktionierende Möglichkeit zu sein.

Laut IVA Industrierberatung Ges.m.b.H., Königsbrunn (Ingenieurleistungen-Verfahren-Anlagebau) können auch Stiftmühlen, Feinprallmühlen und Sichertmühlen Anwendung finden.

Kugelmühlen

Das Mahlgut wird gemeinsam mit den Mahlkugeln in einer Trommel gedreht und durch das Aufeinanderschlagen der Kugeln gemahlen.

Das Mahlen mit einer Kugelmühle ist eine effektive Mahlmethode zur Aufbereitung der Biomasse, da außer der Partikelverkleinerung auch die kristalline Struktur zerstört und die chemischen Bindungen langer Kettenmoleküle gebrochen werden.

Eine weitere Verbesserung des Resultats bringt die Verwendung von vibrierenden Kugelmühlen, die vibrieren statt sich zu drehen.

Trotz der guten Ergebnisse durch die Verwendung einer Kugelmühle ist die Wirtschaftlichkeit in Frage zu stellen, da durch die relativ lange Behandlungszeit entsprechende Prozesskosten entstehen.

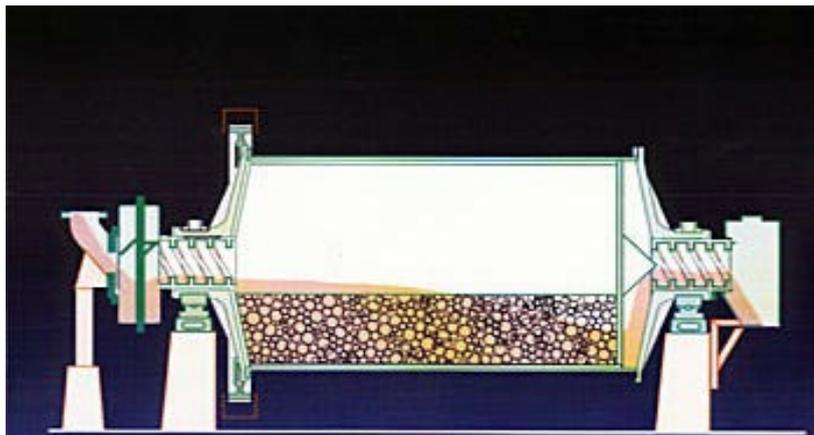


Abb. 4: Grundriss einer Kugelmühle

Hammermühlen

Bei Hammermühlen streichen hammerartige Werkzeuge mit großer Geschwindigkeit dicht an Pralleisten vorbei und zerschlagen das Mahlgut. Der Schrot kann dabei unterschiedliche Feinheit haben, je nach Sieblochung des Siebmantels, den er passieren muss.

Diese Mühlen sind die Standardbauart für große Mahl- und Mischanlagen, sind wenig störanfällig und nicht leerlaufempfindlich, ihre Sogwirkung erleichtert den Einbau von Fremdkörperabscheidern.



Abb. 5: Hammermühle (der Firma IVA)

Walzenmühlen

Walzenmühlen arbeiten mit zwei gegenläufigen, geriffelten Walzen, deren Abstand voneinander je nach Bedarf eingestellt werden kann. Diese Walzen werden unterschiedlich schnell angetrieben, wodurch dieser schnittähnliche Vorgang das Mahlgut hart und griesig mit geringem Staubanteil werden lässt.

Walzenmühlen sind aber störanfällig bei schlechter Leerlaufeinstellung und somit ungeeignet für automatische Mahl- und Mischanlagen.

Rotorprallmühle

Die Prallzerkleinerung stellt eine Beanspruchung der Partikel an einer Fläche dar. Sie eignet sich für die Zerkleinerung mittelharter Stoffe. Der Partikelgrößenbereich der Produkte erstreckt sich von der Grobzerkleinerung in Prallbrechern bis zur Feinstzerkleinerung unterhalb 10 µm in Rotorprall- oder Strahlmühlen. Rotorprallmühlen besitzen mit Pralleisten bzw. Hämmern bestückte Rotoren, die mit Geschwindigkeiten oberhalb 60 m/s umlaufen. Die Zerkleinerung findet an den Pralleisten und einem konzentrisch um den Rotoraußenumfang angeordneten geschlossenen oder durchbrochenen Stator statt. Die Herstellung feiner bis feinsten Partikel stellt besondere Ansprüche an die Festigkeit der Rotoren, da in vielen Fällen Umfangsgeschwindigkeiten oberhalb von 120 m/s erforderlich sind. Strahlmühlen besitzen keine bewegten Elemente, die Zerkleinerung wird durch gegenseitige Partikelstöße in einer beschleunigten Gasströmung erzielt.

Stiftmühlen

Das Produkt wird auf der Gehäuseseite aufgegeben. Von dort gelangt es zwischen zwei gegenläufige Stiftscheiben und wird dort zwischen den Mahlstiften durch Prallwirkung zerkleinert. Das Feingut fällt anschließend unten aus der Mühle.

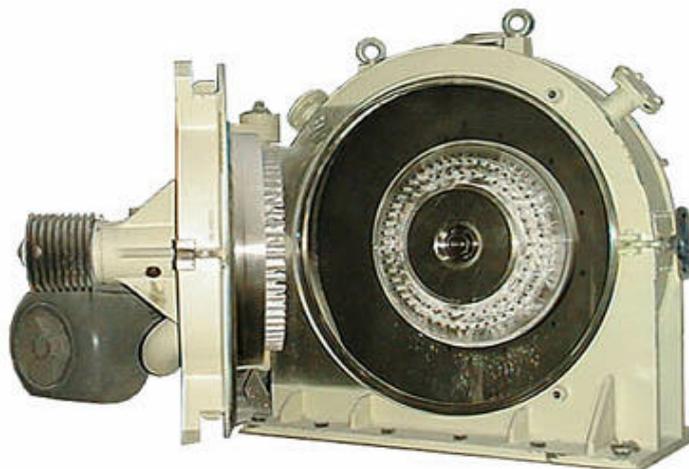


Abb. 6: Stiftmühle Serie SM (der Firma IVA)

Sichtermühle

Das Aufgabegut wird durch den Ansaugkanal eingeschleust und zur ersten Mahlzone geführt. Das vorgemahlene Produkt strömt von der ersten Mahlstufe durch Ringsiebe in die Statoranordnung und wird von dort in den Sichterrotor befördert. Die Partikel werden gesichtet durch die Interaktion der Zentripetalkraft und der Luftwiderstände innerhalb der Zwangsluftführung mit dem Sichterrotor.

Die Trennschicht wird festgelegt durch die Rotordrehzahl. Die Partikel unterhalb der Trenngröße strömen durch den Rotor und treten durch die Führungsluftleitung aus. Grobpartikel oberhalb der Trenngröße werden vom Rotor abgewiesen und direkt in die zweite Mahlzone geleitet. Dort findet eine weitere Vermahlung in einer Kreuzstromanordnung statt und das Material wird dann zur ersten Mahlkammer zurückgeführt. Durch einen sekundären Ansaugkanal im Gehäuse ist die Regelung des Luftdurchsatzes möglich.

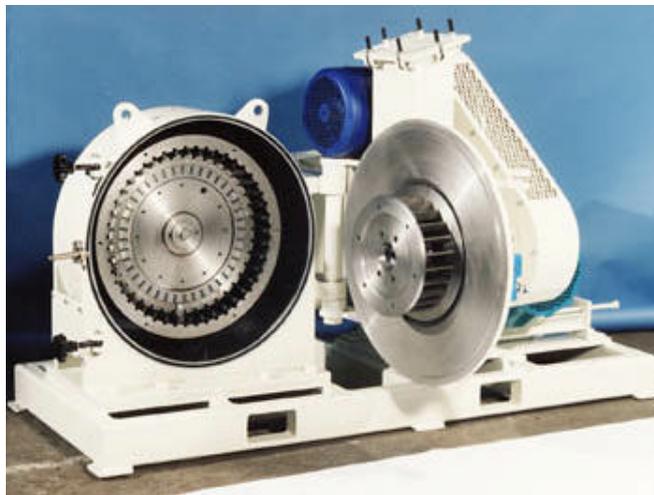


Abb. 7: Sichtermühle Serie CLM (der Firma IVA)

Feinprallmühle

Eine Feinprallmühle zerkleinert das Gut durch einen harten Schlag und durch Reiben auf einem Siebeinsatz. Ein rotierendes Schlägerwerk im Inneren der Mühle trifft das Aufgabengut und zerkleinert es. Das gemahlene Gut kann die Mühle nur durch ein unten angeordnetes Sieb verlassen, wo das rotierende Schlägerwerk stets darüberstreicht.

Auf Grund der vorliegenden Literatur kann nicht beurteilt werden, welche Mühlenart am geeignetsten und wirtschaftlichsten zum Mahlen der Maiskolben ist. Es erscheint der Einsatz von Hammermühlen am sinnvollsten, deren Anwendung wird auch in mehreren Artikel^{15,24} beschrieben, weiters wird sie auch von der Firma Steirerkraft, Naturprodukte Ges.m.b.H., verwendet.

2.3. Versuch einer Berechnung der Gestehungskosten für Maiskolben

Da es in Österreich keinen Markt für Produkte aus Maiskolben und somit auch keine entsprechende Nachfrage gibt, ist ein Preis für den Rohstoff, d.h. den Kolben nach dem Drusch, nur sehr schwer zu kalkulieren.

Die Berechnung der Kosten für Maiskolbengranulat könnte man wie folgt gliedern:

- Erntekosten

- Transport- und Lagerkosten

- Verarbeitungskosten

Kalkulation 1:

Verwendung als Brennstoff, ausgehend von der Saatmaisproduktion:

Bei der Verwendung von Maiskolben zur Energiegewinnung kann der Heizölpreis als Vergleich herangezogen werden.

Der gegenwärtige Preis von einem Liter Heizöl (leicht) beträgt ca. ÖS 6,60 (exkl. MwSt.; Stand Jänner 2001). Bei einem Heizwert von 13,45 MJ/kg Maiskolben¹⁸ entsprechen ca. 3 kg Kolben dem Heizwert von einem l Heizöl, welcher zwischen 41 und 42 MJ je kg liegt (Produktinformation der OMV).

Geht man davon aus, dass sich ein Verkauf erst dann rechnet, wenn der Erlös über den Kosten für Heizöl liegt, so müsste man für ein kg Maiskolben (ungemahlen) einen Mindestpreis von ÖS 2,20/kg kalkulieren.

Werden Maiskolben zu Maiskolbenmehl weiterverarbeitet, so müssten noch Kosten für Transport und Mahlkosten hinzugerechnet werden.

Die derzeitigen ortsüblichen Kosten belaufen sich auf ÖS 500 – 700 pro Stunde für einen LKW- Zug mit 90 m³ Rauminhalt. Zum Transportieren können LKW

dienen, wie sie derzeit für den Transport von Hackschnitzelgut Verwendung finden.

Aufgrund der geringen Dichte der Maiskolben ergibt sich eine Masse von ca. 70 kg/m³, sodass von vornherein nur begrenzte Transportwege sinnvoll erscheinen. Bei einer angenommenen Transportzeit von einer Stunde (entspricht ca. einer Entfernung von 80 km) betragen die Transportkosten für ein kg Maiskolben ÖS 0,10.

Bei der Saatmaisproduktion sind für den Kolben keine Trocknungskosten zu veranschlagen, da diese über den Preis des Saatgutes gedeckt sind.

Für die Kosten für das Vermahlen können die Mahlkosten für Futtergetreide von ÖS 0,07/kg als Basis herangezogen werden, wobei jedoch auf Grund der geringeren Menge und allfälliger Adaptierungen (z.B. Staubfilter) die dreifachen Kosten veranschlagt werden und diese somit ÖS 0,21/kg betragen.

Damit könnte ein Preis von **ÖS 2,51** je kg Maiskolbenmehl (ÖS 2.510,- je Tonne) veranschlagt werden.

Die Berechnungen der Kosten beziehen sich auf das Frühjahr 2001 und wurden auf Grund von Auskünften der Landeskammer für Land- und Forstwirtschaft Steiermark sowie örtlich ansässiger Frächter vorgenommen.

	Kalkulation 1 [ÖS/kg]
Mindestpreis pro kg Maiskolben auf Basis von Heizöl	2,20
Transportkosten	0,10
Mahlkosten	0,21
Gesamtkosten	2,51

Tabelle 2: Berechnung 1 für ein kg Maiskolbenmehl

Kalkulation 2:

Vergleichende Kosten aus der Körnermaisproduktion:

Eine alternative Kalkulation geht von den derzeitigen Kosten der Körnermaisproduktion aus.

Die Mähdrescherkosten betragen derzeit ÖS 1.700,-- pro ha.

Eine entsprechende Adaptierung eines herkömmlichen Gerätes könnte um ca. S 500.000,- durchgeführt werden und könnte mit 1/6 des Neuanschaffungspreises (ca. 3 Mio. ÖS) veranschlagt werden.

Auf Grund des geringeren Fassungsvermögens (zwei getrennte Tanks) des Mähdreschers ist mit einer Verlängerung der Druschzeit um die Hälfte zu rechnen, was zusätzlich Mähdrescherkosten von ÖS 850,-- pro ha ergibt.

Für den Abtransport der Maiskolben wird zusätzlich ein Traktor benötigt, wofür ÖS 1.000,-- pro ha veranschlagt werden.

Die zusätzlichen Investitionskosten ergeben auf den ha- Satz umgelegt ÖS 1.850,- an zusätzlichen Erntekosten für die Kolbenernte.

Der derzeitige ha- Ertrag liegt je nach Sorte zwischen 9.000 kg und 10.000 kg, was bei einem Kolbenanteil von ca. 25% etwa 2.250 kg Kolben /ha ergibt.

Der Gestehungspreis für ein kg Maiskolben beträgt damit etwa ÖS 0,80.

Bei einer angenommenen Gewinnspanne von ÖS 0,70/kg (entspricht den Gewinnprozenten für Körnermais) beträgt der Preis für frische Maiskolben somit ÖS 1,50.

Die Ernte von Körnermais erfolgt erst bei reifem Korn, da sich ansonsten die Körner nicht vom Kolben lösen. Die Kolben weisen beim Dreschen einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 20% auf. Um eine optimale Weiterverarbeitung zu ermöglichen werden sie auf ca. 14% Feuchtigkeitsgehalt getrocknet, wobei dafür ÖS 0,30/kg veranschlagt werden.

Ausgehend von den zuvor berechneten Transportkosten von ÖS 0,10/kg sowie den Mahlkosten von ÖS 0,21/kg ergibt sich ein Preis von **ÖS 2,11** je kg (ÖS 2.110,-- je Tonne) Maiskolbenmehl.

	Kalkulation 2 (in ÖS)
anteilige Mähdrescherkosten pro ha	850,--
Transportkosten pro ha	1000,--
zusätzliche Kosten pro ha	1850,--
Ertrag pro ha	2250 kg
Gestehungskosten pro kg Maiskolben	0,80
Gewinnspanne pro kg Maiskolben	0,70
Trocknungskosten pro kg Maiskolben	0,30
Transportkosten pro kg Maiskolben	0,10
Mahlkosten pro kg Maiskoben	0,21
Gesamtkosten pro kg Maiskolbenmehl	2,11

Tabelle 3: Berechnung 2 für ein kg Maiskolbenmehl

III Inhaltstoffe und Anwendungen

Die Maispflanze besteht aus folgenden Hauptbestandteilen:

- **Lignin**
- *Holocellulose* - ein Gemisch von **Cellulose** und **Hemicellulose** (Polyosen); im Maiskolben beträgt der Holocelluloseanteil je nach Maissorte zwischen 80 und 88% (Tab.7)

Mit Lignocellulose bezeichnet man Lignin und sämtliche Cellulosearten (Cellulose, Hemicellulose A und B), welche für den Aufbau der Pflanzenzellwände verantwortlich sind.

Die Zellwandbeschaffenheit von unbehandeltem Mais-Stover (gesamte Maispflanze ohne Körner) beträgt etwa³:

23,6% Hemicellulose

42,5% Cellulose

7,0% Lignin

Der Gesamt-Lignocellulose-Anteil beträgt somit 73,1% (Tab.4). Zusätzlich sind etwa 5% unlösliche Siliciumverbindungen (Asche) enthalten.

Weitere Komponenten der Pflanzenzellwände sind Pektine, Eiweiß, Glykoproteine und Nukleinsäuren. Diese sind verantwortlich für die Lebensvorgänge einer Zelle wie Zellteilung, Wachstum, Entwicklung, Steuerung und Synthese⁵.

Die Bestandteile der Zellwand wurde auch bei behandeltem Mais-Stover untersucht.

Dazu wurde er auf 2,5-5 cm gehackt und mit 4 Liter 2,5% bis 8% NaOH jeweils für 8 Stunden eingeweicht und anschließend mit Wasser gewaschen. Danach wurde nach dem Standardverfahren der AOAC (Association of Official Analytic Chemists, 1975) analysiert und die Zellwandbestandteile (CWC) mit dem Verfahren von Goering & Van Soest (1970) untersucht.

%NaOH auf DM Basis	Hemicellulos % DM	Cellulose % DM	Lignin % DM	Total Ligno-cellulose %DM
unbehandelt	23,60	42,52	6,98	73,10
2,5	25,63	41,49	5,65	72,77
5,0	20,79	40,66	6,19	67,64
6,5	18,95	40,75	4,36	64,09
8,0	13,29	40,49	4,40	58,18

Tabelle 4: Bestandteile der Zellwand von behandeltem und unbehandeltem Mais-Stover³

DM: (Trockenmasse)

Der Cellulose- Gehalt zeigte eine bemerkenswerte Stabilität während der NaOH Behandlung, obwohl der durchschnittliche Lignocellulose- Gehalt bei der Behandlung mit 8% NaOH merklich abgenommen hat.

3.1. Lignin^{4,5}

Lignin ist nach Cellulose der zweithäufigste Naturstoff der Biosphäre und kommt in großen Mengen in nachwachsenden Rohstoffen vor: Bäume, Gräser, landwirtschaftliche Nutzpflanzen.

Lignin füllt in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen aus und verleiht so der Pflanze Festigkeit und Flexibilität und ist somit eine wichtige Komponente für die Zellwände der Pflanzen.

Lignin hat in den Pflanzengeweben drei Aufgaben:

- Aufnahme von Druckbelastungen
- Schutz gegen das Eindringen von Wasser
- Bildung eines festen, starren Verbundes zwischen den Zellen

Lignin wirkt also als starre hydrophobe Kitt- und Panzersubstanz, die große Druckkräfte aufnehmen kann und das Gewebe gegen hydrolytischen und biologischen Abbau schützt.

Lignin ist ein sehr komplexes, natürliches, dreidimensionales Netzwerk (Abb.10) aus unterschiedlichen Monomeren (Abb.8), wobei das Verhältnis von der natürlichen Quelle abhängt.

Eigentlich ist es als höhermolekularer Abkömmling des Phenylpropans aufzufassen und je nach Holzart bzw. Pflanzenart ist der Phenyl-Ring mit ein bis zwei Methoxygruppen und die Propaneinheit mit Hydroxy-Gruppen substituiert.

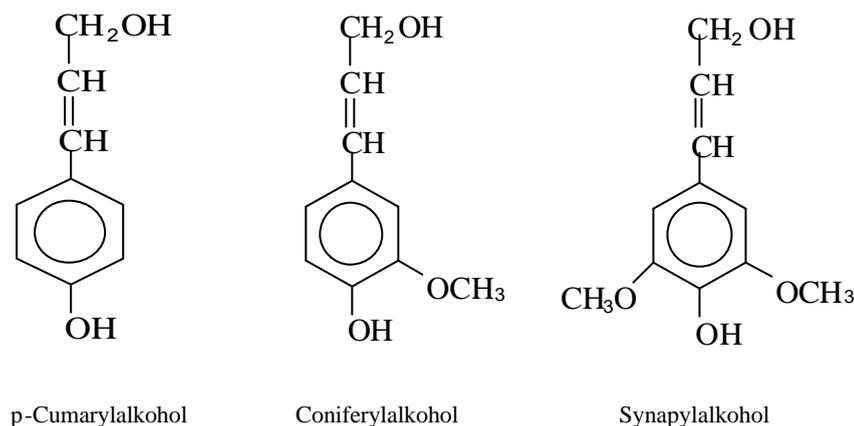


Abb. 8: Grundbauteile des Lignins

Lignin ist ein Nebenprodukt in der Zellstoffgewinnung und stellte im Abwasser von Zellstofffabriken lange ein Entsorgungsproblem dar, bei der Zellstoffgewinnung ist Lignin unbrauchbar, da es zu einem stark gelb gefärbtem Papier führt.

Jährlich werden weltweit etwa 20 Millionen Tonnen Kraft- Lignin aus dem Sulfatverfahren und etwa 10 Millionen Tonnen Ligninsulfonat aus dem Sulfitverfahren gewonnen, allerdings nur 6% werden davon industriell weiterverarbeitet.

1880 wurde Lignin erstmals von der Industrie eingesetzt, und zwar als Lignin-sulfonat für die Ledergerberei und für die Farbindustrie.

1962 wurde erstmals versucht, Lignin dort einzusetzen, wo es auch in der Natur seine wichtigste Funktion wahrnimmt, nämlich als Bindemittel zwischen Fasern und Partikel.

Heute findet Lignin Anwendung in der Nahrungsmittelproduktion, als Bindemittel in der Viehfutter- und Klebstoffindustrie und als Ausgangsprodukt für die Synthese des Aromastoffes Vanillin. Lignin wird für pharmazeutischen Produkte, z.B. UV-Absorber in Sonnenschutzcremes, verarbeitet. Der weitaus größte Teil wird aber zur thermischen Energiegewinnung genutzt.

Ligninderivate und das Lignin selbst können als Polymerbaustein in vernetzte Duroplaste eingebaut oder in Kunststoffe aller Art als Füllstoffe verwendet werden. Dabei können chemische Reaktionen am aromatischen Kern des Grundkörpers, an der phenolischen OH-Gruppe, beim Kraft-Lignin an der SH-Gruppe oder bei Ligninsulfonaten an der Sulfonsäuregruppe angreifen.

Durch Pyrolyse kann aus Lignin Aktivkohle, Heiz- und Synthesegas gewonnen werden.

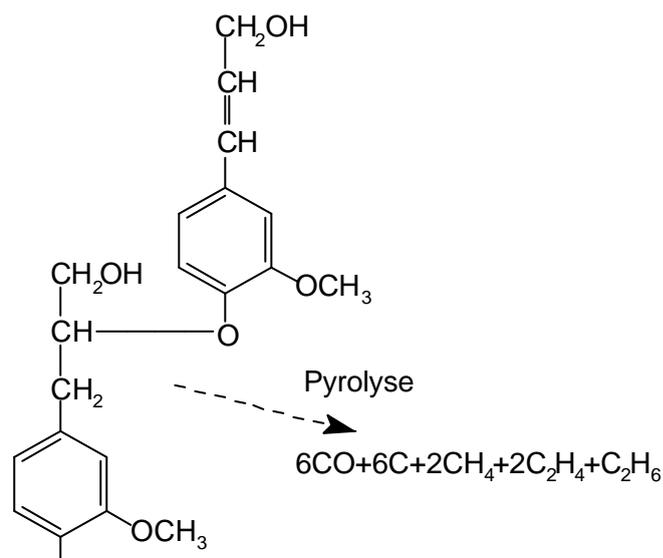


Abb. 9: Pyrolyse des Lignins

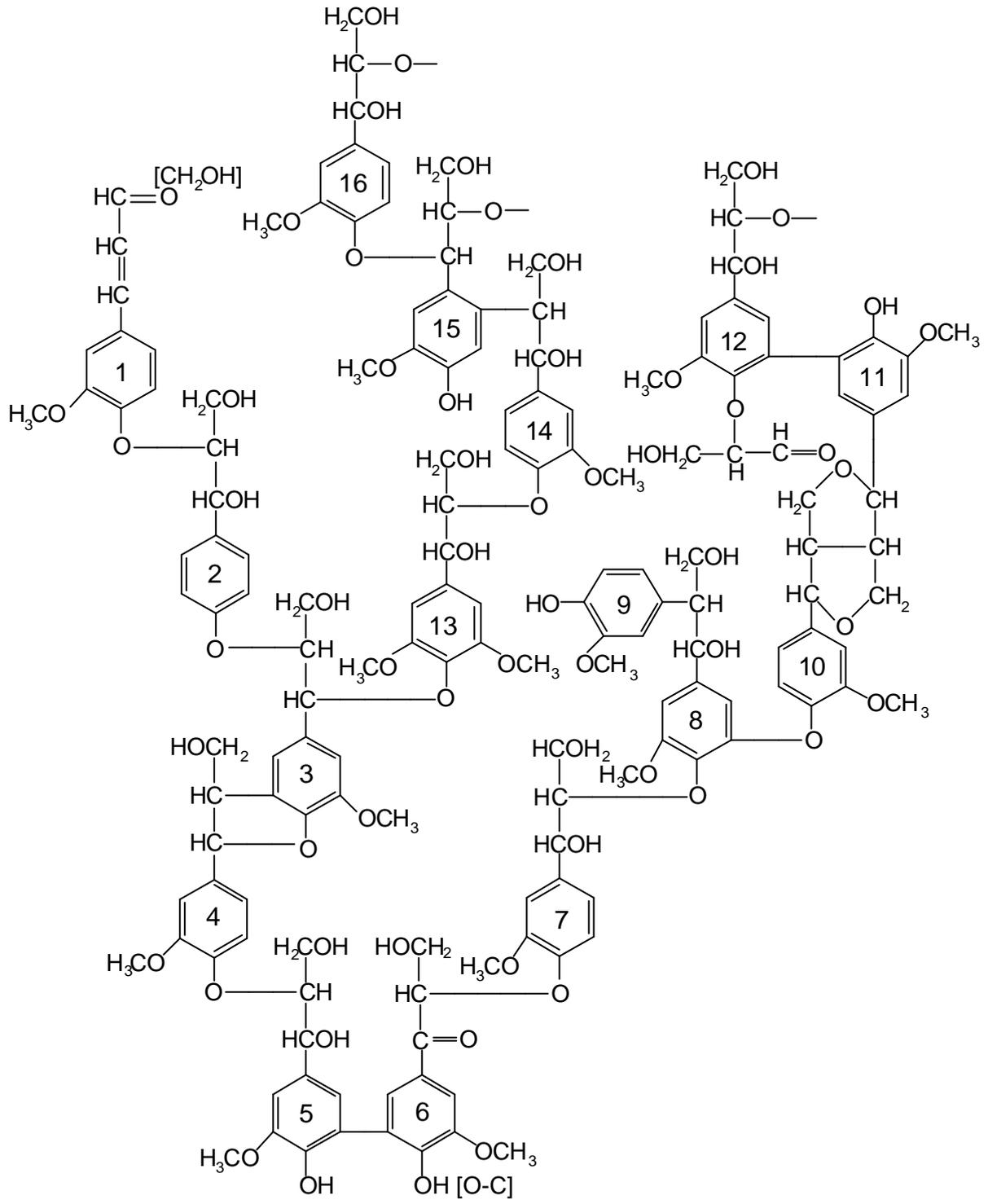


Abb. 10: Strukturmodell von Fichtenholzlignin⁶

3.1.1. Sulfitlignin

Der Sulfit-Aufschluss ist das historisch älteste Verfahren, nach dem aus Holz Zellstoff gewonnen wird. Dabei wird das Lignin des Holzes sulfoniert und gespalten, so dass in Wasser lösliche Bruchstücke entstehen, die aus dem Holz und den verholzten Fasern herausgelöst werden können. Es entsteht ein lignin- armer Faserstoff, der in der Regel noch anschließend gebleicht wird.

Beim Sulfitverfahren werden die Chemikalien (Magnesiumoxid und schwefelige Säure) und das Wasser (zum Waschen) im Kreis geführt. Die notwendige Energie stammt zum größten Teil aus der Verbrennung der Ablauge.

Die Sulfit-Ablauge enthält als Hauptbestandteil Lignosulfonsäure. Diese fällt in Mengen von 600-800 kg/t Zellstoff an. Die technische Verwertbarkeit der Ligninsulfonsäure und ihrer Salze beruht einerseits auf ihrer Binde- und Klebekraft, die wiederum durch ihr Viskositätsverhalten als hochmolekulare, in Wasser lösliche Substanz bedingt ist; andererseits haben die Ligninsulfonate dispergierende Eigenschaften.

Sulfitlignin hat im Vergleich zu Kraftlignin ein höheres Molekulargewicht, mehr organisch gebundenen Schwefel und ist dadurch wasserlöslich, hat aber weniger phenolische OH-Gruppen. Der größte Produzent für die Lignosulfonate aus Sulfitablauge ist die Firma Borregaard in Sarpsborg, Norwegen. Aufgrund der spezifischen Eigenschaften ergeben sich folgende traditionelle Anwendungsbereiche:

Verwendungsmöglichkeiten für Sulfitlignine⁶:

- Ligosulfonate dienen als Zusatz zu Kunststoffen wie Vinylester, Urethanharzen und -schäumen und thermoplastischen Harzen, da sie kostengünstig und umweltfreundlich sind und gleichzeitig günstige physikalische Eigenschaften aufweisen.

➤ Bindemittel

Lignosulfonate sind sehr effiziente und billige Binde- und Klebemittel und werden auf Grund ihrer untoxischen Wirkung den Bindemitteln auf Phenolbasis vorgezogen. Sie finden Verwendung für:

- Spanplatten
- Kohlenbriketts
- Düngemittel und Herbizide
- die Futtermittelherstellung als Pelletierhilfsmittel
- Gussformen in der Metallgießerei, wobei Lignosulfonate als Bindemittel für Sand dienen. Dadurch entstehen leichte und widerstandsfähige Formen.

➤ Vanillin wird durch die Oxidation von Sulfitablaugen aus Weichholz oder von Lignosulfonaten an der Luft im alkalischen Medium gewonnen. Daneben können weitere Oxidationsmittel wie z.B. Kupfer(II)hydroxid, Nitrobenzen, Quecksilber(II)oxid oder Ozon verwendet werden.

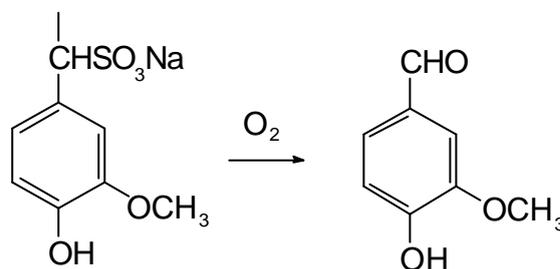


Abb. 11: Vanillinsynthese aus Lignosulfonate

➤ Emulgatoren

Lignosulfonate stabilisieren Emulsionen und verhindern eine Trennung der verschiedenen Phasen, z.B. in:

- Asphaltemulsionen
- Farbstoffen
- Pestiziden
- Wachsemulsionen

➤ Dispersionsmittel

Lignosulfonate verhindern das Verklumpen und Ausfällen gelöster Teilchen in Suspensionen. Sie verhindern eine Aggregatbildung der gelösten Teilchen und reduzieren die benötigte Wassermenge. Sie finden daher Anwendung als Zusatz zu:

- Zement
- Ton und Keramikwerkstoffen
- Farbstoffen
- Viskositätsregulanz von Bohrschlämmen
- Einsatz als Gerbhilfsstoff bei der Ledererzeugung
- Gipsplatten

➤ Korrosionsschutzmittel in Heiz- und Kühlsystemen

Lignosulfonate können Metallionen binden und verhindern dadurch eine Reaktion des Kühlmittels mit dem Kühlkreislauf.

3.1.2 Alkalilignin

Im Unterschied zum gängigen Sulfit-Prozess wird beim Sulfat-Aufschluss (Kraft-Prozess) das Pflanzenmaterial alkalisch aufgeschlossen. Beim Sulfatverfahren werden NaOH, Na₂S und Na₂SO₄ verwendet. Unter basischen Bedingungen geht das Lignin in schwarzes, lösliches „Alkalilignin“ (Schwarzlauge, Kraftlignin) über, dieses ist in wässrigen Alkalien löslich und wird durch Säuren gefällt.

Davon macht man auch beim Natronaufschluss Gebrauch, bei dem nur die Wirkung des Alkalis allein genutzt wird. Diese reicht allerdings nur aus, um Lignin in wenig verholzten Pflanzengewebe, wie sie in Einjahrespflanzen vorkommen, aufzuschließen.

Beim Sulfatverfahren, mit dessen Hilfe weltweit rund 80% des Zellstoffs produziert wird, entstehen unsulfonierte Kraftlignine, wobei sich die Preise für Standardprodukte im Bereich von 1,5 - 5,5 ATS/kg bewegen.

Insgesamt wird in der Literatur über zehn größere Ligninhersteller mit einer Jahreskapazität von ca. 1,4 Mio t berichtet. Neben bestehenden Anwendungen wird seit 20 Jahren intensiv an neuen Einsatzgebieten für Lignin geforscht. Es zeigt sich, daß speziell schwefelfreie oder zumindest schwefelarme Lignine das höchste Zukunftspotential aufweisen.

Verwendungsmöglichkeiten für Sulfatlignine⁵:

- Insbesondere kommen sie als Ersatz für die Phenol-Formaldehydharze der Sperrholzindustrie in Frage. Nach geeigneter Erhöhung der Reaktivität (Erhöhung der kondensationsfähigen OH-Gruppen durch Phenolierung oder Hydroxymethylierung), können hier bis zu 40% des Phenols durch Kraftlignin ersetzt werden.
- Ligninderivate können als Polymerbausteine in vernetzte Duroplaste eingebaut oder in Kunststoffen aller Art als aktive Füllstoffe verwendet werden. Diese Derivate sind relativ einfach herzustellen (z.B. Reaktion mit Propylenoxid) und führen nach Umsetzung mit z.B. Isocyanaten zu einer breiten Polyurethan-Produktpalette mit großem Marktpotential.

Comonomere	Vernetzer	Duroplastgruppe
Harnstoff	Formaldehyd	Harnstoff-Formaldehyd-Harze
Melamin	Formaldehyd	Melaminharze
Phenol	Formaldehyd	Phenolharze
Furan	Formaldehyd	Furanharze (Syntactics)
Epichlorhydrin	Polyamine, Polysäuren Polyester	Epoxidharze
Isocyanate	Polyamine	Polyurethane

Tabelle 5: Ligninprodukte als Rohstoffe für Duroplaste⁵

- Phenole, Benzole und Hydroaromate können z.B. durch Hydrogenolyse oder Flash-Pyrolyse (500°C u. 700-1000°C) von Lignin erzeugt werden.

- Ökologisch sehr bedeutsam ist die Entwicklung von Depotdüngemittel auf Ligninbasis.

Durch Umsetzung mit Ammoniak und Sauerstoff (Aminoxidation) kann ein hochwertiger Dünger hergestellt werden, der den Stickstoff nur langsam abgibt und gleichzeitig den Boden lockert und so die Boden-Mikroflora fördert. Damit wird auch die durch Nitratdüngung üblicherweise verursachte Bodenbelastung vermieden.

Der weitaus größte Teil des Alkali-Lignins wird jedoch durch Verbrennung der Schwarzlaugung als Energiespender für die Zellstoffgewinnung verwendet.

Holzpellets- Die neue Hoffnung am Markt biogener Energieträger⁷:

Holzpresslinge (laut ÖNORM M7135) sind eine durch Verdichtung von Holzteilchen erzeugter Brennstoff in unterschiedlicher Größe und Form, der lt. ÖNORM ohne Bindemittel hergestellt wird. Dazu gehören Holzbriketts und Holzpellets.

Der Rohstoff für Holzpellets sind Holzspäne (trocken) oder Sägespäne (feucht). Die Späne werden unter hohem Druck und hoher Temperatur in Ringmatrizen- oder Flachmatrizenpressen zu Pellets mit 5-8 mm Durchmesser gepresst. Durch die Druck- und Temperaturverhältnisse wirkt das holzeigene Lignin als natürliches Bindemittel.

Holzpellets haben eine hohe Energiedichte, 2 kg Pellets entsprechen ca. 1 l Heizöl und benötigen einen verhältnismäßig geringen Lagerbedarf (ca. 10 - 12 m³ für ein Einfamilienhaus).

Holzpellets sind teurer als Hackgut, etwa gleichpreisig mit Heizöl- EL, aber günstiger als Erdgas.

Aufgrund dieser Eigenschaften haben Holzpellets das Potential, in Komfort und Preis eine echte Alternative zu fossilen Energieträgern bei kleineren und mittleren Kesselleistungen zu werden und so zur Verringerung des CO₂ - Ausstoßes beizutragen.

3.2. Cellulose^{4,5}

Cellulose ist sowohl von der Menge als auch von ihrer Verbreitung her das häufigste und bedeutendste Biopolymer in der Natur. Sie ist der natürliche Baustoff, den Pflanzen zur Bildung ihrer Zellwände benötigen. Cellulose wird verwendet, um zugfesteste Gewebe aufzubauen.

Baumwolle ist fast reine Cellulose (98%), Flachs etwa zu 80% und Holz zwischen 40 und 50%, hier ist die Cellulose mit anderen Stoffen, wie Lignin und Hemicellulose verbunden, von welchen sie auf chemischem Wege abgetrennt werden muss.

Als nachwachsender Rohstoff hat Cellulose größte Bedeutung, die Weltjahresproduktion durch Photosynthese der Pflanzen wird auf $1,3 \cdot 10^9$ t geschätzt. Ein Baum bildet im Durchschnitt ca. 14 g Cellulose täglich.

Cellulose (Abb.13) ist ein wasserunlösliches Polysaccharid der formalen Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$, sie wird durch fortgesetzte 1-4-Verknüpfungen aus β -Glucose (Abb.12) aufgebaut. Ca. 500 bis 5.000 Glucoseeinheiten sind kettenförmig unverzweigt miteinander verknüpft, daraus ergibt sich eine durchschnittliche Molmasse von 50.000 bis 500.000.

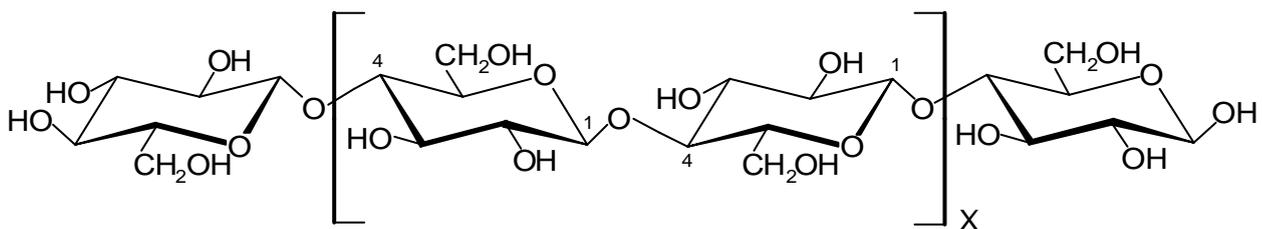


Abb. 12: Cellulosestruktur - 1-4-Verknüpfung aus β -Glucose

Durch die unverzweigten glycosidischen Bindungen werden lange Ketten gebildet, die zusätzlich durch intermolekulare Wasserstoff-Brücken an der freien Drehbarkeit gehindert und somit versteift werden.

Dies führt zu den charakteristischen Mikrofibrillen. Aus den Fibrillen (Makrofibrillen) wird die tragende Substanz der Pflanzenzellwand aufgebaut, die dickwandigen Zellen weisen einen mehrschichtigen Bau auf.

Diese intensive Wasserstoffbrückenbildung und β -Konformation macht die Cellulosefasern sehr widerstandsfähig gegenüber NaOH-Lösungen (Tab.4).

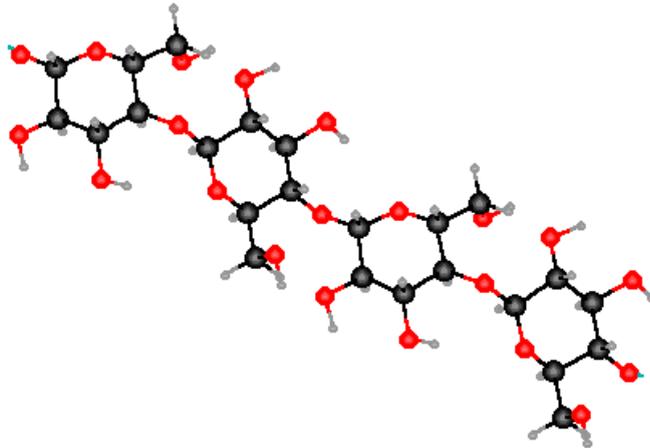


Abb. 13: Cellulose

- O
- C
- H

Verwendungsmöglichkeiten für Cellulose^{5a}:

Die in der Natur gebildeten Polysaccharide (Cellulose, Hemicellulose Kap.3.3) können in vielfältiger Weise genutzt werden:

- Verwendung in Form der natürlichen Fasern
- Herstellung von Regeneratcellulose durch Auflösen der Polysaccharide und Ausfällung in einer neuen gewünschten Form
- Chemische Modifikation der Makromoleküle (durch chemische oder enzymatische Substitution, Addition, Oxidation, Reduktion)
- Abbau (durch chemische oder enzymatische Oxidation oder Hydrolyse)

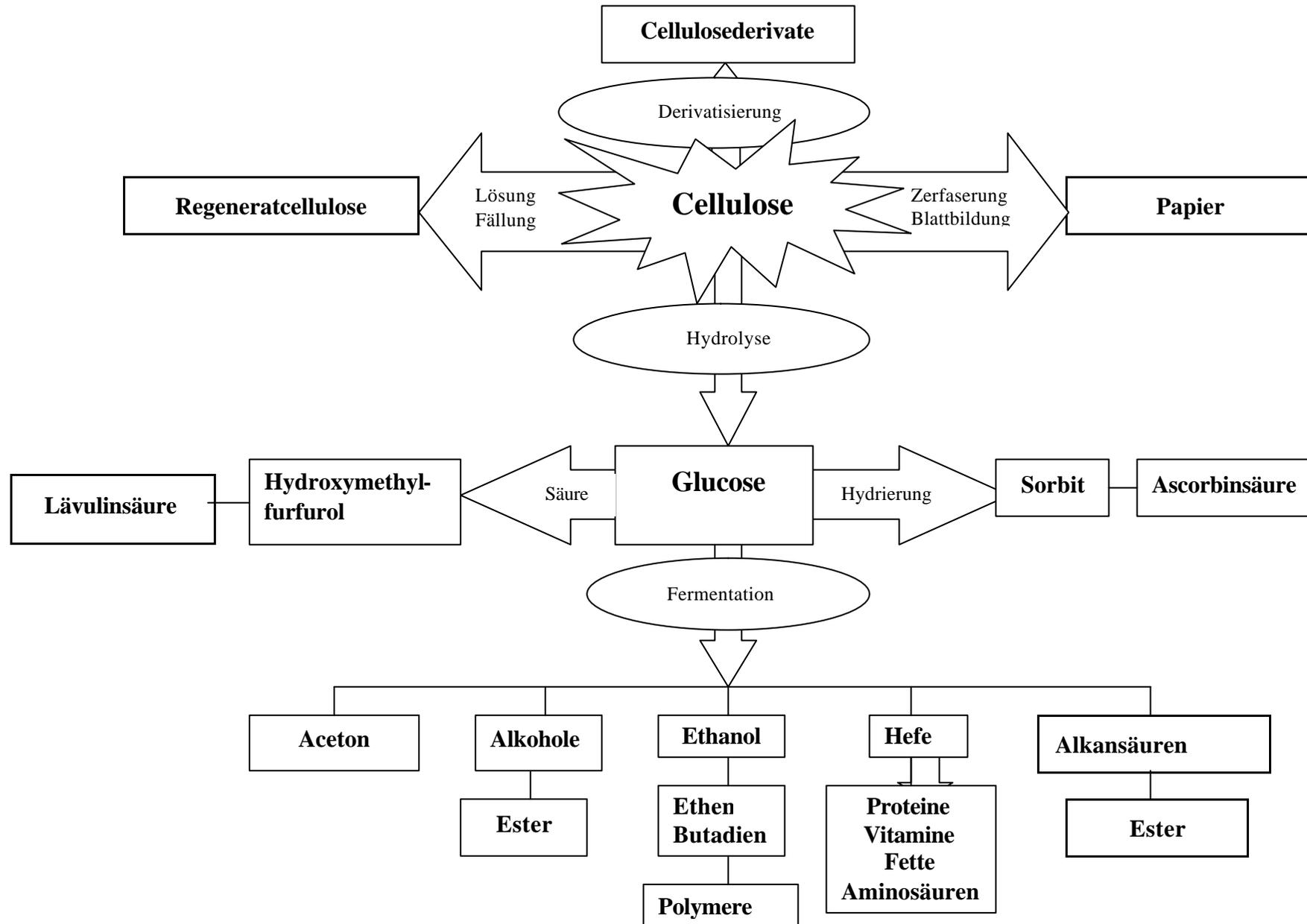


Abb. 14: Übersicht über die Möglichkeiten der Cellulosenutzung⁸

Die erste großtechnisch Herstellung von Kunstseide aus Cellulose (Chardonnet-Seide) wurde 1884 patentiert. Zur Herstellung dieser Fasern wurde Nitrocellulose (Cellulosenitrat) eingesetzt. Cellulosenitrat ist der Salpetersäureester der Cellulose und der wichtigste anorganische Celluloseester.

Durch Behandlung von Holzzellstoffen mit sogenannten Nitriersäuren wird Celluloseester mit einem durchschnittlichen Stickstoffgehalt von 13-13,5% erhalten, welcher als Schießbaumwolle bezeichnet wird.

Die weitaus größten Cellulose Mengen werden von der Papier- und Textilindustrie verbraucht; die verbreitetsten Gewebe (aus Flachs, Hanf, Jute, Kunstseide,...) bestehen aus mehr oder weniger reiner, natürlicher oder künstlich umgewandelter Cellulose.

Aus Cellulosefasern werden Dämmstoffe für die Bauindustrie hergestellt. Dazu werden die Fasern trockenmechanisch zerkleinert und durch Zugabe von etwa 20 - 30 Gewichtsprozent Borsalz (Schutz gegen Brand, biozide Wirkung), zu Dämmstoff verarbeitet.

Positive Eigenschaften sind: guter Wärme- und Kälteschutz, Feuerwiderstand (Brandschutzklasse B2, normal entflammbar bzw. B1, schwer entflammbar), guter Schallschutz, hohe Luftdichtung und gute Ökobilanz.

Die Cellulose kann an ihren Hydroxyl- und Acetalgruppen sowie an den aldehydischen Endgruppen reagieren. Die wichtigsten Reaktionen sind Abbaureaktionen im sauren und alkalischen Medium, Oxidationsreaktionen, Veresterungen, Veretherungen und Pfropfung (Tab.6).

Cellulose-Ionenaustauscher werden in der Säulen- und Dünnschichtchromatographie und als Träger für die Affinitätschromatographie eingesetzt.

Im einfachsten Falle werden sie durch Imprägnierung von Cellulose mit ionischen Polymeren hergestellt, um höhere Kapazitäten zu erreichen, können diese auch durch Pfropfcopolymerisation von Cellulose mit ionischen Monomeren hergestellt werden.

Reaktion	Beispiel
Veresterung	Celluloseacetat, -Propionat, Acetobutyrat
Veretherung	Methyl-, Hydroxypropyl-, Carboxymethylcellulose
Carbaminierung	Cellulosecarbanilat
Xanthogenierung	Viskose
Komplexierung	Cuoxam, Cuen, Cadoxen
Oxidation	Oxycellulose
Propfpolymerisation	Cellulosepolyacrylat

Tabelle 6: Cellulosederivate

Da das Material Cellulose nicht schmelzbar ist, kann es auch technisch kaum verformt werden. Bis jetzt ist es auch in größerem Ausmaß nicht gelungen, feste Formkörper aus reiner Cellulose herzustellen. Durch Dampf oder Quellmittel kann aber erreicht werden, dass das Material bei höhere Temperatur unter Druck erweicht.

Man kann Cellulose aber nur in eine andere als in die natürliche Faserform bringen oder Folien herstellen, wenn man sie auflöst und wieder ausfällt (Regenerierung).

Der wichtigste Prozess für die Herstellung von Regeneratcellulose ist das Xanthogenatverfahren (Viskose-Verfahren).

Die größte Produktvielfalt aller Cellulosederivate weisen die Celluloseether auf, Hauptvertreter ist die Carboxymethylcellulose (CMC, Abb.15), die aufgrund ihres breiten Eigenschaftsspektrums sehr vielseitig einsetzbar ist:

- Das mengenmäßig größte Einsatzgebiet für Carboxymethylcellulose ist in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie.

Hier dient sie als Vergrauungsinhibitor für Baumwolle. Aufgrund ihrer ähnlichen Struktur zieht sie sich auf die Faser auf und verhindert damit den Kontakt der Faser mit dem sich eventuell wieder absetzenden feindispersierten Schmutz.

- Carboxymethylcellulose ist ein inertes Binde- und Verdickungsmittel zur Konsistenzverbesserung bei vielen Lebensmitteln (E466).

Sie dient als wasserbindende Substanz:

Bei der Brot- und Kleingebäckherstellung ist eine ausreichende Wasserbindung notwendig, damit eine gute Frischhaltung des Gebäckes erzielt wird. Mehle, die eine zu geringe Wasserbindung aufweisen, lassen sich durch Zusätze wie gekochte Kartoffeln, gemahlenes Restbrot, vorverkleisterte Stärken, Johanniskernmehl oder auch Carboxymethylcellulose verbessern.

Bei Trockenprodukten wird die Stabilität erhöht und die Rehydratisierbarkeit verbessert.

Carboxymethylcellulose findet daher Einsatz bei:

- Backwaren (Verzögerung der Stärkeretrogradation - unter dem Begriff Retrogradation werden all diejenigen Prozesse zusammengefaßt, die zu einem graduellen, aber irreversiblen Unlöslichwerden einer verkleisterten kolloidalen Stärke-Lösung führen)
 - Kartoffelprodukte, Fleisch, Fisch, Mayonnaisen, Saucen, Fruchtmassen, Gelee, Fruchtsaft, Bier, Wein,
 - Eiscreme (Reduktion der Eiskristallbildung).
- Carboxymethylcellulose dient als Quellmittel und Zerfallsbeschleuniger für Tabletten in der pharmazeutischen Industrie.
 - In der Kosmetikindustrie wird Carboxymethylcellulose als Bindemittel für Feinseifen, Zahnpasta oder Hautcreme verwendet.
 - In der Bohrindustrie kann CMC zur Stabilisierung von Spülflüssigkeiten dienen. Um die rheologischen Eigenschaften der Spülflüssigkeiten zu verbessern werden feste Bestandteile wie z.B Ton, Erde aber auch synthetische Polymere z.B. Carboxymethylcellulose CMC oder Carboxyethylcellulose CEC beige-mengt. (Kap.4.1.2.2.)
 - In der Landwirtschaft dient Carboxymethylcellulose als Pflanzenschutz oder Samen-Compound.

- Carboxymethylcellulose wird auch als gängiges Material für Kationenaustauschharze verwendet (z.B.: Cellex-CM) (Kap.4.1.1.2.)
- Carboxymethylcellulose kann als Verdickungsmittel für Leimfarben, Spachtelmassen oder Dispersionsputze dienen.

Auch in der Kabelindustrie, in der Lederindustrie oder in der Pyrotechnik findet CMC Anwendung.

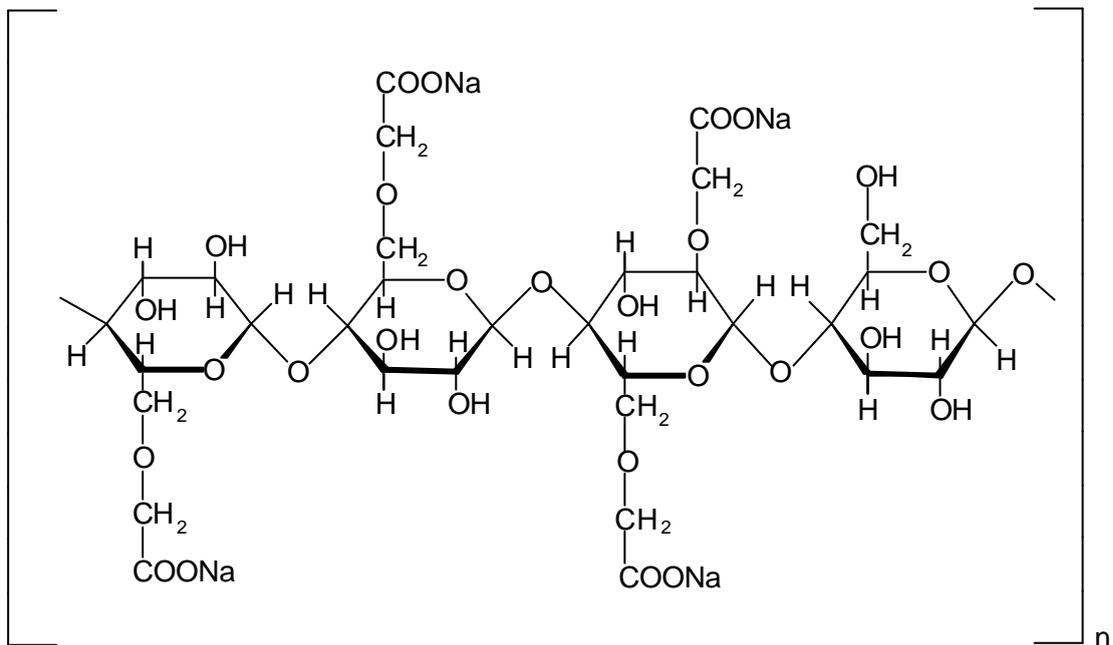


Abb. 15: Natriumcarboxymethylcellulose

3.3. Hemicellulose (Polyose)^{4,5}

Polyosen können ebenfalls zu den Gerüstmaterialien gerechnet werden, sie haben allerdings nur unterstützende Funktion für Cellulose und Lignin. Polyosen bilden die flexibilisierende Kittsubstanz der Zellwand.

Sie sind eine Gruppe von Biopolymeren, die ebenfalls aus Zuckermolekülen aufgebaut sind, aber im Unterschied zur Cellulose aus verschiedenen Zuckern bestehen, zusätzliche funktionelle Gruppen aufweisen und auch verzweigte und weniger lange Moleküle haben können. Grundsätzlich ist der Polymerisationsgrad niedriger als bei Cellulose. Als Monomere finden sich Hexosen (Galactose, Glucose, Mannose) und Pentosen (Arabinose, Xylose)

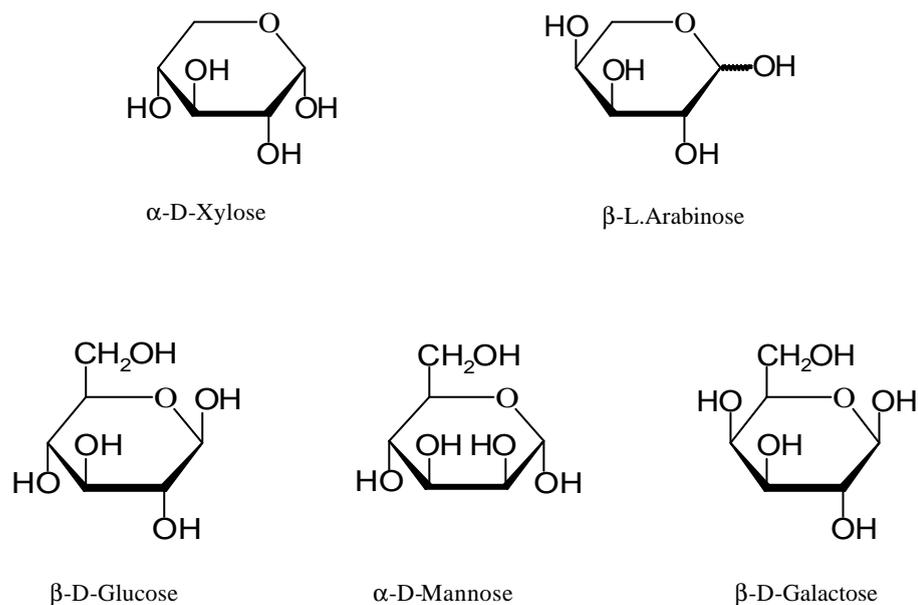


Abb. 16: Zuckerderivate in Polyosen

Xylane (Kap.3.3.2.) stellen eine wichtige Gruppe von Polyosen dar und bauen sich vorwiegend aus Xylosemolekülen auf, die über β -1,4-glycosidische Bindungen verknüpft sind.

Verwendungsmöglichkeiten der Hemicellulose:

Die heutigen Aufschlussverfahren sind kaum dazu geeignet, Hemicellulose in größeren Mengen zu gewinnen.

Unter alkalischen Aufschlussbedingungen werden die Hemicellulosen vor allem zu Hydroxycarbonsäuren abgebaut, die schwer zu isolieren sind. Bei den sauren Aufschlussverfahren werden sie vorwiegend zu oligomeren Zuckern, zu Monosacchariden oder zu Furfural (Kap.5.10.) abgebaut.

- Da die Hemicellulosen nur zum Teil wasserlöslich sind, werden sie für den Einsatz als Verdickungs- und Viskositätsmittel teilweise verethert.
- Aus Estern kann man thermoplastische Kunststoffe herstellen. Durch Pffropfung kann man Polymere gewinnen, die den vollsynthetisierten sehr ähnlich sind, aber durch das Vorhandensein der Xylobioseeinheiten biologisch abbaubar sind. Kationische Hemicellulosen haben gute Flockungs- und Filmbildungseigenschaften.
- Durch Oxidation mit Periodsäure und Hypochlorit kann man Polysäuren erhalten, die ähnliche Eigenschaften wie Polyphosphate oder Polyacrylate haben und sich als Waschmittelzusätze eignen.
- Die aus der Hemicellulose gewonnene Xylose (Kap.3.2.) kann durch Hydrierung zu Xylit (Kap.5.3.), durch Dehydratisierung zu Furfural umgesetzt werden.
- Als Grundstoff für Pharmazeutika und im Lebensmittelbereich.
Die Verwendung in der Nahrungsmittel- und pharmazeutischen Industrie wird dadurch ermöglicht, dass die Hemicellulosen durchwegs physiologisch unbedenklich sind und zum Teil sogar sehr positive Wirkung (Ballaststoffwirkung, Immunstimulation) haben.

- Durch spezielle Hemicellulasen werden die Hemicellulosen zu Xylose und anderen Pentosen hydrolysiert, diese werden dann durch spezielle Bakterien weiter zu Ethanol vergärt.

Weitere Anwendung finden sie:

- zur Produktion von Bleichenzymen
- zusammen mit Lignin als Kleb- und Füllstoffe
- zur Wärmeabgewinnung

3.3.1. Zuckerzusammensetzung der Hemicellulose im Maiskolben

Maiskolben verschiedener Sorten wurden zermahlen und mit NaCl und Essigsäure vom Lignin befreit, aus der zurückbleibenden Mischung aus Cellulose und Hemicellulose (=Holocellulose) wurden Hemicellulose A und Hemicellulose B extrahiert⁹.

Die Hemicellulose A wurde durch alkalische Extraktion und anschließendem Ansäuern mit 50%iger Essigsäure auf einen pH 5 erhalten, zur übriggebliebenen Lösung wurde das 3-fache Volumen von 95% Ethanol zugegeben und so die Hemicellulose B erhalten.

Die Hemicellulosen wurden sauer hydrolysiert und die Kohlenwasserstoffzusammensetzung durch Papier- und Gaschromatografie bestimmt.

Maissorten	Holo-cellulose (% corn cob)	Hemi-cellulose (% corn cob)	Holocell. : Hemicell.	HZA (% corn cob holocellulose)	HZB (% corn cob holocellulose)
Iowa Long Ear Synthetic	87,6	19,5	4,5	6,8	15,4
Lowa Stiff Stalk No. 2	87,0	21,0	4,1	8,6	15,5
Iowa Corn Borer Synthetic No.3	84,6	21,7	3,9	15,2	10,4
Iowa Elite Line Synthetic	84,0	21,9	3,8	14,5	11,6
Iowa Oil No.1	83,4	18,9	4,4	12,6	10,0
Iowa Super Stiff Stalk	82,4	19,5	4,2	14,0	9,7
Iowa Two Ear Synthetic	82,4	20,0	4,1	12,4	11,9
Tuxlan Synthetic	82,0	19,0	4,3	11,4	11,8
Iowa Corn Borer Synthetic No. 5	80,6	18,9	4,3	11,3	12,1
Iowa Corn Borer Synthetic No. 4	80,0	22,0	3,6	12,5	15,0

Tabelle 7: Holocellulose und Hemicellulose im Maiskolben verschiedener Sorten

Maissorten	Hemicellulose	Xylose (%HZ)	Arabinose (%HZ)	Xylose: Arabinose
Iowa Long Ear Synthetic	A	87,0	2,5	35,0
	B	66	12,5	5,3
Lowa Stiff Stalk No. 2	A	95,0	3,0	31,6
	B	60	8,5	7
Iowa Corn Borer Synthetic No.3	A	75,0	6,0	12,5
	B	60	12	5
Iowa Elite Line Synthetic	A	87,0	2,5	35,0
	B	66	12,5	5,3
Iowa Oil No.1	A	95,0	2,5	38,0
	B	65	10	6,5
Iowa Super Stiff Stalk	A	76,0	6,0	12,7
	B	66	12,5	5,3
Iowa Two Ear Synthetic	A	87,0	2,5	35,5
	B	62,5	12,5	5
Tuxlan Synthetic	A	87,5	2,5	35,5
	B	60	12,5	4,8
Iowa Corn Borer Synthetic No. 5	A	90,0	2,5	36,0
	B	72	12,5	5,8
Iowa Corn Borer Synthetic No. 4	A	95,0	4,0	24,0
	B	65	12,5	5,2

Tabelle 8: Xylose, Arabinose Zusammensetzung der Hemicellulose in verschiedenen Maissorten

Der Holocellulosegehalt beträgt je nach Maissorte zwischen 80 und 87,6%; der Hemicellulosegehalt etwa 18-22%, Hauptbestandteile der Hemicellulosen sind Xylose und Arabinose, Glucose und Galactose kommen oft nur in Spuren vor.

Hemicellulose A hat einen größeren Xylosegehalt, der Arabinosegehalt ist in Hemicellulose B höher. Hemicellulose B hat einen Glucosegehalt von etwa 5-6% und einen Galactosegehalt von etwa 3%, in der Hemicellulose A sind Glucose und Galactose nur in Spuren enthalten.

Zwei verschiedene Maiskolbensorten (Amiacha, TZSR-W) wurden nach der Methode von Englyst und Cumming auf ihren Zuckergehalt untersucht, die acetylierten Zucker wurden mittels Gaschromatografie identifiziert¹⁰.

Zucker	Composition (g/kg)	
	Amiacha	TZSR-W
Arabinose	36,0	160
Galactose	9,5	131
Glucose	227,0	144
Mannose	nd	nd
Rhamnose	11,4	nd
Xylose	286,0	228

Tabelle 9: Zucker Komponenten im Maiskolben

Auffällig ist die unterschiedliche qualitative und quantitative Zusammensetzung der Zuckerarten, welche stark von der untersuchten Sorte abhängen.

Xylose bildet den Hauptbestandteil und ist ein potentieller Ausgangsstoff für verschiedene biotechnologische Prozesse (Kap. 5.2.).

3.3.2. Xylan^{4,5}

Xylane stellen eine wichtige Gruppe von Polyosen dar und bauen sich vorwiegend aus Xylosemolekülen auf, die über β -1,4-glycosidische Bindungen verknüpft sind. Xylane kommen im Holz vieler Bäume, in Getreidestroh- und -Spelzen, Kleie, Pektin, Tragant, allgemein in Landpflanzen vor, meist in Form von Heteroxylenen. Xylane in Weichholz und Hartholz unterscheiden sich in ihrer Struktur, Hartholzxytan enthält noch 3-Acetylxylose und Methylglucuronsäure, Weichholzxytan fehlt in der Regel die Acetylgruppe, hat dafür vereinzelt eine glycosidische Bindung zu einem Arabinosemolekül.

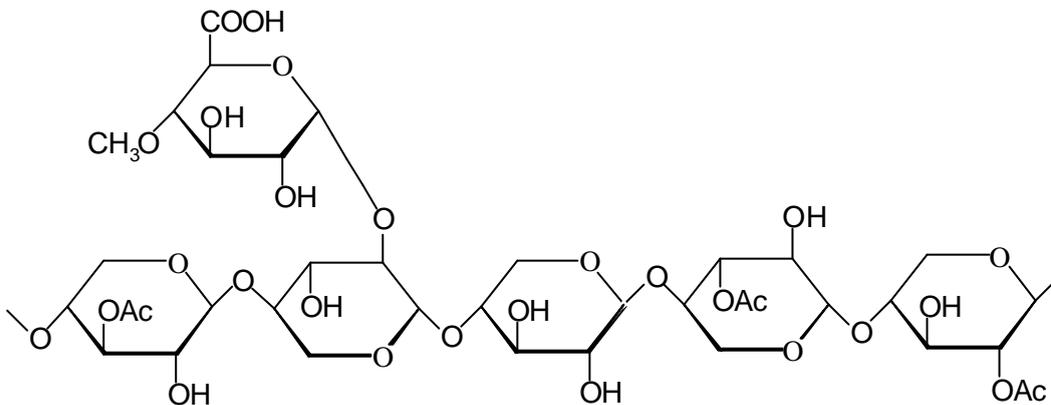


Abb. 17: Ausschnitt aus einem typischen Hartholz-Xylan-Molekül

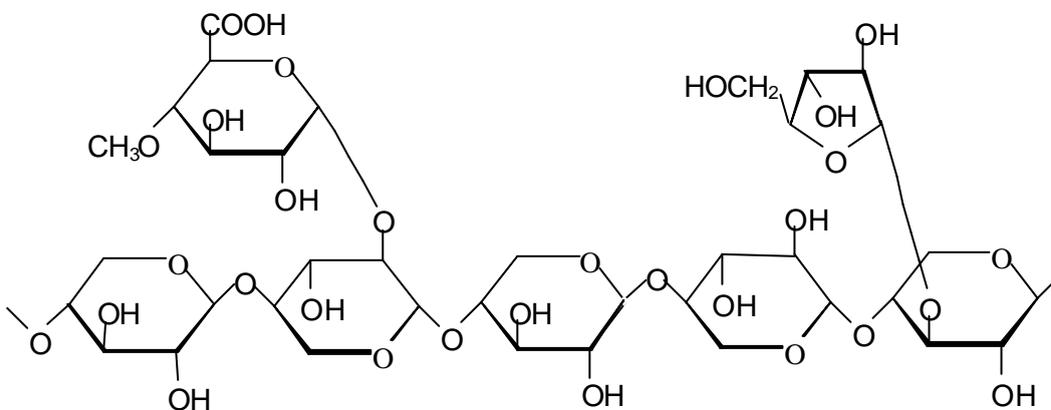


Abb. 18: Ausschnitt aus einem typischen Weichholz-Xylan-Molekül

Durch Xylanasen werden Xylane zu Xylose und anderen Pentosen hydrolysiert, solche Xylanasen werden von Pilzen gebildet.

Xylane können relativ leicht aus Biomasse gewonnen werden¹¹. Die Extraktion von Xylanen aus jährlichen Pflanzen bzw. Ernterückständen ist auf Grund des geringeren Ligningehaltes leichter als aus Holz. Quellen für die Extraktion sind z.B. Maiskolbenhüllen, Sonnenblumenschalen, Bambusgräser, Flachs und Weizenstroh. Hier wird ein Alkali-Verfahren vorgeschlagen, wobei durch einen mehrstufigen chemisch-mechanischen Prozeß unter Verwendung von Ultraschall die Xylane gewonnen werden.

Die Isolation von Xylanen aus Harthölzern erfolgt mittels einer kombinierten Alkali-Dampfbehandlung, aber die große Vielfalt der Xylane und der anderen Pflanzenbestandteile erschweren die Gewinnung.

Funktionelle Eigenschaften von Xylanen¹¹:

- Xylane sind verantwortlich für die positiven Eigenschaften von Fasern auf biochemische und physiologische Prozesse in der Ernährung von Tieren und Menschen, z.B. günstige Eigenschaften bei der Verdauung (Stuhlbildung), Senkung des Blut-Cholesterols, günstige Eigenschaften für den Blutzucker-Insulinspiegel.
- Eine störende Auswirkung können Xylane bei der Herstellung von Bier haben, wobei die Zusammenhänge noch nicht ganz geklärt sind. Es gibt Hinweise, dass Probleme beim Filtrierungsprozess sowie Eintrübungen des Bieres ihre Ursache in der Anwesenheit von Arabinoxylanen und β -Glucanen haben könnten.
- Arabinoxylane in Zellwänden verhindern die interzelluläre Eisbildung, so dass Getreidekörner den Winter überleben. Das abnormale Verhalten von Eis in Lösungen, welche eisbindende Araboxylane enthalten, könnte in der Speiseeisherstellung bzw. in der Herstellung von Tiefkühlprodukten Verwendung finden.

Ein Gel, welches hauptsächlich aus Arabinoxylan-Ferulat, Peroxidase und Hydrogenperoxyd besteht, wird bei Sportverletzungen zur Kühlung verwendet, ein ähnliches Produkt („Sterigel“) wird zur Wundheilung eingesetzt.

➤ Biologisch aktive Xylane:

Einige xylanreiche Hemicellulosen, welche unter anderem auch aus Maisstängel isoliert wurden, können das Wachstum von Sarcoma-180 und anderen Tumoren verzögern.

Arabinoglucuronoxylane, z.B. aus Echinacea extrahiert, haben stimulierende Wirkung auf das menschliche Immunsystem.

Eine Serie von endotoxinfreier Heteroxylane, die sich in der primären Struktur und ihrer Wasserlöslichkeit unterscheiden, wurden unter anderem aus Maiskolben und Maiskolbenblättern isoliert. Sie wurden auf ihre mitogene (d.h. die Mitose und somit Zellneubildung fördernde Wirkung) und comitogene Aktivität (d.h. die Anregung von Substanzen, die mitogene Eigenschaften aufweisen) hin untersucht. Alle wasserunlöslichen Xylane waren inaktiv und zeigten auch keine positive Wirkung auf die Aktivität, wenn sie mit quartären Ammoniumverbindungen gelöst bzw. carboxymethyliert wurden.

Die höchste Auswirkung hatten wasserlösliche Arabinoglucuronoxylane, die aus Maiskolben isoliert wurden und deren Wirkung mit Zymosan, einem kommerziellen Immunomodulator, vergleichbar ist.

Funktionelle Eigenschaften von Xylanderivaten¹¹

➤ Eine Serie strukturell unterschiedlicher Xylane aus Maiskolben, modifiziert durch Ammoniumgruppen (z.B. Trimethylammonium-2-hydroxypropylxylan - TMAHP), haben sich als günstig für die Papierherstellung erwiesen, da sie die Reißfestigkeit des Zellstoffes erhöhen.

➤ Kationische Xylane entfalten antibakterielle Aktivität gegen gramnegative und grampositive Bakterien, wobei die biologische Aktivität mit zunehmender Substitution steigt und sehr stark von der Struktur abhängt. Es wird angenommen, dass die Position von Glycosyl- und den TMAHP-Substituenten auf den

Xylanketten bei den Wechselwirkungen mit den Polymeren auf der Zellwandoberfläche der Bakterien eine wesentliche Rolle spielen.

- Xylane, die mit aromatischen Carbamatgruppen substituiert wurden, zeigten bei hohen Temperaturen thermoplastische Eigenschaften und zersetzten sich erst ab 300°C.

Durch Alkylierung werden thermoplastische Xylane mit einer sehr hohen Ausbeute produziert. Diese sind in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich und können bei hohen Temperaturen verarbeitet werden.

- Seit beinahe 30 Jahren ist die gerinnungshemmende Wirkung von Pentosanpolysulfat (aus Glucuronoxylan) bekannt, wobei dessen Wirkung offenbar der von Heparin gleich ist und in gewissen Fällen sogar eine bessere Verträglichkeit als Heparin aufweist.

Tierversuche haben außerdem eine mögliche Anwendung von PPS in der Chemotherapie bei Krebserkrankungen gezeigt, da offenbar Rezeptoren an der Zelloberfläche beeinflusst werden.

3.3.3. Aromatische Monomere im Lignocellulose-Biomasse Prehydrolysat¹²

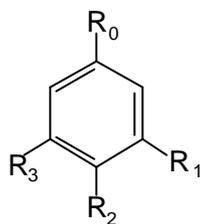
Bei der Produktion von Ethanol aus Lignocellulose-Biomasse verhindern Acetate und aromatische Monomere das Wachstum der Xylose-fermentierenden Hefe *Pichia Stipitis*.

Um festzustellen, welche Inhaltsstoffe dafür verantwortlich sind, wurde eine Untersuchung mit Mais-Stover durchgeführt. Dazu wurde der Mais-Stover mit Schwefelsäure bei über 140°C vorbehandelt. Es ergaben sich zwei Fraktionen:

- feste Fraktion → Lignin und Cellulose
- wässrige Fraktion → Prehydrolysat → Xylose, andere Kohlenwasserstoffe, Zuckerabbauprodukte, Ligninabbauprodukte, Essigsäure, Zucker

Danach wurden folgende Stoffgruppen mittels GC und MS identifiziert:

	R ₀	corn stover (mg/L)
H	-COOH	nd
H	-C=CH-COOH	10,9 (0,2)
S	-CHO	10,0 (0,3)
S	-CHOH-CO-CH ₃	10,0 (0,6)
S	-CH ₂ -CO-CH ₂ OH	17,2 (0,8)
S	-CO-CH ₃	5,2 (0,1)
S	-CO-CO-CH ₃	9,5 (0,3)
G	-CO-CHOH-CH ₃	nd
G	-CHO	19,6 (0,2)
G	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH	nd
G	-C=CH-COH	4,0 (0,6)
G	-CH ₂ -CO-CH ₂ OH	26,0 (1,1)
total		112,4



	R ₁	R ₂	R ₃
Hydroxyphenyl (H)	H	OH	H
Guaiacyl (G)	OCH ₃	OH	H
Syringyl (S)	OCH ₃	OH	OCH ₃

Tabelle 10: mit GC und MS identifizierte Stoffgruppen

IV Nutzungsmöglichkeiten der Maispflanze

Im Rahmen dieser Studie haben sich drei Gebiete herauskristallisiert, um das Rohstoffpotential der Nebenprodukte aus der herkömmlichen Maisnutzung (Körnerproduktion) durch eine weitgehende Verwendung der Ernterückstände zu nutzen:

- **Maiskolbengranulat (Maiskolbenmehl)**
- **Fasermaterial, Verbundstoffe**
- **Sonderanwendungen**

Ein Problem bei der Nutzung der Ernterückstände scheint derzeit die Trennung von Maiskolben und Maisstroh zu sein. Bisher wurde diesen Erntetechnologien keine Beachtung geschenkt, da diese Ernterückstände wertlos waren. Durch konstruktive Weiterentwicklung der Erntemaschinen bzw. durch eine Adaptierung bestehender Mähdrescher, die bisher die Rückstände einfach auf das Feld streuen, wäre dieses Problem durchaus zu bewerkstelligen.

4.1. Maiskolbengranulat (Maiskolbenmehl)

- Von besonderem Interesse ist die *adsorbierende* (Kap.4.1.1.) Wirkung des Maiskolbengranulats, diese wird durch die große und aktive Oberfläche bestimmt. Diese Eigenschaft kann zur Entfernung von Ölrückständen, aber auch für die Reinigung von Abwässern aus verschiedenen Industrien genutzt werden. Da bei diesen Anwendungen meist nur ein Mahlschritt erforderlich ist, können diese Technologien relativ rasch umgesetzt werden und so ein konkreter Ansatz zur Nutzung von Ernterückständen des Mais sein.

- Die *mechanische* Wirkung (Kap.4.1.2.) des Maiskolbengranulats kann für die Reinigung von verschiedenen Oberflächen (z.B. Beton-, Holz-, Metall-, Kunststoffoberflächen), aber auch zur Reinigung von z.B. Hochspannungsisolatoren genutzt werden. Diese Reinigungstechnologien erscheinen als gute Alternative zum Reinigen mit Sandstrahlen und zu anderen Reinigungsarten, bei denen es zu einem großen Wasserverbrauch kommt und oft Probleme mit Lösungsmitteln auftreten.

Die mechanische Wirkung wird aber auch bei der Verwendung von Maiskolbengranulat bei Spülflüssigkeitszusätzen für Bohrungen genutzt.

- Maiskolbengranulat kann als *Trägersubstanz* (Kap.4.1.3.) für Düngemittel, Futtermittel oder Pestizide verwendet werden, aber auch als Trägermaterial für Enzyme könnte Maiskolbengranulat eingesetzt werden.

Diese Technologien weisen zwar hohe Marktchancen auf, erscheinen aber noch nicht ausgereift und könnten daher Ziele zukünftiger Forschungsprojekte sein.

In den USA hat sich bereits ein gut funktionierender Markt für Produkte aus Maiskolben gebildet, Maiskolbengranulat (COB GRIT) wird unter verschiedenen Produktnamen (GRIT-O-COB, STABL-COBS, Hersteller: The Andersons; TOXIDRI, Hersteller: Mt. Pulaski, Illinois) angeboten, wobei die Jahresproduktion der Firma The Andersons alleine bereits 80.000 t Maiskolbengranulat beträgt.

Die Produktpalette umfasst nachstehende Produkte, welche beispielsweise in den USA bereits von vielen Anbietern in ihr Warensortiment Eingang gefunden und sich auf dem Markt etabliert haben.

Folgende Anwendungen sind bereits in der Praxis im Einsatz:

- Verwendung als Rohstoff in der chemischen Industrie¹³
Auf Grund der vielfältigen Inhaltstoffe (Kap.III.) sind Maiskolben ein billiger Rohstoff für viele Produkte auf Basis von Lignin, Cellulose und Hemicellulose.

➤ Schleif-, Polier- und Reinigungsmittel

Dies scheint derzeit die bedeutendste Anwendung für Maiskolbengranulat zu sein.

Maiskolbengranulat ist besonders zur Nachbehandlung von Oberflächen verschiedenster Werkstoffe geeignet, da es einerseits diese von diversen Rückständen (Fetten, Ölen, Feuchtigkeit) reinigt, andererseits die Oberflächen glättet und poliert. Es kann mit den herkömmlichen Geräten verwendet werden und greift empfindliche Werkstoffe wie Glas, Holz oder Fiberglas nicht an. Es ist somit zur Reinigung von Isolatoren, Motoren oder Turbinen geeignet.

➤ Adsorptionsmittel

Auf Grund der ausgezeichneten Saugfähigkeit des Maiskolbens eignen sich sämtliche Produkte als Adsorptionsmaterial für die unterschiedlichsten Medien. Maiskolbenprodukte sind inert, untoxisch und können somit relativ unproblematisch entsorgt werden.

Ein spezielles Produkt ist ein adsorbierender „Socke“ der Firma GREEN PRODUKTS, bei dem die Maiskolbenbestandteile in einem Gewebeschlauch eingefüllt sind. Seine Adsorptionskapazität beträgt z.B. für Öl 180%, bei Wasser 280% und bei Glycol 277%.



Abb. 19: adsorbierender Socke

➤ Trägersubstanz für Pestizide und in der Futtermittelindustrie

Hier wird ebenfalls die adsorbierende, inerte Wirkung sowie biologische Abbaubarkeit genutzt, die das Maiskolbengranulat zum geeigneten Träger für Pestizide sowie Zusatz zu Futtermittel macht.

➤ Tierstreu

Tierstreu auf Basis von Maiskolbengranulat hat den Vorteil, dass es untoxisch ist und eine sehr hohe Adsorptionsfähigkeit aufweist.

Trotz der relativ hohen Preise, bis zu ÖS 21,-- je kg Maiskolbengranulat (GREEN PRODUKTS; Iowa, USA), dürfte es sich bereits um anerkannte Technologien handeln, deren Einsatz sich auch wirtschaftlich rechnet.

Auf dem europäischen Markt dürfte sich die Verwendung von Maiskolbengranulat noch nicht durchgesetzt haben. Hier wird es vor allem als Zusatz zu Schleif- und Poliermitteln (DONJET[®] der Firma Langosol; Solingen, Deutschland) verwendet.

Das Hauptproblem in Österreich dürfte die Verfügbarkeit des Rohstoffes sein, welcher aufgrund der vielen landwirtschaftlichen Klein- und Mittelbetriebe nicht von wenigen Großanbietern, sondern einer Vielzahl von Produzenten geliefert wird, sodass eine wirtschaftlich Nutzung und Weiterverarbeitung der Maisrückstände bzw. des Maiskolbens und somit kostengünstige Endprodukte derzeit fraglich ist.

4.1.1. Weitere Anwendungen als Adsorptionsmittel

4.1.1.1. Entfernung von Ölrückständen

Eine interessante Anwendung von Maiskolbengranulat bzw. ganzer Maiskolben ergibt sich bei der Verwendung zur Reinigung von Wasser, aber auch Sand oder Erdreich, von Ölverschmutzungen¹⁴.

Maiskolbengranulat hat eine ausgezeichnete Kapillar- und Saugwirkung. 0,6m³ Material bindet 158,97l Öl (1 barrel Öl), das entspricht etwa einer Adsorptionskapazität von 300%.

Herkömmliche Materialien, welche zur Adsorption von Ölverunreinigungen verwendet werden, adsorbieren neben Öl auch Wasser und sinken teilweise. Damit werden noch größere Verunreinigungen verursacht, um dies zu verhindern verwendet man oft Trägersubstanzen und verschiedene Bindemittel.

Damit treten aber verschiedene Probleme wie z.B. hohe Kosten, Verschwendung wertvoller Rohstoffe, fehlende biologische Abbaubarkeit, giftige Verbrennungsrückstände aber auch eine schwierige Handhabung auf.

Eine ideale Möglichkeit, diese Nachteile zu vermeiden ist die Verwendung von ganzen, naturbelassenen Maiskolben. Diese werden, wenn notwendig, getrocknet und ohne weitere teure Vorbehandlung verwendet.

Diese Maiskolben schwimmen auf dem Wasser, da die Spindel (d.h. der holzige Teil) ihnen Auftrieb verleiht. Die äußere Schicht des Kolbens adsorbiert das Öl hervorragend. Selbst gesättigte Maiskolben schwimmen jedenfalls 24 Stunden, daher werden keine Trägersubstanzen benötigt. Die vollgesogenen Maiskolben können sehr leicht entfernt werden und danach gepresst und das Öl gewonnen werden, weiters können sie direkt als Brennstoff genutzt werden und sind damit thermisch vollständig entsorgbar.

Weiters können auch Kissen, welche mit Maiskolben-Material gefüllt sind, verwendet werden. Auch diese haben eine enorme Adsorptionskapazität, sind sehr leicht und schwimmen, selbst wenn sie vollgesogen sind.

Die Verwendung von Maiskolben in Verbindung mit Nadelbaumrindenabfällen zeigt eine sehr gute Wirkung¹⁵.

Dabei werden mit Fichten und Lärchenrinden sehr gute Erfolge erzielt, da diese beim Trocknen nicht so stark stauben wie Laubbaumrinden und außerdem ein um 50% größeres Saugvermögen aufweisen. Das Maiskolbengranulat trägt dazu bei, dass das fertige Bindemittel eine sandige Struktur erhält, damit besser riesel- bzw. streufähig wird und nicht soviel Staubanteile enthält.

Mit dem idealen Mischungsverhältnis von etwa 80% Nadelbaumrindenabfälle und 20% körnige Pflanzenabfälle, die schwerer sind als Rinde, bleibt das Ölbindemittel besser auf der Straße liegen, wird nicht weggeblasen und bleibt auf Wasser nach dem Aufsaugen eines auf der Wasseroberfläche schwimmenden Ölteppichs noch 2-3 Tage schwimmen, bevor es zu sinken beginnt.

Das enorme Adsorptionsvermögen von Öl wird bei einem in den USA patentierten Verfahren dazu verwendet, um Topfreiniger¹⁶ herzustellen.

Dazu wird das Maiskolbengranulat in einen Schlauch aus einem Gewebe, das selbst Öl adsorbiert (z.B. Baumwolle oder Polyester), eingefüllt und versiegelt. Das fertige Produkt ist etwa 12-15 cm lang, 10 cm breit und 2-3 cm dick. Es wird zum Reinigen von Geschirr oder Laborgeräten verwendet.

Je nach Gewebe, kann man damit auch heißes Öl aufsaugen, bei Verwendung von Polyestergewebe ist das Tuch extrem hitzebeständig und widerstandsfähig gegen aggressive Flüssigkeiten und könnte daher in der Industrie Anwendung finden.

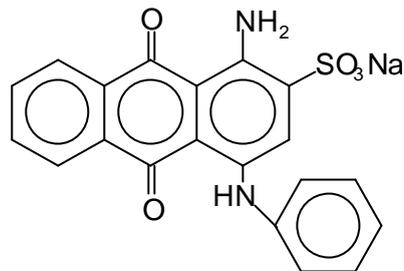
4.1.1.2. Reinigung von Abwässern

In der Textilindustrie werden die verschiedensten Farbstoffe verwendet, diese besitzen sehr komplexe Strukturen und sind nur sehr schwer aus Abwässern zu entfernen, da sie auch durch oxidierende Substanzen nur schwer abzubauen sind. Die unbehandelten Abwässer aus der Textilindustrie sind sehr toxisch, da sie eine große Anzahl von Cr- und Co- Komplexen beinhalten. Bisher hat man versucht, diese Komplexe mit Aktivkohle zu entfernen.

Eine billige Alternative ist die Verwendung von Maiskolbengranulat¹⁷, wodurch im Labor bei Konzentrationen von etwa 500mg/L eine 75%ige Entfernung der Farbkomplexe erreicht werden konnte.

Verwendet wurden dabei zwei häufig gebrauchte Farbstoffe: Acid Blau 25 und Acid Rot 114, sogenannte saure Textilfarben. Die Maiskolben wurde für diese Untersuchung nicht vorbehandelt, sondern nur in verschiedene Teilchengrößen (250-1000 µm) geschnitten.

1. Acid Blue (Telon blue ANL)



2. Acid Red 114 (erionyl Red RS)

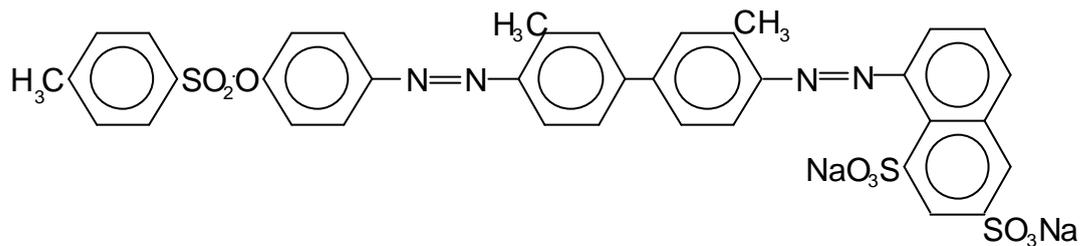


Abb. 20: Untersuchte saure Textilpflanzen

Es zeigte sich, dass die Adsorption der Farbkomplexe bei niedriger Konzentration sehr effizient ist, bei höherer Konzentration nimmt die Adsorptionsfähigkeit ab. Dennoch können industrielle Abwässer schon bei einmaliger Anwendung vollständig gereinigt werden, da diese Farbstoffkonzentration von etwa 10-50 mg/L aufweisen, und in diesem Bereich die Adsorption noch sehr effizient ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Maiskolben die Fähigkeit haben, eine beträchtliche Menge an sauren Farbstoffen aufzunehmen und als Rohstoff leicht verfügbar sind. Bei einer technisch einfachen Anwendung und geringen Kosten für das Ausgangsprodukt ergeben sich keine schädlichen Nebenprodukte, weshalb dieses Verfahren wirtschaftlich und gleichzeitig umweltschonend ist.

Auch hier ist eine Weiterverwertung des Maiskolbengranulats als Energiequelle¹⁸ möglich. Dabei kann das Granulat direkt zur Verbrennung verwendet werden oder indirekt durch Verkohlungs- oder Vergasungsprozesse genutzt werden.

Die adsorbierten Farbstoffe wirken hier als Katalysator, wodurch eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur um 20 - 30°C erreicht wurde. Dabei wird die Bildung von brennbaren Gasen eher gefördert als die Bildung von C-haltigen Rückständen.

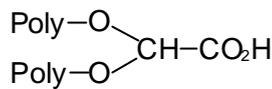
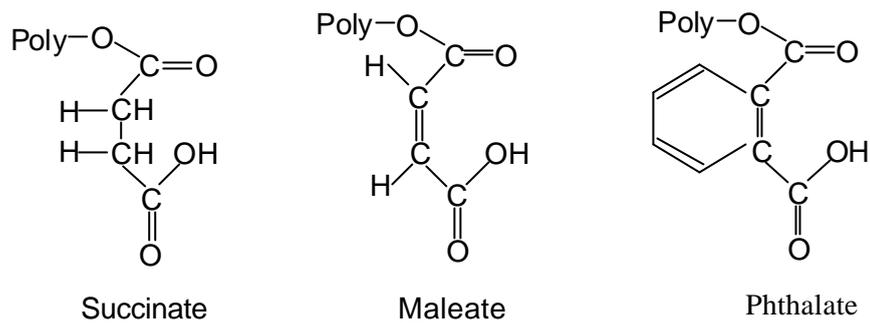
Die Adsorption von Farbstoffen beeinflusst das thermische Verhalten von Maiskolben signifikant. Das könnte daher ein Anreiz zur Verwendung solcher Adsorptionsmaterialien sein.

Nicht untersucht wurde dabei die Zusammensetzung der Verbrennungsrückstände insbesondere die Metallkonzentration, welche ausschlaggebend für deren weitere Behandlung bzw. umweltschonende Entsorgung ist.

Auch andere Kationen, wie z.B. Calcium, Cadmium, Kupfer, aber auch Blei könnten so aus Abwässern entfernt werden. Hierbei handelt es sich vor allem um Verunreinigungen aus Industrie und Bergbau.

Hier kann das Adsorptionsverhalten durch Anlagerung von verschiedenen Gruppen an die Polysaccharid-Matrix der Maiskolben, wie z.B. Phosphat-, Sulfat- oder Thiolgruppen, noch erhöht werden kann. Als sehr effizient zeigte sich die Behandlung mit Thioglycolsäure (Mercaptoessigsäure; HS-CH₂-COOH), dabei kommt es zur Anlagerung von Thiolgruppen¹⁹.

Eine weitere effiziente Möglichkeit ist eine Behandlung mit Chlorsulfonsäure und somit die Anlagerung von Sulfatgruppen. Weiters wurden noch Ester der Maleinsäure, Bernsteinsäure, Phtalsäure und der Glycoxylsäure hergestellt, wobei die größte Wirkung durch Anlagerung von Sulfat- bzw. Succinatgruppen erreicht wurde (Tab.11).²⁰



Glyoxylsäure 2,2-dipolyacetal

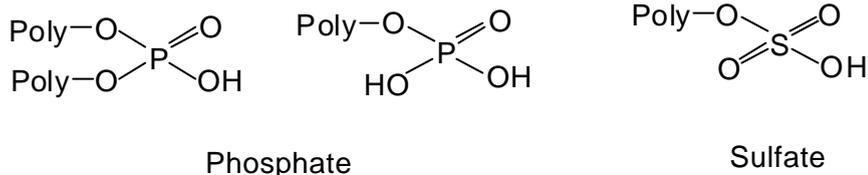


Abb. 21: Darstellung funktioneller Gruppen²⁰

Die Studie hat gezeigt, dass Maiskolben in Kationen-Austauscharze umgewandelt werden können, wobei eine vorhergehende Trennung der reinen Komponenten (Stärke, Cellulose,..) nicht notwendig ist.

Die Austauschrate des substituierten Maiskolbengranulates war dabei vergleichbar mit handelsüblichen Produkten so z.B. Cellex-P (Cellulose mit Phosphor behandelt), Cellex-CM (Carboxymethylcellulose) oder Servacel SE 23-cellulose (Sulfoethylcellulose).

Zusätzlicher Vorteil des Maiskolbengranulates sind die biologische Abbaubarkeit und die geringen Materialkosten für den Rohstoff.

funktionelle Gruppe	Calcium-Bindungskapazität [μequiv/g]
unbehandelt	120
Phthalate	1210
Succinate	1393
Maleate	722
Phosphate	798
Sulfate	1636
Glyoxylsäure	203

Tabelle 11: Calcium-Bindungskapazität von behandeltem Maiskolbengranulat

handelsübliche Produkte	Calcium-Bindungskapazität [μequiv/g]
Cellex-P	850
Cellex-CM	470
Servacel SE 23	250

Tabelle 12: Calcium-Bindungskapazität von handelsüblichen Produkten

Allgemein zeigte sich eine schnellere und höhere Aufnahme der Calcium-Ionen gegenüber Cadmium und Blei, was auf den Ionenradius und der Affinität der Metallionen zurückzuführen ist, außerdem wurde durch Erhöhung der Temperatur die Adsorptionszeit bedeutend verkürzt.

Zum Unterschied zur reinen Cellulose mit ihrer relativ kompakten Struktur, ergibt sich durch die offene poröse Struktur der Maiskolben eine Vergrößerung der Reaktionsoberfläche, wodurch eine größere Anzahl von Hydroxylgruppen einer Reaktion zugänglich ist.

Im Gegensatz zur Nutzung der Maiskolben als Ölbindemittel, gibt es hier noch keine ausgereifte Nutzungsschiene, daher muss noch weitere Entwicklungsarbeit geleistet werden, um optimale Bedingungen zu erlangen.

Ob bei einer thermischen Verwertung des Maiskolbengranulats die Verbrennungsrückstände wiederverwertet werden können bzw. ob eine Rückgewinnung der Metalle wirtschaftlich ist, müsste noch eingehender untersucht werden. Eine Endlagerung der Verbrennungsrückstände müsste aufgrund der hohen Metallkonzentration jedenfalls unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen auf geeigneten Deponien erfolgen.

4.1.1.3. Einstreu für Haustiere

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von Maiskolben aber auch von Stängel, ist die Verwendung als Einstreu für Haustiere²¹.

Dazu wird das Material geschnetzelt und, um Mikroorganismen abzutöten, gegebenenfalls mit einer chlorhaltigen Bleichlösung besprüht.

Vorteile sind hohe Adsorption, leichte biologische Abbaubarkeit, gute Verträglichkeit und das Material ist in großen Mengen billig verfügbar.

Nachteilig bei der Verwendung von Maisstängel ist vor allem der relativ hohe Feuchtigkeitsgehalt. Um als Adsorptionsmittel brauchbar zu sein, müssen diese getrocknet werden. Dies geschieht mit Heißluft, wobei während der Herstellung besonders auf Funkenbildung und somit auf Feuergefahr zu achten ist.

Eine Überwachung erfolgt durch einen Infrarotsensor, der mit einem Sprühsystem in Verbindung steht. Im Falle einer Funkenbildung bzw. bei Feuerbildung wird durch das Sprühsystem sofort Wasser auf das zu trocknende Material versprüht und somit das Feuer gelöscht.

4.1.1.4. Aktivkohle

Durch chemische Aktivierung der Maiskolben mit ZnCl_2 kann Aktivkohle hergestellt werden²².

Die Produktion von Aktivkohle erfolgt normalerweise in zwei Schritten: Verkohlung bei ca. 800°C in anaerober Atmosphäre und anschließender Aktivierung. Bei chemischer Aktivierung erfolgen diese Schritte in einem. Da die Temperaturen bei chemischer Aktivierung niedriger sind (500°C), ist die Porenstruktur besser. Außerdem wird eine größere Ausbeute erzielt, da weniger Teer produziert wird.

Um eine optimale Porenstruktur zu erhalten, sind die Einwirkzeit von ZnCl_2 , das Imprägnierverhältnis der Maiskolben mit ZnCl_2 und die Aktivierungstemperatur ausschlaggebend.

Durch Verkohlung der Maiskolben mit KOH wurde Aktivkohle mit sehr großer Oberfläche gewonnen²³.

Dazu wurde Maiskolbengranulat unter Stickstoffatmosphäre auf 600°C erhitzt und danach mit KOH chemisch aktiviert. Dann wurde es mit flüssigem Stickstoff für 30 Minuten auf 800°C erhitzt und abgekühlt. Das Ergebnis war eine extrem reaktionsfreudige Aktivkohle mit sehr großer Oberflächenstruktur.

4.1.2. Mechanische Wirkung

4.1.2.1. Reinigung von Hochspannungsisolatoren

Verunreinigungen von Hochspannungsisolatoren (z.B. Luftverschmutzung, Salz in Küstennähe) können besonders bei Regen und Nebel zu Störungen (z.B. Funkenüberschlag) der Stromversorgung führen.

Im unwegsamen Gelände können diese Isolatoren vom Helikopter aus mit einem Luft/Teilchenstrom, der unter hohem Druck austritt, gereinigt werden.²⁴

Ein Luftstrom wird unter hohem Druck durch einen Saugkopf gepresst, wobei aus einem Tank Maiskolbengranulat angesaugt wird. Dieser Luft-Teilchenstrom tritt durch eine Düse aus und trifft auf die verschmutzte Oberfläche.

Laborversuche zeigten dabei einen Reinigungseffekt von etwa 70%. Im Vergleich zu anderen Medien, z.B. Walnussschalen oder CaCO_3 , erzielten Maiskolbenteilchen eine wesentlich höhere Reinigungswirkung. Die Wirkung der Maiskolbenteilchen beruht auf ihrer geringen Größe und der flachen, kompakten Form. Dadurch werden die aerodynamischen Eigenschaften günstig beeinflusst und so eine große Teilchengeschwindigkeit bei der Düsenmündung bewirkt.

Daraus könnte eine Technologie entwickelt werden, die auch für die Industrie genutzt werden kann. Diese Reinigungstechnologien erscheinen als gute Alternative zum Reinigen mit Sandstrahlen und zu anderen Reinigungsarten, bei denen es zu einem großen Wasserverbrauch kommt und oft Probleme mit Lösungsmitteln auftreten.

Bei entsprechender Entwicklung kann auch die enorme Öladsorptionsfähigkeit genutzt werden, da dadurch eine Entfettung und Oberflächenvorbehandlungen lösungsmittelfrei durchgeführt werden könnte, dies wäre eine wesentliche Verbesserung für die Abwasserproblematik.

Durch Zugabe von verschiedenen Zusätzen zum Maiskolbengranulat wurde ein Mittel zu Reinigung von Beton- bzw. Asphaltoberflächen von Öl- und Fettrückständen entwickelt²⁵.

Zusätze sind:

- Reinigungsmittel, am besten mit wenig Schaumbildung, zum Lösen des Öles.
- Portland Zement oder Ofenstaub bzw Calciumcarbonat und Flugasche zum Härten und Versiegeln der Oberfläche.
- Soda als Bleichmittel.
- Bei Reinigung von Asphalt wird ein dunkler Farbstoff hinzu gegeben.

Dieses Mittel wird aufgetragen und mit einem entsprechenden Gerät verteilt, danach mit Wasser angefeuchtet - die Einwirkzeit beträgt etwa 15-30 Minuten. Bisher wurden diese Oberflächen mit Wasser, Sand und Waschmittel abgeschliffen, wobei dieses Verfahren sehr zeit- und kostenintensiv ist.

4.1.2.2. Verwendung als Spülflüssigkeitszusatz

Bei Bohrungen für Öl und Gas werden mittels rotierender Bohrköpfe Bohrlöcher gebohrt, wobei eine Spülflüssigkeit durch das Gestänge zum Bohrkopf gepumpt wird. Diese Spülflüssigkeit entfernt das weggebohrte Gestein und kühlt gleichzeitig den Bohrkopf.

Derzeit werden als Spülflüssigkeiten Wasser, Öl- Wasser- Emulsionen, Rohöl oder Dieselöl verwendet.

Um die rheologischen Eigenschaften der Spülflüssigkeiten zu verbessern, werden auch feste Bestandteile wie z.B. Ton, Erde aber auch synthetische Polymere (hydrolysiertes Polyacrylamid, Polysaccharide, Carboxymethylcellulose CMC, Carboxyethylcellulose CEC) beigemischt.

Zusätzlich bedecken diese festen Bestandteile die Wände des Bohrloches mit einer Schicht und verhindern damit das Austreten der Flüssigkeit ins umliegende Gestein, d.h. diese Zusätze bilden eine Barriere zwischen Bohrgestänge und Bohrlochwand → „lost circulation additives“.

Verluste der Spülflüssigkeit durch Versickern können immer drohen, besonders wenn die dazu verwendeten Teilchen nicht fein genug sind, um das Bohrloch zu versiegeln, daher sollen diese Zusätze möglichst ungiftig und biologisch abbaubar sein.

Drohen große Verluste der Spülflüssigkeit, versucht man diese Materialien durch natürliche zu ersetzen²⁶.

Dazu können vor allem landwirtschaftliche Abfallprodukte wie Maiskolben oder zerriebene Reisbestandteile verwendet werden.

Sehr gute Wirkung zeigte Maiskolbengranulat, das neben anderen Zuschlägen (Cellulose, Papier, Reisschalen, Holzfasern, Maisstängel, Baumwolle,...) als Additiv zur Spülflüssigkeit verwendet wird.

Der holzige Ring wird abgetrennt, da harte und weiche Spelzen des Maiskolbens bevorzugt werden. Diese werden für die Anwendung sehr fein gemahlen.

Aber auch Maiskolbengranulat alleine findet dabei Anwendung, wobei hier Kohlenstoff als Schmiermittel zugesetzt wird.

Obwohl sich diese Patente relativ gut bewähren, scheint hier noch ein großer Bedarf für weitere Forschung zu sein.

4.1.3. Trägersubstanz

Ein neues System zur Einkapselung von bioaktiven Stoffen bzw. von Pestiziden verwendet Maiskolbengranulat als *Trägersubstanz*²⁷. Dazu wird das Pestizid oder die bioaktive Substanz auf das Maiskolbengranulat aufgebracht und mit einer Polymerschicht umhüllt.

Das so behandelte Maiskolbengranulat ist staubfrei und schwimmt auf Wasser. Ein allfälliges Absinken des Granulates ist unbedenklich für die Umwelt.

Untersucht wurde dieses System zur Bekämpfung von Mosquito-Larven, die sich auf der Wasseroberfläche entwickeln. Dazu wurden bioaktive Substanzen z.B. Bakterien, die diese Larven an der Entwicklung hindern, verwendet.

Dieses Granulat ist dann in der Lage, diese Wirkstoffe über einen Zeitraum von drei Monaten konstant und gezielt abzugeben.

Dieses System könnte als Langzeitdüngemittel modifiziert werden, wobei Nährstoffe über einen längeren Zeitraum abgegeben werden und die Trägersubstanz keinen Nachteil auf die Umwelt ausübt, da sie verrottet.

Auch bei der *Immobilisierung von Enzymen* findet Maiskolbengranulat als Trägermaterial Anwendung²⁸. Dabei erfolgt die Stabilisierung mit Hilfe von p-Toluensulfonylchlorid, Agarosegel und Maiskolbengranulat.

Um Verunreinigungen am Maiskolbengranulat zu entfernen, wird diese mit HCl, Na₂CO₃/NaHCO₃ und NaOH aufbereitet und gewaschen. Danach erfolgt die Aktivierung mit Tosylchlorid und Aceton, die aktivierte Matrix wird zur Fixierung der Nucleasen (insbesondere der DNase bzw. der RNase) verwendet.

Besonders die Stabilisierung von Lipase bietet Vorteile für industrielle und klinische Anwendung:

- Wiederverwendung
- leichte Trennung der Reaktionsprodukte von den Biokatalysatoren
- Verbesserung in der Stabilität der Enzyme
- kontinuierlicher Produktionsprozess im entsprechenden Reaktor

Große Vorteile bei der Verwendung von Maiskolbengranulat als Trägermaterial sind wieder die große Verfügbarkeit der Maiskolben und der relativ günstige Preis.

4.2. Fasermaterial, Verbundstoffe

4.2.1. Garne aus Maisfasern²⁹

Beim Pressen und Wickeln von Agrarprodukten (Heu- bzw. Strohballen) werden Garne verwendet, die aus Sisal oder Kunststoffen bestehen. Sisal ist eine tropische Pflanze, der Rohstoff und die Garne müssen somit sehr weit transportiert werden.

Bei der Verwendung von Fasern, die aus Maisblättern oder Kolbenblättern gewonnen werden, können bodenständige Rohstoffe genutzt werden und der Einsatz der Garne kann dort erfolgen, wo sie produziert werden.

Bei einer neu entwickelten Methode werden Maiskolbenblätter in einer kaustischen Lösung eingeweicht und so die Fasern vom natürlichen Bindemittel gelöst. Danach können diese Fasern zu Garnen weiterverarbeitet werden.

Aufgrund der anfallenden Menge des Rohmaterials ist die Herstellung dieser Garne sehr wirtschaftlich.

Das aus Maiskolben entwickelte Garn ist etwas rauher als herkömmliches, weist aber die gleiche Stärke und Belastbarkeit auf. Es ist vergleichbar mit Jute, kann in den entsprechenden konventionellen Maschinen verarbeitet werden und ist daher auch für die Massenproduktion geeignet.

4.2.2. Celluloseproduktion zur Papierherstellung

Ernterückstände aus den wichtigsten Kulturpflanzen, insbesondere Mais, könnten eine billige Rohstoffquelle zur Gewinnung von Rohcellulose (Zellstoff) sein, welche zur Produktion von Papier und Karton verwendet wird.

In China stammen 85% des Zellstoffes nicht aus Holz sondern aus jährlich nachwachsenden Rohstoffen³⁰.

Die Vorteile der Produktion aus Ernterückständen liegen in einem geringeren Energieverbrauch und einer kürzeren Produktionsdauer, sowie den riesigen Mengen an verfügbarem Rohmaterial.

Die herkömmliche Zellstoffproduktion aus Holz ist auf Grund ihrer international gut organisierten Infrastruktur in der Lage, Zellstoff beträchtlich kostengünstiger zu produzieren. Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung von Mais ist die Abhängigkeit des Rohmaterials von der Jahreszeit, weshalb sich bei der Lagerung Probleme ergeben würden.

Aus ökologischen Gesichtspunkten wäre trotz dieser Nachteile ein teilweiser Umstieg auf die nachwachsenden Rohstoffe überlegenswert.

Bei der Zellstoffproduktion aus Maisstängeln konnte bisher ein maximaler Celluloseertrag von 45% der Trockenmasse erzielt werden. Durch Vorbehandlung mit Propionsäure, die Schimmel- und Pilzbefall verhindert, wurde die Ausbeute auf etwa 75% erhöht³¹.

Bei der Ernte des Maises werden die Rückstände mit Propionsäure besprüht, danach sortiert und gehäckselt und mit KOH oder mit H_2SO_4 bei relativ niedriger Temperatur gekocht. Der so gewonnene Zellstoff wird gewaschen und herkömmlich weiterverarbeitet.

Die Qualität des Zellstoffes ist bei einer wesentlich kürzeren Prozessdauer ausgezeichnet, das daraus gewonnene Papier besonders reißfest.

4.2.3. Verbundstoffe

Als Alternative zu bisher aus Holzrückständen gewonnenen *Spanplatten*, welche als Bindemittel Formaldehydharze enthalten, wurden Platten entwickelt, die aus Fasern von Maiskolben und Maisstängeln bestehen³².

Hergestellt wird eine Platte in einer „Sandwichart“, mit einer Laminatstruktur und einer thermoplastischen Kernschicht. Dazu werden Maisstängel und Maiskolben getrennt zerkleinert und mit Bindemittel sowie den üblichen Zusätzen (Farbstoffe, Fungizide, Feuerschutzmittel,..) versetzt.

Versucht wurde auch, die bisher verwendeten Bindemittel (Harze) zu ersetzen. Dazu dienen als Bindemittel schwefelhaltige Rückstände aus der herkömmlichen Holzzellstoffproduktion. Diese Rückstände werden zu 10-35% den Fasern beigegeben und danach Maiskolbenfasern und Maisstängelfasern abwechselnd auf eine Kernschicht aus thermoplastischen Klebematerial aufgebracht, dann erhitzt und gepresst.

Diese Platten haben hervorragende mechanische Eigenschaften und weisen größere Qualität als herkömmliche Weichholzfaserplatten auf, insbesondere was die Schraubbarkeit, die Nagelstärke, die Elastizität und die Bruch- und Zugfestigkeit betrifft.

Auch Platten, welche ausschließlich aus Maiskolbenfasern bestehen, weisen eine sehr gute Qualität auf³³. Diese wurden mit Platten aus anderen landwirtschaftlichen Abfällen (Kolbenblätter, Nussschalen, Kokosfasern, Reisstroh) verglichen, dabei zeigten die Platten aus Maiskolben die besten mechanischen Eigenschaften und sind daher besonders für den Innenausbau geeignet.

Material	Elastizität (MPa)	Bruchfestigkeit (MPa)	Zugfestigkeit (MPa)	Scherungs- stärke (kPa)
Kolbenblätter	427	5,2	5,8	326
Reisstroh	193	4,9	3,1	312
Maiskolben	930	6,5	6,9	560
Kokosfasern	282	5,8	5,2	350
Nussschalen	523	6,3	6,4	504

Tabelle 13: Mechanische Eigenschaften der untersuchten Platten³³

Die Elastizität, Bruchfestigkeit, Zugfestigkeit und die Scherungsstärke sind bei den Platten aus Maiskolben deutlich am höchsten, wobei auch die Schraub- und Nagelfestigkeit am höchsten ist.

Auch bei den thermischen Eigenschaften wiesen die Platten aus Maiskolbenfasern eine sehr gute Qualität auf.

Ein weiteres Anwendungsgebiet stellt die Produktion von *schwer entflammbarem Isoliermaterial*³⁴ dar, welches zur Herstellung von Platten und dergleichen verwendet werden kann.

Bisher wurden Produkte auf Phenolbasis hergestellt, die schwer entflammbar sind, aber schlechte mechanische Eigenschaften aufweisen. Durch Zugabe von Maiskolbengranulat zu den Phenolharzen ergibt sich eine Struktur, welche die Eigenschaften deutlich verbessert.

Das Phenolharz wird mit einem Katalysator und einem Treibmittel versetzt und ein festes, saugfähiges Fasermaterial (Maiskolbengranulat) wird beigemischt. Nach der Polymerisation bildet sich ein sehr leichtes und hartes Material, das mechanisch gut weiter zu verarbeiten und überdies schallisolierend und wärmedämmend ist.

Weiters ist dieses Material chemisch sehr widerstandsfähig und bildet bei einer Verkohlungs keine Flammen, keine Gase und keinen toxischen Rauch.

Anwendung kann dieses Produkt für selbsttragende, sehr stabile Platten finden, welche ausgezeichnete schall- und wärmeisolierende Eigenschaften aufweisen. Weiters kann es in Form von Granulat als Zusatz zu Beton verwendet werden.

4.3. Sonderanwendungen

4.3.1. Biologisch abbaubare Folien

Bisher bilden Proteine, Stärke oder Gluten den Grundstoff für Folien aus pflanzlichen Materialien (Getreide, Mais, Erdäpfel), diese Stoffe haben noch keine folienbildenden Eigenschaften. Untersuchungen haben ergeben, dass eine Verwendung dieser Stoffe alleine zu einer Schicht führt, die hart und spröde wird.

Daher müssen zu den Grundstoffen plastifizierende Produkte (Weichmacher), wie z.B. Erdölderivate oder Glycerin, hinzugegeben werden. Diese Mischung wird thermo-mechanisch bearbeitet, wodurch Verbindungsreaktionen zwischen den plastifizierenden Materialien und den Grundmaterialien hervorgerufen werden, die zu einer folienbildenden Strukturanordnung führen.

Diese Verfahren sind sehr aufwändig und aufgrund der Kosten der Plastifizierungsstoffe und der notwendigen Behandlung teuer und darüber hinaus ist das Endprodukt nicht vollkommen biologisch abbaubar.

Ein neues Verfahren nutzt die Eigenschaft der Pflanzenmarkhemicellulose, die eine feste und widerstandsfähige Folie bildet, ohne dafür Hilfsstoffe zu benötigen³⁵.

Die Polysaccharide oder Proteine, die bisher verwendet wurden, bilden weiterhin den Grundstoff der Folien, da sie biologisch abbaubar sind und geringe Kosten aufweisen. Die plastifizierenden Eigenschaften werden durch die Pflanzenmarkhemicellulose aus dem Mark der Maispflanze (Maiskolben) erreicht.

Pflanzen ohne Mark (Weizen, Gerste,...) oder Pflanzenteile, von denen das Mark entfernt wurde, sind für die Herstellung dieser Folien nicht geeignet. Die Gele, die sich aus den Hemicelluloseauszügen dieser Pflanzen oder Pflanzenteile bilden, dehydrieren und werden spröde.

Zur Herstellung dieser Folien wird aus dem Mark des Maiskolbens die Hemicellulose mit einer alkalischen Lösung herausgelöst, flüssige Phase und feste Phase werden getrennt. Anschließend wird die Hemicellulose wieder ausgefällt

und der so erhaltene Hemicellulose-Niederschlag erhitzt und dadurch gelöst. In flüssiger Form wird die Hemicellulose auf eine Fläche aufgebracht, so dass sich eine dünne Schicht ergibt, die dann getrocknet wird.

Dabei entstehen Folien, die biologisch abbaubar und mechanisch ausreichend fest sind, um daraus sowohl Kapseln als auch Verpackungen oder Abdeckungen mit größerer Fläche herzustellen. Überdies ist das Verfahren einfach und kostengünstig.

4.3.2. Kosmetikprodukte

In der Naturkosmetik könnten Abfälle der Agrarindustrie zur Herstellung von *Feuchtigkeitscremen* bzw. *Heilsalben* verwendet werden³⁶.

Dabei handelt es sich um hautregenerierende und feuchtigkeitsspendende Produkte mit aktiven Bestandteilen aus einem wässrigen oder wassermischbaren organischen Extrakt von Maisabfällen (Maiskolben, Maisstängel). Diese Extrakte werden mit einer kosmetisch verträglichen Trägersubstanz (Vaseline) oder mit einem Lösungsmittel vermischt.

Die entwickelten Produkte wie Gesichts - Lotion, Handcreme, Schaumbad oder Seife beruhigen entzündete Haut und verbessern die Wundheilung und die Hauterneuerung.

Hintergrund diese Erfindung ist, dass viele Präparate am Kosmetikmarkt größtenteils synthetische Bestandteile enthalten und dadurch viele Allergien hervorgerufen werden.

Bisher sind Bestandteile von landwirtschaftlichen Abfällen für die kosmetische Industrie kaum untersucht worden, scheinen aber interessante Inhaltsstoffe für dieses Anwendungsgebiet zu enthalten.

Hier ist wahrscheinlich noch ein großes Potential vorhanden, es bedarf aber noch weiterer Forschung und eines hohen Entwicklungsaufwandes.

4.4. Beispiel für eine umfassende Verwertung der Maispflanze in Zhaodong County (China)³⁷

Auch in China gehört der Mais zu den bedeutendsten Getreidearten. Zhaodong County liegt in der Provinz Heilongjiang im Nordosten Chinas.

Seit 1994 wird versucht, sowohl die Körner als auch die Ernterückstände nach ökologischen Gesichtspunkten umfassender zu verwerten. Eine mehrstufige Produktgewinnung wurde angestrebt.

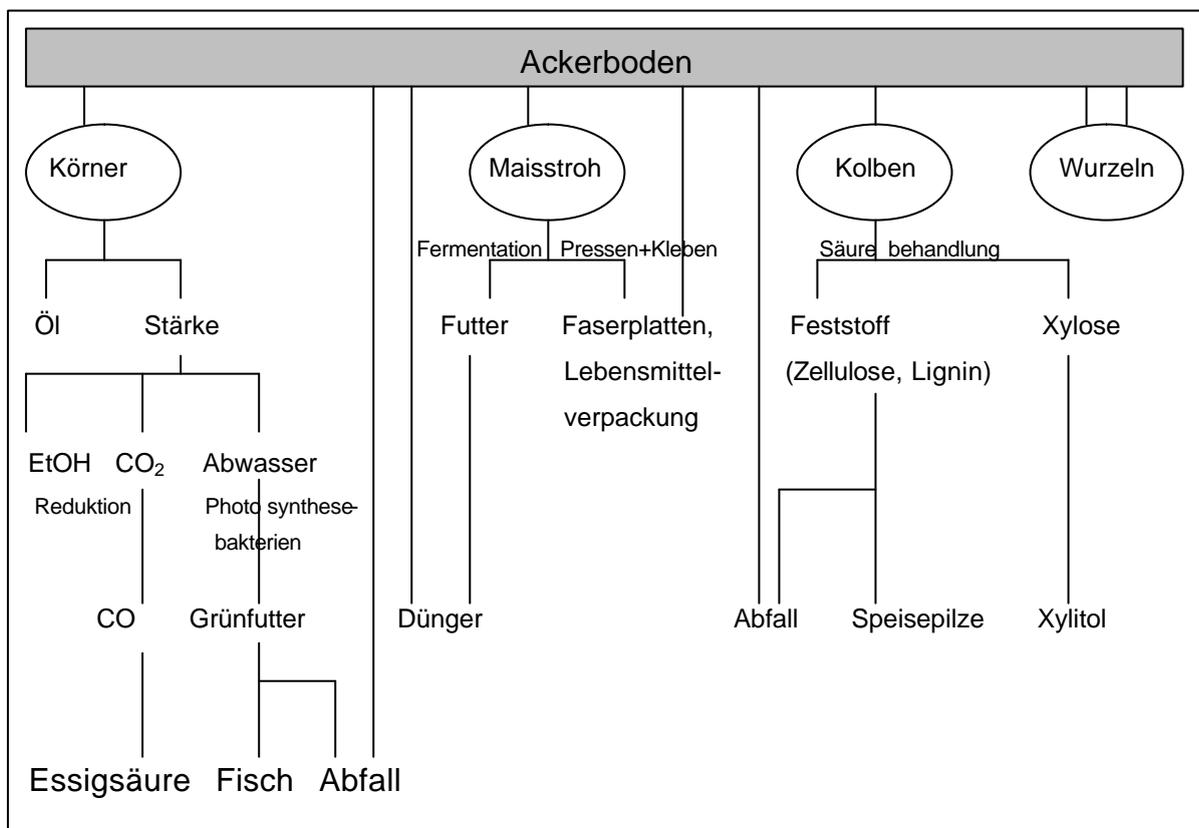


Abb.22: Übersicht über die Verwertung der Maispflanze in Zhaodong County

Wie aus Abbildung 22 ersichtlich ist, wurde nicht nur versucht einen komplexen Produktstammbaum zu erreichen, sondern die Abfälle, wenn möglich, wieder dem Boden zurückzuführen. Mit besonderem Erfolg wird in China Xylitol hergestellt. Dabei handelt es sich um einen Zuckeraustauschstoff, der vor allem für Diabetiker besonders gut geeignet ist.

V Produkte aus chemischer und biotechnologischer Verwertung

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die wichtigsten Produkte aus chemischer und biotechnologischer Verwertung der Maispflanze gegeben, detaillierte Informationen sowie verfahrenstechnische Beschreibungen finden sich in den beiden Diplomarbeiten von Barbara Petschacher „Verwertung von Maisernterückständen über Hydrolyse der Cellulose und Hemicellulose“ und Selina Tölderer „Direkte fermentative Verwertung von Maisernterückständen“.

5.1. Glucose⁴

Dextrose, Traubenzucker

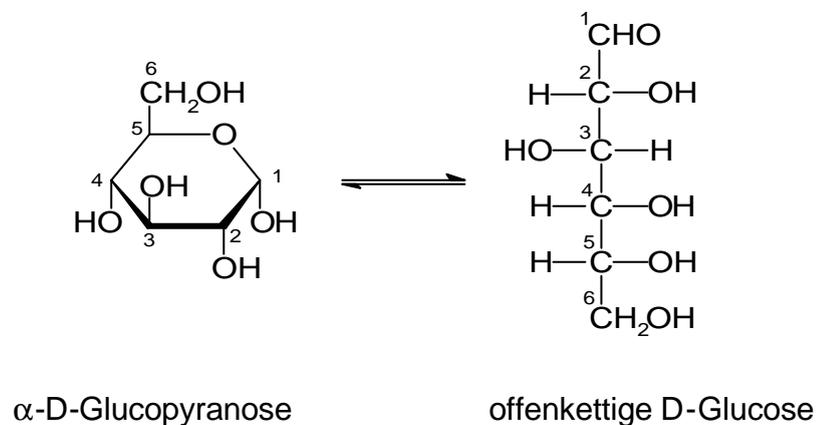
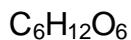


Abb. 23: Glucose linear und zyklisch

Zucker können in zwei verschiedenen Formen vorliegen: linear oder als Ring (zyklisch). Sie werden zwar oft als lineare Strukturen dargestellt, aber infolge der Reaktion ihrer Keto- oder Aldehydgruppen mit einer Hydroxylgruppe falten sie sich in Wasser rasch zu ringförmigen Molekülen.

Glucose ist ein in Wasser sehr leicht, in Ether, Aceton und Essigester nicht löslicher, farb- und geruchloser, süß schmeckender Stoff.

Vorkommen:

D-Glucose ist in fast allen süßen Früchten (meist mit D-Fructose zu Saccharose verbunden) verbreitet. Im Besonderen kommt Glucose auch in Weintrauben vor, woher sich der Name Traubenzucker ableitet.

Sie nimmt auch am Aufbau von Di- u. Polysaccharide (z.B. Saccharose, Cellobiose, Trehalose, Dextrine, Holz-Polyosen, Glykogen, Stärke u. Cellulose) teil.

Glucose kann durch säurekatalytische Spaltung der Cellulose als Reinstoff gewonnen werden. Dieser Vorgang hatte vor allem im Zweiten Weltkrieg eine übertragende Bedeutung, da die so gewonnene Glucose in einem nächsten Schritt durch Gärung zu Ethanol umgesetzt werden kann, das - nur durch geringe Modifikation des Motor-Aufbaus - als Ersatzstoff für Benzin verwendet werden kann.

In Brasilien z.B. hat die Gewinnung von Alkohol als Treibstoff aus Zuckerrohr eine relativ große Bedeutung, jährlich werden dafür ca. 13 Mrd. Liter verbraucht.

Technisch kann die Glucose prinzipiell nach zwei Verfahren gewonnen werden: Entweder werden anorganische verdünnte Säuren bei Temperaturen zwischen 50°C und 100°C verwendet oder es werden konzentrierte Säuren bei Raumtemperatur eingesetzt, als Ausgangsmaterial dienen derzeit vorwiegend Holzabfälle³⁸.

Das menschliche Blut enthält normalerweise stets etwa 0,08–0,11% D-Glucose (Blutzucker) gelöst. Vor allem das Gehirn ist auf eine dauernde Zufuhr dieses Brennstoffs über das Blut angewiesen.

Eine Überschreitung dieses Zuckergehalts führt zu Hyperglykämie, verbunden mit Glucosurie (Aufreten von D-Glucose im Harn), eine Unterschreitung zu Hypoglykämie; eine konstante Blutzuckerkonzentration wird durch Regelmechanismen ermöglicht, an denen Insulin, Glucagon und der chromhaltige, sogenannte Glucose-Toleranzfaktor beteiligt sind. Bei Störungen dieser Regulation kann es durch ein Unterangebot von Insulin zu Diabetes (Zuckerkrankheit) kommen.

Verwendungsmöglichkeiten für Glucose⁴:

- D-Glucose kommt in reinem, kristallinen Zustand als sogenannte Dextrose sowie in 5–50%iger Lösung als Glucose-Präparat in Ampullen in den Handel. Intravenöse Einspritzungen werden z.B. bei Herzmuskelentzündungen, Erschöpfungserscheinungen, Verdauungsbeschwerden, zur parenteralen Ernährung usw. angewendet, wobei häufig auch Invertzucker - Lösungen benutzt werden.
- D-Glucose kann auch Bakterienwachstum hemmen (dies bewirkt z.B. ein Zusatz von 10–35 g D-G. zu 100 g Nährlösung), daher setzt man sie verschiedenen Wundsalben zu.
- Ein erheblicher Teil geht in Form von Glucose-Sirup in die Herstellung von Süßwaren, insbesondere Zuckerwaren, wobei zunehmend Isosirup (enzymatisch isomerisierter Glucose-Sirup) eingesetzt wird.
- Größere Mengen von Glucose werden für chemische Synthesen (z.B. von Sorbit, Gluconsäure, Ascorbinsäure, Glutaminsäure und Glutamat, Methylglucosid) und für technische Zwecke verwendet⁵.
 - Sorbit kann durch katalytische Hydrierung von Glucose, Stärke und Saccharose hergestellt werden. Es dient in der Lebensmittelindustrie als Zuckeraustauschstoff, in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie zur Herstellung von Vitamin C über die mikrobiologische Oxidation von Sorbit zu Sorbose und findet auch Anwendung in der Papier-, Leder und Textilindustrie sowie als Rohstoff zur Synthese von Polyethern, Tensiden und Lacken.
 - Glutaminsäure (2-Aminoglutarsäure) kann durch Fermentation aus Glucose und Ammoniak hergestellt werden, wobei überwiegend Natrium-L-Glutamat erhalten wird. Glutamat dient vorallem als Geschmackverstärker in der Lebensmittelindustrie.

- Citronensäure (2-Hydroxy-1,2,3,-propantricarbonsäure) wird zu 90% technisch durch Fermentation von Zuckerlösungen (aus kohlenhydrathaltigen Abfällen wie z.B. Melasse, Sulfitablaugen) gewonnen
 Die Citronensäureproduktion beträgt weltweit ca. 600.000 t. Citronensäure wird vor allem als Konservierungsstoff oder Geschmacksverstärker im Lebensmittelbereich verwendet. 10% werden zur Herstellung von Pharmazeutika eingesetzt, die übrige Produktion geht in technische Bereiche. Citronensäure ist ein Phosphatsubstitut in festen und flüssigen Waschmitteln⁵.
- Milchsäure (2-Hydroxypropansäure Kap.5.7.) kann durch Vergärung von Glucose und Maltose aus Melassen und Malz, z.B. durch *Lactobacillus delbrückii* oder *Sporolactobacillus inulinus* hergestellt werden.
- Eine technisch sehr wichtige Disäure, die sowohl für die Herstellung von Polyestern wie auch für Polyamide (Nylon) verwendet wird, ist die Adipinsäure. Diese könnte aus Glucose unter Verwendung einer genmutierten *E.coli*-Variante gewonnen werden.

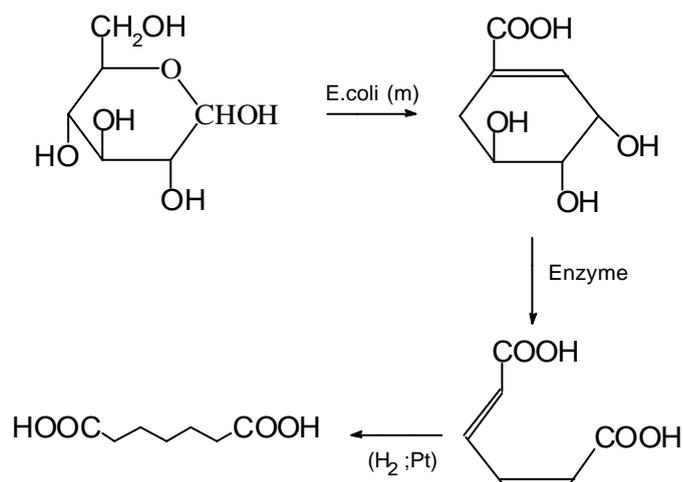


Abb. 24: Herstellung von Adipinsäure aus Glucose⁵

5.2. Xylose⁴

Holzzucker

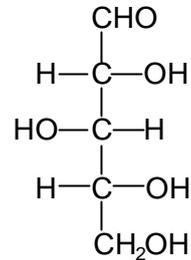
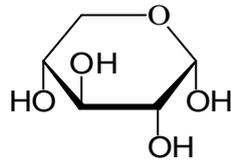
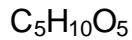


Abb. 25: Xylose

Xylose ist die in Pflanzen, besonders in Holz weitverbreitetste Pentose. Sie kommt hier allerdings nicht in freier Form vor, sondern in Xylanen und in Glycosiden, zusammen mit Cellulose in zahlreichen Laub- und Nadelhölzern, Stroh, Kleie, Pflanzengummen, Erdnuss- und Baumwollsamensamen, in Schalen von Aprikosenkernen etc. (Kap. 3.2.3.3.)

Technisch kann Xylose bei der Holzverzuckerung und aus Abfällen der Celluloseproduktion erhalten werden.

Verwendungsmöglichkeiten für Xylose⁴(Abb. 30):

- Durch Reduktion von Xylose gewinnt man Xylit (Kap.5.3.), das als Zuckeraustauschstoff verwendet wird.
- Xylose selbst wäre als Süßungsmittel geeignet, hat aber nur die Hälfte der Süßkraft von Saccharose und wirkt außerdem abführend.
- Xylose kann zur Produktion von Proteinen, Enzymen oder als Zusatz zu Tierfutter verwendet werden.

- Durch Säurebehandlung der Xylose wird Furfural (Kap. 5.10.) hergestellt. Bei der Verwendung von Ernterückständen, insbesondere Maiskolben, ergibt sich so eine Furfuralausbeute bis zu 23% der Trockenmasse. Bei der Verwendung von Holz als Ausgangsmaterial ist diese bei weitem geringer und beträgt zwischen 6 und 11%⁸.

5.3. Xylit⁴ (Lignit)

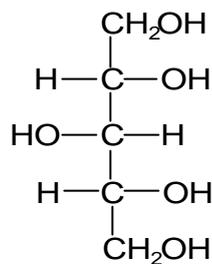
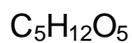


Abb. 26: Xylit

Xylit (Lignit) ist eine in Wasser leicht und in Alkohol wenig lösliche, süß schmeckende, farblose Substanz. Xylit ist optisch nicht aktiv und kommt in geringen Mengen in manchen essbaren Pilzen, in Obst und Gemüse vor. Xylit ist ein Zwischenprodukt beim Glucuronsäure-Abbau in der Leber.

Xylit zählt neben Sorbit und Mannit, zu den bedeutendsten Zuckeralkoholen. Sie dienen als Zuckeraustauschstoffe, werden jedoch wesentlich langsamer als Glucose resorbiert. Bei der akariogenen Ernährung ist ausschließlich Xylit von Bedeutung, da Sorbit und Mannit ähnlich der Glucose von den karieserregenden Bakterien verwertet werden können.

Verwendungsmöglichkeiten für Xylit⁴:

➤ als Zuckeraustauschstoff

Bei verschiedenen Erkrankungen (z.B. Diabetes mellitus) muss der Haushaltszucker (Saccharose) und die Glukose in den Lebensmitteln durch Zuckeraustauschstoffe ersetzt werden.

Zuckeraustauschstoffe erhöhen nicht den Blutzuckerspiegel und werden ohne Insulin im Stoffwechsel verwertet. Die meisten Zuckeraustauschstoffe haben keine oder nur sehr geringe kariogene Wirkung. Ihr Energiegehalt entspricht etwa dem Energiegehalt des Haushaltszuckers (1 g = 4 kcal).

Die Zuckeraustauschstoffe werden für die Herstellung diätetischer Lebensmittel verwendet. Da sie in größeren Mengen abführend wirken, können sie nicht grenzenlos in ein Lebensmittel zugesetzt werden.

➤ als Feuchthaltemittel in Zahnpasten

➤ in Kaugummi; überall dort wo ein Zähneputzen nicht möglich ist (nach Zwischenmahlzeiten, im Büro,...), kann das Kauen eines Xylitkaugummi die Zahnbürste ersetzen.

➤ in Süßwaren z.B. Eisbonbons - Xylit besitzt die gleiche Süßkraft wie Saccharose, hat aber aufgrund seiner hohen Lösungswärme von -23,27 kJ/mol (Saccharose 6,21 kJ/mol) bei der Auflösung in der Mundhöhle einen kühlenden Effekt

Der Zusatz von Xylit zu einem Sirup oder einem Kaugummi erwies sich als sehr wirksam zur Vorbeugung vor akuten Mittelohrentzündungen (AOM) und reduzierte die Notwendigkeit einer Antibiotika-Behandlung³⁹.

Ein Wirkmechanismus von Xylit zur Prävention von AOM ist die Hemmung des Wachstums von Pneumokokken. Xylit scheint aber so hocheffektiv zu sein, dass es wahrscheinlich auch auf andere otopathogene Keime entsprechend wirkt. Es wurde festgestellt, dass Xylit antiadhäsive Eigenschaften hat und sowohl gegen Pneumokokken als auch Haemophilus influenzae wirksam ist.

Es ist festzuhalten, dass die präventive Wirkung von Xylit wohl am besten damit zu erklären ist, dass es das Wachstum von Pneumokokken ebenso verhindert wie die Adhäsion von Pneumokokken und Haemophilus influenzae in der Nasenhöhle. Xylit im Kaugummi erwies sich bei Untersuchung als die effektivste Form der Zufuhr.

Mit der zunehmenden Ausbildung von Resistenzen gegenüber Antibiotika sind alternative Systeme zur Vorbeugung vor bakteriellen Infektionen erforderlich. Untersuchungen ergaben, dass Xylit ein vielversprechender neuer Wirkstoff, sowohl im Sirup wie vor allem im Kaugummi ist um Mittelohrentzündungen bei Kindern vorzubeugen.

5.4. Xylanasen

Mais stellt für Mikroorganismen eine ideale Nahrungsquelle dar. Auf Grund der Zusammensetzung von Mais (Biopolymere) müssen die Mikroorganismen Exoenzyme bilden, um die Polymere zu Zuckern abzubauen. Diese Exoenzyme sind die Produkte Xylanase, Cellulase (Kap.5.5.) und Laccase (Kap.5.6.).

Viele Mikroorganismen besitzen Enzyme, die es ihnen ermöglichen das Polysaccharid Xylan an verschiedenen Stellen zu spalten, die gebildeten Oligo- und Monosaccharide können dann vom Organismus in die Zelle aufgenommen werden. Diese Enzyme nennt man Xylanasen. Die Maiskolben bzw. das Maisstroh dienen als Kohlenstoff- bzw. Energiequelle.

Xylanasen können sowohl aus Maiskolben als auch aus Blättern oder Stängeln hergestellt werden. Die Fermentation kann sowohl als Feststofffermentation, aber auch durch Submerskulturen durchgeführt werden.

Auf Grund der komplexen Struktur der Hemicellulose sind verschiedene Enzyme für den Abbau notwendig. So gibt es nicht nur eine „Xylanase“ sondern eine ganze Gruppe von Enzymen, die am Abbau von Xylan beteiligt sind.

Anwendungsmöglichkeiten für Xylanasen^{40,41,42}:

➤ in der Zellstoff- und Papierindustrie

▪ Vorbleichen des Zellstoffs in der Papierherstellung

Um den erwünschten Weißheitsgrad von Papier zu erreichen, muss der Zellstoff gebleicht werden. Hierfür werden vor allem chlorhaltige Chemikalien oder sauerstoffhaltige Verbindungen wie Wasserstoffperoxid, aber auch Sauerstoff und Ozon verwendet.

Durch Behandeln des Zellstoffes mit Xylanasen (vor dem Bleichen), können im anschließenden Bleichprozess ein großer Teil der Chemikalien eingespart werden. Xylanasen wirken weder bleichend noch delignifizierend, sie verändern den Zellstoff derart, dass das Lignin durch die bleichenden Chemikalien leichter entfernt werden kann.

Bereits seit 1991 wird Xylanase kommerziell eingesetzt.

▪ Enzymatisches Entrinden

Für die Produktion von qualitativ hochwertigem Zellstoff ist ein vollständiges Entrinden notwendig. Dieser Prozess benötigt sehr viel Energie und führt zu großen Verlusten an Rohmaterial.

Mithilfe von Pektinasen und Xylanasen könnte das Entrinden erleichtert werden. Diese Prozesse stehen aber erst in der Entwicklungsstufe.

▪ Produktion von Zellstoff zur Herstellung von z.B.: Celluloseacetaten, Cellophanen oder Kunstseiden, hierbei kann zum Reinigen der Cellulose Xylanase verwendet werden.

➤ Rotten von Flachsfasern

Durch Mischungen von Xylanasen und Pektinasen kann der Prozess stark beschleunigt werden.

- bei der Herstellung von Jute

Die Behandlung minderwertiger Fasern mit Xylanase kann eine Alternative zur chemischen Weichmachung darstellen. Xylan verursacht eine unerwünschte Härte der Fasern und kann selektiv durch Xylanasen entfernt werden. Vorteil dabei ist, dass die Faserlänge nicht beeinflusst wird. Dieser Prozess ist umweltfreundlich und auch wirtschaftlich.

- in der Lebensmittelindustrie
 - zum Klären von Säften und Weinen
 - zur Extraktion von Kaffee, Pflanzenölen und Stärke
 - zur Produktion von Verdickungsmitteln
 - zur Teigherstellung
 - zum enzymatischen Schälen von Getreidekörnern

- Tierfutter
 - zum Verbessern des Nährwertes von Grünfutter und silagiertem Material
 - als Zusatz zu Schweine- und Geflügelfutter

- Enzymatische Hydrolyse von lignocellulosehaltigen Pflanzenabfällen zur Herstellung fermentierbarer Zucker.

Mit Xylanase und Cellulase können Pflanzenabfälle hydrolysiert werden. Die erhaltenen Zuckerlösungen können dann fermentativ weiterverarbeitet werden. Der durch die Hydrolyse von Hemicellulose gebildete Zucker Xylose kann, wie bereits erwähnt, durch Reduktion in Xylitol, einen Zuckeraustauschstoff, umgewandelt werden (Kap.5.2.).

- Produktion von Xylose, Xylobiose und Xylooligomeren

5.5. Cellulase

Zum biologischen Abbau von Cellulose ist ein komplexes Enzymsystem (genannt Cellulase) notwendig, das in drei Hauptgruppen unterteilt werden kann⁴³:

- 1.) Endo-1,4- β -D-Glukanase bewirkt die interne hydrolytische Spaltung der Cellulosekette, was die geordnete Struktur der Cellulose zerstört.
- 2.) Exoglukanasen, die am nicht reduzierenden Ende der durch die Endoglukanasen gebildeten Oligosaccharide Zuckereinheiten abspalten. Es werden Cellobioseeinheiten (Cellobiose ist das entsprechende Dimer der Glukose) vom Enzym 1,4- β -D-Glukan-zellobiohydrolase bzw. Glukoseeinheiten vom Enzym 1,4- β -D-Glukanglucohydrolase gebildet.
- 3.) β -Glukosidase hydrolysiert Cellobiose und andere Cellooligosaccharide zu Glucose.

Weltweit werden etwa 23.000 Tonnen Cellulase in Submerskultur hergestellt. Das Marktvolumen beträgt etwa 125 Millionen \$ und entspricht etwa einem Zehntel aller verkauften industriellen Enzyme. In den vergangenen 50 Jahren wurden verschiedene Mikroorganismen, mit der Fähigkeit Cellulasen zu produzieren, isoliert⁴⁴.

Cellulase ist ein induzierbares Enzym, wobei die Induktion durch Cellulose selbst am besten ist. Also übernehmen Maisstroh bzw. Maiskolben nicht nur die Funktion der Kohlenstoff- und Energiequelle für die Mikroorganismen, sondern sie stellen auch Cellulose als induzierendes Material zur Verfügung⁴⁵.

Anwendungsmöglichkeiten für Cellulasen⁴⁴:

➤ „Stonewashing“

Bei diesem Prozess werden Jeans mit Bimssteinen gewaschen und bekommen so eine besondere Optik und Weichheit. Da diese Methode zu einer

starken Beanspruchung der Maschine führt, kann als Alternative Cellulase verwendet werden, deren Verwendung keinen ähnlichen Nachteil aufweist. Seit etwa 1990 wird Cellulase weltweit auf diese Art eingesetzt.

- in Waschpulvern als Ersatz für kationische Weichmacher
Die Cellulase in Waschpulver wirkt der „Fusselbildung“ entgegen und erhöht zusätzlich die Weichheit und verbessert die Schmutzentfernung.

- Enzymatische Entfernung von Fusseln auf unverarbeitetem Gewebe
Bei Gemischen aus Baumwolle und anderen Fasern kann das „Haaren“ des Stoffes während der Verarbeitung zu großen Problemen führen.
Durch Einsatz der Cellulasen sollen Fusseln entfernt und ein erneutes Verfuseln verhindert werden.

- im Viehfutter zum Regulieren des Stuhlganges

- Entfärben und Entwässern von Papier
Wird Cellulase während des Einweichens oder der Flotation (Entfärbung von Altpapier) zugesetzt, kann die Menge der entfernten Druckfarbe erhöht werden. Dadurch wird die Sauberkeit des Zellstoffs erhöht und in weiterer Folge führt dies zu einem helleren Recyclingpapier oder zu einer Einsparung von bleichenden Chemikalien.
Beim Entwässern von Papier in der Papiermaschine wird ein wässriges Gemisch aus Zellstoff und verschiedenen Zusätzen zu Papier gepresst. Durch Zugabe von Cellulase wird die Geschwindigkeit der Entwässerung erhöht.

- Herstellung von Fruchtsaft
Durch Zugabe von Cellulase wird die Viskosität des Fruchtbreies verringert und das Abtrennen des Saftes erleichtert. Außerdem wird der Geschmack des Produktes verstärkt, da viele Geschmacksstoffe besser extrahiert werden, wenn Cellulase zugesetzt wurde.

- beim Backen, um ein besseres Aufgehen des Teiges und eine verbesserte Geschmacksentfaltung zu bewirken
- Enzymatische Hydrolyse von lignozellulosehaltigen Abfällen aus der Landwirtschaft.

5.6. Laccase

Laccase ist ein Sammelbegriff für eine Gruppe extrazellulärer Kupferoxidasen, die fähig sind, die sauerstoffabhängige Oxidation von ortho- und para- Diphenolen zu bewirken. Dies geschieht durch den Abzug eines Elektrons von der Hydroxylgruppe, wobei Aryloxyradikale entstehen, die nicht enzymatische Kopplungsreaktionen eingehen können. Laccase baut Lignin ab und kann auch nicht-phenolische Substanzen oxidieren, wenn ein passendes Primärsubstrat vorhanden ist.

Laccase kann sowohl mittels Feststofffermentation als auch mittels Submerskultur produziert werden, wobei als mögliches Substrat auch Maisstroh dienen kann.

Verwendungsmöglichkeiten für Laccase⁴⁶:

- Entfernung von Lignin aus lignozellulärem Material
In der Papierherstellung stellt die Verwendung von Laccase zusammen mit Xylanase eine alternative Möglichkeit dar, die notwendige Menge an Chemikalien (z.B.: ClO₂ oder Ozon) zu reduzieren.
- Herstellung von Verbundplatten
Hier kann Laccase als sogenannter „Biokleber“ fungieren und auf drei verschiedene Arten eingesetzt werden. Es können durch Oxidation der Holz- bzw. Zellstoffpartikel Radikale gebildet werden, die für die Quervernetzung notwendig sind. So kann Laccase die herkömmlich verwendeten Chemikalien

wie Isocyanate, Formaldehyd oder petrochemische Harze ersetzen, die meist ökotoxikologisch bedenklich sind.

➤ Abwasserreinigung

Laccase kann verwendet werden, um verschiedene aromatische Umweltgifte aus industriellen Abwässern oxidativ zu entfernen. Die Giftstoffe können direkt abgebaut werden oder die Bildung von Radikalen kann zur Polymerisation der Substanzen führen. Diese werden dadurch häufig wasserunlöslich und können so leicht entfernt werden.

➤ Bekleidungsindustrie

In der Bekleidungsindustrie kann Laccase zum Bleichen verschiedener Farbstoffe verwendet werden.

Außerdem können mit Hilfe von Laccase Farbstoffe oxidativ umgewandelt werden und so an die Collagen-Matrix von Fellen gebunden werden.

Lösliche Farbstoffe können adsorbiert, oxidiert und polymerisiert werden, um den gewünschten färbenden Effekt zu erreichen.

➤ in der Haarfarbeindustrie

➤ zum Polymerisieren von phenolischen Verbindungen in der Lebensmittelindustrie

➤ in der organischen Synthese zur Herstellung oder Umwandlung von Polymeren und zur Herstellung komplexer medizinisch wirksamer Substanzen

➤ Biosensoren und enzymatische Essays

Mit der Hilfe von Laccase können Biosensoren zur Bestimmung von Phenol, Aniline, Sauerstoff und anderer Substanzen hergestellt werden.

Kovalent an Antikörper gebunden, kann Laccase als Markerenzym auch in immunochemischen Essays verwendet werden.

- Laccase kann Iodid zu Iod oxidieren, das häufig als Desinfektionsmittel eingesetzt wird. Der Vorteil gegenüber dem direkten Einsatz des Iods ist die längere Haltbarkeit des Iodidsalzes und es ist auch sicherer im Transport, der Lagerung und im Gebrauch. Dieses System könnte in der Sterilisation von Trinkwasser, für Swimmingpools aber auch für die Desinfektion kleinerer Wunden eingesetzt werden.

5.7. Milchsäure⁴

2-Hydroxypropansäure

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

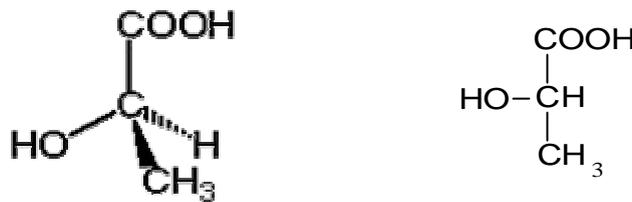


Abb. 27: L(+)-Milchsäure

Milchsäure ist eine kristalline oder viskose, hygroskopische und leicht wasserlösliche Carbonsäure, die in zwei optisch aktiven Formen, als D(-)-Milchsäure und L(+)-Milchsäure, sowie als optisch inaktives Racemant, der D,L-Milchsäure, vorkommt.

Milchsäure schmeckt in verdünnter Lösung rein sauer und ist mischbar mit Wasser, Weingeist 90% und Aceton, schwerer löslich ist sie in Äther und praktisch unlöslich in Chloroform. In konzentrierter Form wirkt sie auf die Haut ätzend.

Durch Destillation unter vermindertem Druck (1Torr) erhält man wasserfreie Milchsäure als kristalline, zerfließliche Masse mit einem Schmelzpunkt von 18°C. Im Handel ist jedoch fast ausschließlich „Arzneibuchmilchsäure“ mit einem Gehalt von 88-92% erhältlich.

Durch Fermentations-Verfahren werden weltweit etwa 15.000 t Milchsäure hergestellt, für den technischen Bedarf wird etwa die gleiche Menge synthetisch aus Hydroxypropionnitril hergestellt.

D(-)-Milchsäure: Linksdrehende Milchsäure entsteht z.B. bei der Fermentation von Glucose durch *Lactobacillus leichmannii*, sie bildet mit vielen Metall-Ionen vorwiegend linksdrehende Salze.

L(+)-Milchsäure: Die rechtsdrehende Milchsäure wird wegen ihres Vorkommens im Blut, im Muskelserum, der Galle, den Nieren und anderen Organen von Säugetieren auch Fleisch- Milchsäure genannt. Der Gehalt an Milchsäure im Muskelgewebe steigt nach starker Muskelaktivität an.

Die rechtsdrehende Milchsäure, die auch im menschlichen Körper in größeren Mengen produziert wird, kann vom Organismus problemlos und schnell abgebaut werden, die linksdrehende Milchsäure, die eigentlich „körperfremd“ ist, wird etwas langsamer verstoffwechselt.

Auf einen gesunden Organismus hat dieser Unterschied keinen Einfluß. Säuglinge, bei denen der Stoffwechsel in den ersten Lebensmonaten noch nicht ausgereift ist, sollten noch keine D(-)-Milchsäure aufnehmen.

	L(+)	D(-)	DL-Racemat
Molekulargewicht	90,08	90,08	90,08
Schmelzpunkt[°C]	25-26	26-27	18
Siedepunkt[°C]	--	103	82-85
opt. Drehung[?]D20[°]			
Säure	+2,5	-2,5	--
Zinksalz	-8,2	+8,18	--
Diss. Konstante	$1,9 \cdot 10^{-4}$	--	$1,38 \cdot 10^{-4}$
pK(25°C)	3,79	3,83	3,73

Tabelle 14: Eigenschaften der beiden Enantiomere und des racemischen Gemisches⁴⁷

Vorkommen der Milchsäure:

Milchsäure findet man in saurer Milch, Sauergemüse (z.B. Gurken), Früchten, Tomatensaft, Bier, Wein, in Opium, im Fingerhut und in anderen höheren Pflanzen. Im menschlichen Organismus kommt sie im Magensaft und als Endprodukt des Glukosestoffwechsels (Blut, Muskeln) vor. Außerdem ist sie auch in den Sulfitablaugen der Zellstoffherstellung enthalten.

Verwendungsmöglichkeiten für Milchsäure^{48,49}:

Beinahe 85% der hergestellten Milchsäure wird in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Hier wird sie vor allem aufgrund ihres milden säuerlichen Geschmacks verwendet, der schwächere Aromen nicht überdeckt. Bei der Verwendung ist darauf zu achten, dass die Milchsäure farb- und fast geruchlos ist.

- als „Genusssäure“ in der Nahrungs- und Genussmittelindustrie (für Sirupe und Brauselimonaden, in der Brauerei, Winzerei und Bäckerei)

- zum Ansäuern und zur Konservierung in der Lebensmittelindustrie
Bei der Herstellung von Milchprodukten wie Hüttenkäse wird die direkte Ansäuerung mit Milchsäure einer Fermentation häufig vorgezogen, um die damit verbundenen Risiken einer Kontamination zu vermeiden.
In Bier und Obstwein mit geringem Eigensäuregehalt verbessert Milchsäure Geschmack und Haltbarkeit, vor allem weil sie gegenüber säureabbauenden Bakterien resistent ist.
Ein Ersatz eines Teils des Essigs beim Einlegen von Gurken, Zwiebeln oder Fisch durch Milchsäure führt zu einem milderem Geschmack und verlängert die Haltbarkeit.

- Calciumlactat wird als Geschmacksverstärker, Stabilisator und Eindicker verwendet. Außerdem ist es eine gute Calciumquelle für den Körper und wird auch in der Behandlung von Calciummangel eingesetzt.

Kalium- und Natriumlactat sind Geschmacksstoffe und –verstärker und dienen zur pH-Kontrolle. Lebensmittelzusatzstoffe, die durch Reaktion der Milchsäure mit verschiedenen Fettsäuren gebildet werden, sind Teigverbesserer, Emulgatoren und Weichmacher.

- als 2%ige Lösung in der antimikrobiellen Behandlung von Fleisch und Geflügel
- in der Medizin als Schleimhautantiseptikum und als verdauungsförderndes Mittel bei Kleinkindern
- zur Inversion von Zucker (Spaltung von Rohrzucker in Glucose und Fructose)
- Kunststoff- und Lackherstellung
Es werden Lacke, Glasuren, imprägnierende Substanzen wie auch Polymere hergestellt. Polymilchsäure wird in konzentrierten erwärmten Lösungen spontan gebildet. Diese Kunststoffe sind biologisch abbaubar und daher gut für Wundklammern, chirurgische Fäden und andere medizinische Materialien verwendbar. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind biologisch abbaubare Verpackungsmaterialien.
- als Puffer-Substanz für kosmetische und pharmazeutische Präparate
- als feuchtigkeitsregulierende Substanz in der Kosmetik-Industrie
Durch Reaktion von Milchsäure mit verschiedenen Fettsäuren entstehen Produkte, die als Emulgatoren und Stabilisatoren in der Kosmetikindustrie eingesetzt werden. Milchsäure wird als „ α -Hydroxysäure“ in Hautpflegeprodukten als hautverschönernd und faltenreduzierend beworben.
- zum Entkalken und Schwellen in der Gerberei
- in der Textil-Industrie zum Avivieren von Seide
- als Hilfsmittel in der Druck- und Färbereitechnik

- Alkylactateester, im besonderen Ethyl- und Butylester, sind auf Grund ihrer geringeren Giftigkeit attraktive Alternativen zu Glykolethern und anderen Lösungsmitteln. Der Ethylester der L(+)-Milchsäure könnte als Ersatz für chlorierte Kohlenwasserstofflösungsmittel zur Metallreinigung in der Elektronik, der Halbleitertechnik und der Luftfahrt dienen.

5.8. Kurzkettige organische Säuren

Eine Mischkultur anaerober acidogener Mikroorganismen kann verwendet werden, um aus Maisstroh kurzkettige organische Säuren zu erhalten.

Der anaerobe Abbau lignozellulären Materials geschieht normalerweise in zwei Schritten. Durch acidogene Bakterien wird das Material abgebaut, wobei organische Säuren, CO₂ und Wasserstoff produziert werden. In einem zweiten Schritt werden diese Produkte zu Methan und CO₂ abgebaut. Durch Unterdrückung der Methanbildung erhält man eine Mischung verschiedener organischer Säuren als Hauptprodukt der Fermentation.

5.8.1. Essigsäure⁴

Ethansäure

H₃C-COOH, C₂H₄O₂

Wasserfreie Essigsäure (Eisessig) ist eine klare, farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 16,5°C zu eisartigen Kristallen erstarrt. Essigsäure wirkt auf Augen, Haut und Schleimhäute stark ätzend. Mit Wasser, Alkohol, Ether und auch mit etherischen Ölen ist Essigsäure in jedem Verhältnis mischbar.

Essigsäure dient hauptsächlich zur Herstellung verschiedener Essigsäureester. Die Salze der Essigsäure, wie z.B.: Na-, Pb-, Al- und Zn-Acetat, dienen als Hilfsmittel in der Textil- und Lederindustrie, in der Färberei und Medizin.

In Form von Chloroessigsäure findet Essigsäure Verwendung für zahlreiche organische Synthesen. In der organischen Chemie dient Essigsäure als Lösungsmittel, zur Herstellung von Acetanhydrid und Keten. In der Lebensmittelindustrie findet sie in verdünnter Form als Speiseessig Verwendung.

Essig und seine Herstellung waren bereits im Altertum bekannt, Holzessig wird schon von Glauber (1648) erwähnt. Konzentrierte Essigsäure erhielt Stahl durch Zersetzung von Natrium-, Kupfer- und Bleiacetaten mit Schwefelsäure. Den ersten Eisessig stellte Lowitz 1789 dar. Lavoisier erkannte, daß Alkohol bei Anwesenheit von Luftsauerstoff in Essigsäure übergeht. Die Bruttoformel der Essigsäure wurde 1814 von Berzelius durch Elementaranalyse ermittelt.

5.8.2. Propionsäure⁴

Propionsäure



Propionsäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Sie ist mit Wasser beliebig mischbar, löslich in Alkohol, Ether und Chloroform. Die Dämpfe und die Nebel reizen sehr stark die Augen und die Atmungsorgane. Kontakt mit der Flüssigkeit führt zur Verätzung der Augen und der Haut.

In der Natur kommt die freie Propionsäure in einigen etherischen Ölen vor. Propionsäureester sind in geringeren Mengen im Wein und Latschenkieferöl enthalten. Die freie Propionsäure bildet sich beim thermischen Abbau von tierischen oder pflanzlichen Materialien

Aufgrund ihrer antimikrobiellen Wirkung wurde Propionsäure als Konservierungsmittel für Lebensmittel verwendet (E 280), 1988 wurde in der BRD Propionsäure und ihre Salze aus der Liste der zur Konservierung zugelassenen Stoffe gestrichen.

Propionsäure wird zur Synthese von Estern, wie z.B. Vinylpropionat (für Lacke und Farben oder als Monomer für Polymerisate, insbesondere für Polymerdispersionen) oder Amylpropionat, das als Lösungsmittel für Harze und Cellulose-derivate dient, verwendet. Eine weitere wichtige Anwendung ist die Herstellung von Herbiziden wie z.B. alpha-d-2(4-Chlor-2-methylphenoxy)propansäure, einem systemischen Herbizid

5.8.3. Buttersäure⁴

Butansäure

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Buttersäure ist eine ölige, unangenehm ranzig riechende Flüssigkeit. Die Dämpfe reizen stark die Augen, Atemwege und die Haut. Kontakt mit der Flüssigkeit bewirkt schwere Verätzungen der Haut und der Augen. Buttersäure ist mit Wasser, Alkohol und Ether beliebig mischbar.

Buttersäure kommt als Glycerinester in der Butter vor, aus der sie von Chevreul (1823) isoliert wurde. Bei der Autoxidation der Milchfette entsteht etwas freie Buttersäure und verursacht deren Ranzigkeit und üblen Geruch.

Die Säure und einfache Ester sind Geschmacksstoffe, höhermolekulare Ester besitzen hingegen Weichmachereigenschaften. In Frankreich ist ein Lösungsmittelgemisch der Kalziumsalze der Butter- und Essigsäure auf dem Markt. Dieses Gemisch wird als Ketol bezeichnet und ist ein Antiklopfmittel für Motortreibstoffe. Buttersäure wird zur Herstellung von Celluloseacetylbutyrat in der Kunststoffindustrie verwendet. Weiters wird Buttersäure zur Synthese von Arzneimitteln und Schädlingsbekämpfungsmitteln eingesetzt.

Das Calciumsalz, das im heißen Wasser besser löslich ist wie im kalten, wird als Entkalkungsmittel in der Gerberei verwendet.

Buttersäureester riechen sehr angenehm und finden daher Anwendung in der Aromen-, Essenzen-, Likör- u. Parfümerie-Industrie. Typische Geruchsnoten einzelner Buttersäureester sind: Apfel (Methyl-), Ananas (Ethyl-), Birnen (Isopentyl-); bei Isobuttersäureestern: Aprikosen (Methyl-), Ananas u. Erdbeere (Propyl-), Banane u. Ananas (Isopentyl-), Pastinak (Octyl-), Jasmin u. Erdbeere (Benzyl-).

5.8.4. Valeriansäure⁴

Baldriansäure, Pentansäure



Valeriansäure ist eine farblose, unangenehm nach Buttersäure riechende Flüssigkeit. Sie ist in Alkohol und Ether leicht löslich und in Wasser wenig löslich. Die Dämpfe reizen besonders bei Erhitzung stark die Augen und die Atemwege. Kontakt mit der Flüssigkeit führt zu sehr starken Reizungen und Verätzungen der Augen sowie der Haut.

Die Ester (Valerate) mit Glykolen und Polyolen geben Schmierstoffe. Aus Derivaten der Valeriansäure gewinnt man auch Lösungsmittel, Weichmacher, Emulgatoren, Kunststoffe, Insektizide, Korrosionsinhibitoren und Pharmaka.

5.8.5. Hexansäure⁴

Capronsäure



Hexansäure ist eine ölige, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit und riecht unangenehm nach Ziegen. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol und Ether gut löslich. Hexansäure kommt als Glycerinester in geringen Mengen in Kuhbutter, Ziegenbutter und Kokosnussöl vor und entsteht auch bei der Vergärung von Ethanol und Acetaten.

Hexansäure ist die Säurekomponente vieler Fruchttester (Capronate). Sie ist Bestandteil von Arzneimitteln, von Körperpflegemitteln und dient zur Synthese von Hexylphenolen.

5.9. 2,3-Butandiol

Butandiol, mit der Summenformel $C_4H_{10}O_2$, kann in drei verschiedenen isomeren Formen vorliegen, die zum Teil verschiedene physikalische Eigenschaften haben. 2,3-Butandiole sind farb- und geruchlose, stark hygroskopische ölige Flüssigkeiten oder Kristalle mit leicht süßem Geschmack. Sie sind mit Wasser mischbar und gut in niedermolekularen Alkoholen und Ketonen löslich.

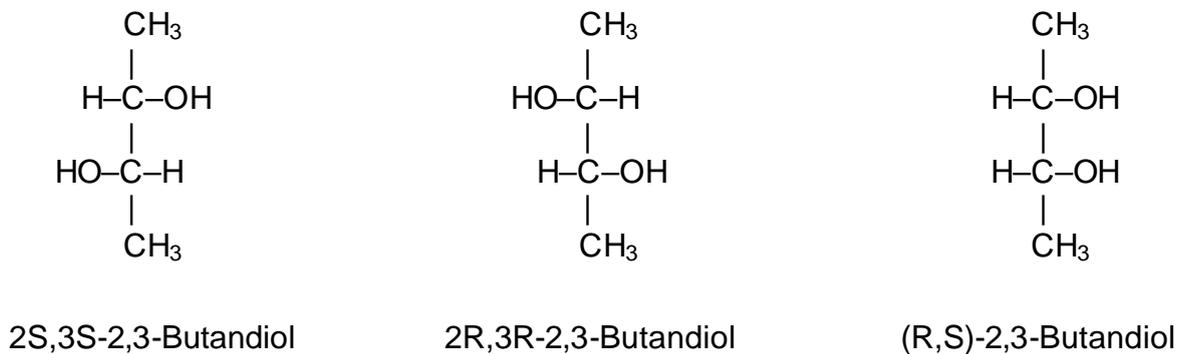


Abb. 28: Isomere Formen von 2,3 Butandiol

	2S,3S-2,3- Butandiol	2R,3R-2,3- Butandiol	(R,S)-2,3- Butandiol	Racemat
Schmelzpunkt [°C]	25	19,7	34,4	7,6
Siedepunkt [°C]	179-182	179-180	181,7	182,5
Opt. Drehung [?] _{25D} [°]	+11,8	-13	-	-
Viskosität(35°C) [mPa*s]		21,8	65,6	

Tabelle 15: Eigenschaften der verschiedenen Isomere von 2,3 Butandiol⁵⁰

Maiskolben bzw. Maisstroh können als Substrat für die Butandiolherstellung verwendet werden. Butandiol wird von vielen Hefen gebildet, wobei der Ertrag sehr gering ist.

Die industrielle Herstellung erfolgt mittels Bakterien (z.B. *Klebsiella pneumoniae* und *Bacillus polymyxa*), wobei die Zellulose durch Hydrolyse vorbehandelt werden muß oder bei der Fermentation Enzyme zugesetzt werden müssen.⁵²

Verwendungsmöglichkeit für 2,3-Butandiol⁵²:

- Butandiol hat einen Heizwert von 27.200 kJ/kg, ist diesbezüglich vergleichbar mit Methanol (22.100 kJ/kg) und Ethanol (29.100 kJ/kg) und kann somit als Treibstoff eingesetzt werden, da es außerdem eine sehr hohe Oktanzahl aufweist.

Bei der Fermentation von 2,3-Butandiol wird auch Ethanol gebildet, das für diese Anwendung nicht abgetrennt werden muss.

- 2,3-Butandiol kann schrittweise zu 2-Butanon (C_4H_8O) und anschließend zu 1,3-Butadien ($H_2C=CH-CH=CH_2$) dehydratisiert werden.

2-Butanon ist nach Aceton das technisch bedeutendste Keton. Es ist vor allem ein Lack- und Harzlösemittel, dient zur Entparaffinierung von Schmierölen und kann durch Hydrieren in Oktanisomere zu qualitativ hochwertigen Luftfahrtstreibstoffen verarbeitet werden.

Butadien kann zur Herstellung von Synthesekautschuken, z.B. für Bereifungen verwendet werden. Es kann als Homopolymerisat oder als Copolymerisat mit Styrol oder mit Acrylnitril zur Herstellung von thermoplastischen Terpolymeren (ABS, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere) dienen⁴.

- Veresterung von 2,3-Butandiol führt zu Vorstufen von Polyurethanschäumen, die in der Medizin und in kosmetischen Produkten eingesetzt werden. Butandiolester wirken außerdem antibakteriell, schon eine 0,1%ige Lösung tötet die meisten pathogenen Keime ab. Aber auch auf nicht pathogene Keime wirkt der Diacetylester stärker toxisch als Benzoesäure.
- 2,3-Butandion ($H_3C-CO-CO-CH_3$), gebildet durch katalytische Dehydrogenierung des Diols, ist ein hochwertiger Lebensmittelzusatz, der als Geschmacksstoff verwendet wird.

5.10. Furfural

Furfurol, α -Furfurylaldehyd

$C_5H_4O_2$

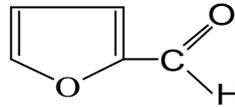


Abb. 29: Furfural

Furfural ist eine farblose Flüssigkeit, die sich leicht braun färbt und bereits bei Konzentrationen von weniger als 0,1 Vol.-% starke Schleimhautsekretion bewirkt. Höhere Konzentrationen führen zu Entzündungen der Atemwege und zu Lungenödem.

Furfural ist löslich in Wasser, Alkohol und Ether, die Löslichkeit in gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur ist sehr begrenzt.

Furfural entsteht bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf Pentosen und wurde erstmalig 1831 von Döbereiner durch Destillation von Kleie (=furfur) mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Technisch geht man von Haferspelzen, Maiskolben, Reis- u. Erdnußschalen, Schilf u.a. aus, deren Pentosane mit 5% Schwefelsäure unter 0,4 MPa (4 bar) zu Pentosen hydrolysiert werden, die dann in Furfural überführt werden.⁴

Verwendungsmöglichkeit für Furfural⁸:

- Furfural kann als Selektivlösungsmittel bei der Ölraffination Anwendung finden.
- Furfural wird als Konservierungsmittel und Desinfektionsmittel verwendet.
- Furfural ist ein mögliches Rohmaterial in der Nylonsynthese.

- Durch Hydrierung von Furfural entsteht Furfurylalkohol, der zu Furan-Harzen polymerisiert werden kann. Diese Produkte sind Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Viskositäten und werden als Härter für Kunststoffe eingesetzt.
- Durch chemische Synthese wird aus Furfural Tetrahydrofuran (THF) hergestellt. THF findet in der Kunststoffherstellung als Lösungsmittel Verwendung, z.B. bei der PVC Herstellung.
- Furancarbonsäure kann durch die Cannizzaro-Reaktion aus Furfural hergestellt werden⁴.

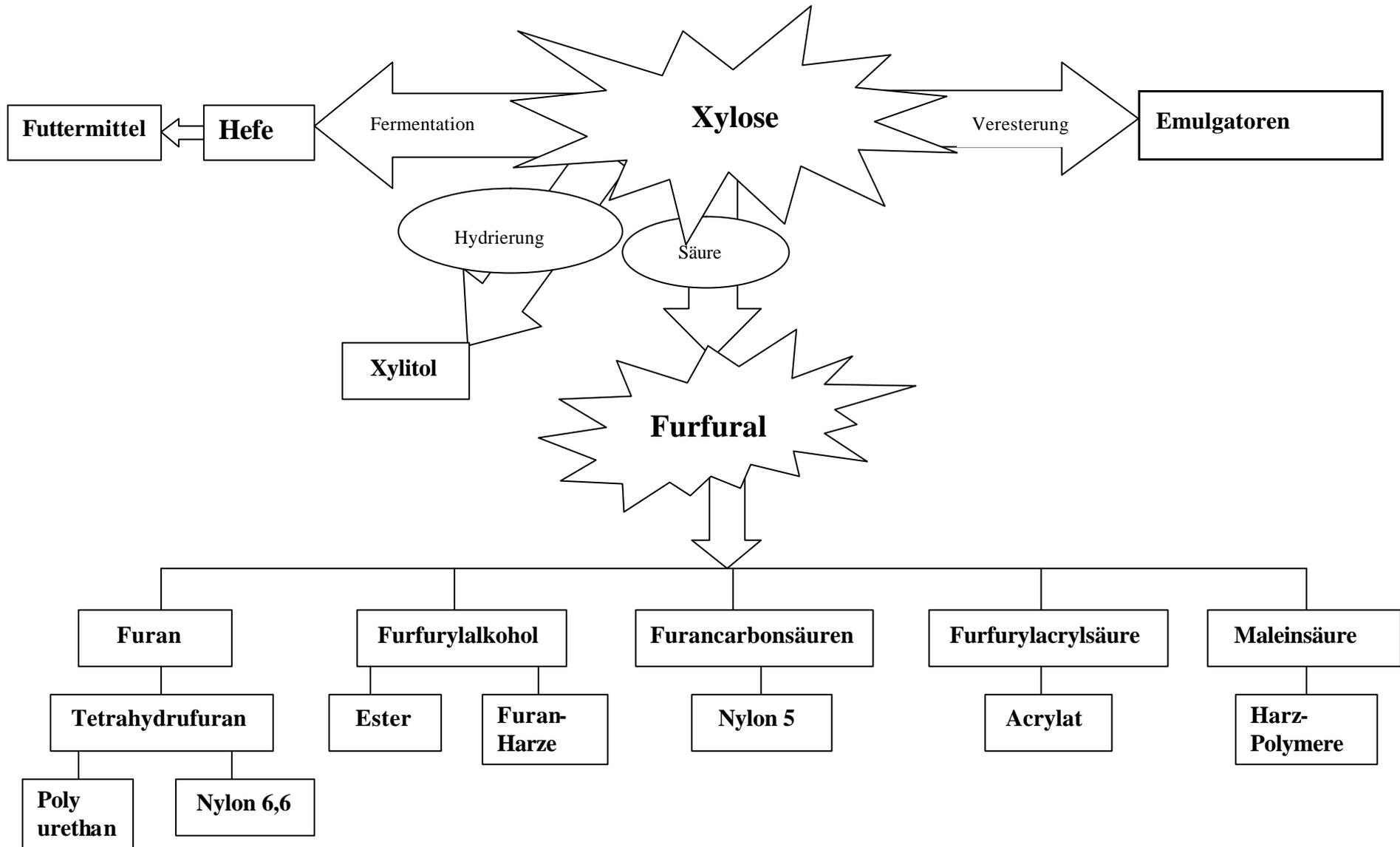


Abb. 30: Übersicht über die Möglichkeiten der Xylose (Kap.5.2.)- und Furfuralnutzung⁸

VI Zusammenfassung

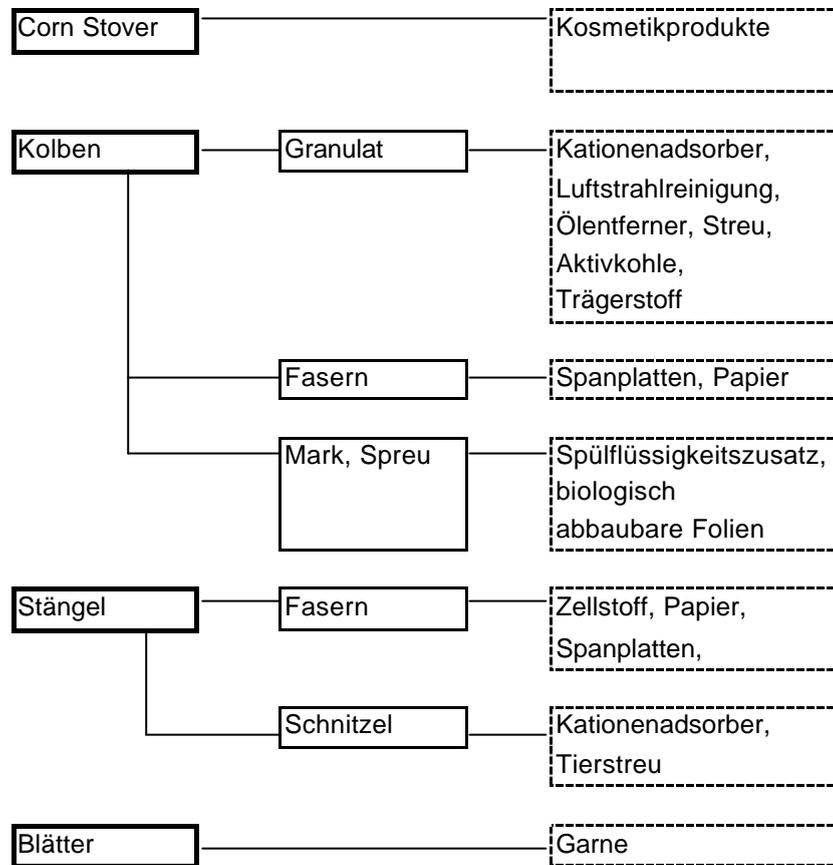


Abb. 31: Stammbaum der möglichen stofflichen Nutzung der Maispflanze

Wie diese Arbeit zeigt, beinhaltet die Maispflanze, insbesondere der Maiskolben, ein enormes Potential, welches die Möglichkeit eröffnet, die Ernterückstände des Mais künftig als billige und wirtschaftliche Rohstoffquelle im industriellen Ausmaß zu nutzen.

Als Vorteil sämtlicher Produkte, welche derzeit intensiv erforscht werden oder bereits auf dem Markt sind, können angeführt werden:

- leichte Verfügbarkeit des Rohstoffes
- leichte Weiterverarbeitung zum Endprodukt

- günstige chemische und physikalische Eigenschaften

- absolute Umweltverträglichkeit bei der Anwendung

- leichte und umweltschonende Entsorgung

In den USA existiert bereits ein funktionierender Markt für verschiedene Produkte aus der Maispflanze, insbesondere das Maiskolbengranulat scheint eine kostengünstige und technisch ausgereifte Alternative zu anderen handelsüblichen Produkten zu sein.

Im Gegensatz dazu hat sich in Europa noch kein entsprechender Markt gebildet. Der Grund dafür dürfte in der wesentlich kleiner strukturierten Landwirtschaft liegen. Ein weiterer Grund ist in der gut organisierten Holz-, Säge- und Zellstoffindustrie zu suchen, welche enorme Mengen an Rest- bzw. Nebenprodukten produziert, sodass alternative Rohstoffe kaum eine Chance haben.

Die Literatur zeigt jedoch, dass die Maispflanze eine hochwertige Rohstoffquelle darstellt, die derzeit sehr intensiv erforscht wird.

Als Ausgangsprodukt für chemische Stoffe ist sie - qualitativ jedenfalls - mit den derzeit verwendeten Rohstoffen (überwiegend aus Holz produziert) vergleichbar.

Dass die Verwendung der Ernterückstände von Mais auch eine wirtschaftlich sinnvolle Alternative zu herkömmlichen Produkten wird, scheint angesichts der zunehmend knapper werdenden Ressourcen nur eine Frage der Zeit zu sein.

VII Literatur

1. W. Franke, 1997. Nutzpflanzenkunde: nutzbare Gewächse der gemäßigten Breiten, Subtropen und Tropen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 6. Auflage
2. I. Alsing, 1995. Lexikon der Landwirtschaft, Union Agrarverlag, München, 3. Auflage
3. N.K.R. Musimba, 1981. Chemical Composition of Maize Stover, Rice Straw and Wheat Straw Treated with Sodium Hydroxide (NaOH). Workshop on Utilization of low quality roughages in Africa; 18-22 Jan.
4. J. Falbe und M. Regitz, 1995. CD-Römpp-Chemielexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 9. Auflage, Version 1.0
5. a.) E. Gruber, 1999. Einführung in die Chemie, Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe, Manuskript einer an der technischen Universität Darmstadt gehaltenen Vorlesung, WS 1999/2000

b.) E. Gruber, 1999. Chemische Technologie des Zellstoffs und Papiers, Manuskript einer an der technischen Universität Darmstadt gehaltenen Vorlesung für Studierende des Papieringenieurwesens
6. Ullmann's Enzyklopädie of Industrial Chemistry, 1997. Fifth edition on CD-Rom, Wiley-VCH, D-69451, Weinheim Germany
7. Arbeitsgemeinschaft Erneuerbare Energie
<http://www.aee.at/verz/artikel/biomas19.html>
8. D. Fengel und G. Wegener, 1989. Wood, Walter de Gruyter Verlag, Berlin
9. B.J. Donnelly, J.L. Helm and H.A. Lee, 1973. The Carbohydrate Composition of Corn Cob Hemicelluloses. Cereal Chemists, 50/5, 548-552

10. N. Azikiwe, 1994. Lignocellulose and Sugar Compositions of some Agro-Waste Materials. *Bioresource Technology*, 47/3, 283-284
11. A. Ebringerova and Z. Hromadkova, 1999. Xylans of Industrial and Biomedical Importance. *Biotechnology & Genetic Engineering Reviews*, 16, 325-346
12. J.J. Fenske, D.A. Griffin and M.H. Penner, 1998. Comparison of Aromatic Monomers in Lignocellulosic Biomass Prehydrolysates. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 20/6, 364-368
13. GREEN PRODUCTS, Iowa 50621 USA;
<http://www.greenprodukts.com>
14. A. Brown, 1992. Method for Removing Oil Spills Using a Natural, Recyclable Absorbent. WO 9,222,501
15. A. Schmalz, 1995. Binder for Absorbing Oil and Process for Manufacturing it. EP 0,681,015
16. M.H. Levy and R.S. Steinfert, 1989. Spun-Woven Absorbent Pad Containing Corn Cob Granules for Application in Removal of Cooking Oils from Vessel. U.S. 4,838,947
17. M.S. El-Geundi and H.A Ibrahim, 1992. Equilibrium Studies During the Adsorption of Acid Dyestuffs Onto Maize Cob. *Adsorption Science and Technology*, 9, 121-126
18. M.A. Khattab, M.A. Hosna, M.M. Nassar and M.S. El-Geundi, 1993. Thermal Studies of Some Dye-Adsorbent Materials. *Energy Source*, 15, 505-512

19. F.E. Okieimen and J.N. Okundaye, 1989. Removal of Cadmium and Copper Ions from Aqueous Solution with Thiolated Maize (Zea Mays) Cob Meal. *Biological Wastes*, 30, 225-230
20. J. Lehrfeld, 1996. Conversion of Agricultural Residues into Cation Exchange Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 2099-2105
21. P.C. Dickey and M. Gerling, 1999. Absorbant Animal Bedding. U.S. 5,878,696
- T.M. Kiebke, 1993. Hydrating Cat Litter and Litter Additive. U.S. 5,216,980
22. W.T. Tsai, C.Y. Chang und S.L. Lee, 1998. Low Cost Adsorbent from Agricultural Waste Corn Cob by Zinc Chloride Activation. *Bioresource Technology*, 64, 211-217
- W.T. Tsai, C.Y. Chang und S.L. Lee, 1997. Preparation and Charakterisation of Activated Carbons from Corn Cob. *Carbon*, 35/8, 1198-1200
23. P. Aggarwal and D. Dollimore, 1997. The Production of Active-Carbon from Corn Cobs by Chemical Activation. *Journal of Thermal Analysis*, 50/4, 525-531
24. S.C. Tsai, J. Estes, H.I. Nour, A.A.N. Mohamed, R. Daqqaq, A. Rodrigues and J. Clopton, 1993. Aerial Spray Cleaning of High Voltage Insulators. *Powder Technology*, 74, 13-21
25. T. Franssen, R.C. Leonard and C. Franssen, 1999. Concrete Surface Cleaning Composition and Methode. U.S. 5,990,067
26. B. Boyse, 1998. Well Fluid Additive. WO 9,823,704
- B. Boyse, 1994. Lost Circulation Material with Corn Cob Outers. U.S. 5,332,724

27. R. Levy, M.A. Nichels and W.R. Opp, 1996. Targeted Delivery of Pesticides from Matricap™ Compositions. ASTM Special Technical Publication, 1328, 63-93
28. M. Arroyo, J.M. Moreno and J.V. Sinisterra, 1993. Immobilization Stabilization on Different Hydroxylic Supports of Lipase from *Candida Rugosa*. Journal of Molecular Catalysis, 83/1-2, 261-271

J.M. Sanches-Montero and J.V. Sinisterra, 1993. Immobilization of Nucleases on Corn Cob. Journal of Molecular Catalysis, 84, 391-398
29. E.S. Bridgehouse and W.M. Hawthorne, 1982. Twine Formed of Corn Husks and Leaves. U.S. 4,359,859
30. Agricultural Residues
<http://www.rethinkpaper.org/content/agres.cfm>
31. P. Lavoie, D. Mondor, I. Gagne, J. Paradis, M. Pelletier and D. Thibautot, 1999. Process for Simultaneous Mechanical and Chemical Defibration of Corn Stalk and Straw Materials. U.S. 5,944,953
32. P. Chow, 1975. Reconstituted Board Products from Plant-Fiber Residues. U.S. 3,927,235
33. A. Sampathrajan, N.C. Vijayaraghavan and K.R. Swaminathan, 1992. Mechanical and Thermal Properties of Particle Boards Made from Farm Residues. Biosource Technology, 40, 249-251
34. J.P. Jeanlaurent, 1984. Fireproof Insulating Material, Method for Its Production and Products Made by the Method. EP 0,102,903

35. A. Gaset, J.P. Jamet, C. Manolas, A. Quiabi, L. Rigal and G. Vilarem, 1994. Production Process of Soft, Solid, Biodegradable Films and Products Obtained. EP 0,612,789
36. T. Keri and K. Janosne, 1990. Skin Regenerating and Hydrating Cosmetic Compositions and Process for The Preparation of The Active Ingredient. U.S. 4,950,481
37. L. Bingyou, Y. Jingsong and W. Rusong, 1998. Integrated Ecological Engineering of Corn Utilization in Zhaodong County. Ecological Engineering, 11, 139-146
38. EducETH - Chemie -Holzverzuckerung. ETC-Zürich
<http://educeth.ethz.ch/chemie/diverses/spf/holzverzuck/>
39. M. Uhari, T. Kontiokari, M. Koskela and M. Niemelä, 1996. Xylitol Chewing Gum in Prevention of Acute Otitis Media. British Medical Journal, 313, 1180-1183
40. L. Viikari, M. Tenkanen and K. Poutanen, 1999. Hemicellulases, Encyclopedia of Bioprocess Technology, Wiley Biotechnology Encyclopedias, 3, 1383-1400
41. M. Alam, I. Gomes, G. Mohiuddin and M. Mozammel-Hoq, 1994. Production and Characterization of Thermostable Xylanases by Thermomyces Lanuginosus and Thermoascus Aurantiacus Grown on Lignocelluloses. Enzyme Microbial Technology, 16, 298-302
42. D. Haltrich, B. Nidetzky, K. Kulbe, W. Steiner and S. Zupancic, 1996. Production of Fungal Xylanases. Bioresource Technology, 58, 137-161
43. G. Oguntimein, D. Vlach and M. Moo-Young, 1992. Production of Cellulolytic Enzymes by Neurospora Sitophila Grown on Cellulosic Materials. Bioresource Technology, 39, 277-283

44. J.S. Tolan and B. Foody, 1999. Cellulase from Submerged Fermentation. *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*, 65, 42-67
45. P. Cen and L. Xia, 1999. Produktion of Cellulase by Solid-State Fermentation. *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*, 65, 70-91
46. F. Xu, 1999. Laccase, *Encyclopedia of Bioprocess Technology*. Wiley Biotechnology Encyclopedias, 3, 1545-1551
47. J.H. Litchfield, 1996, Microbiological Production of Lactic Acid. *Advances in Applied Microbiology*, 42, 45-95
48. H.J. Rehm. Lactic Acid. *Biotechnology*, 2nd Edition, VCH, Volume 6 (Products of Primary Metabolism), Kapitel 8.4.4. Product Quality and Applications, Production Figures, 303
49. P. Chahal, Lactic Acid. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, D-Weinheim. Vol. A15
50. Chapman & Hall, *Dictionary of Natural Products*. Vol 1 (A-C) 772-773
51. R.J. Magee, N. Kosaric, 1987. The Microbial Production of 2,3-Butandiol. *Advances in Applied Microbiology*, 32, 89-161
52. I.S. Maddox, Microbial Production of 2,3-Butandiol. *Biotechnology*, 2nd Edition, VCH, Volume 6 (Products of Primary Metabolism), Kapitel 7.6. Uses, 288