



G. Franz (Hrsg.)

# Polysaccharide

Unter Mitarbeit von

W. Blaschek, W. Burchard, G. Franz, H. Koch, H. Koehler

E. Nürnberg, H. Röper, H. Wagner

Mit 9 Tabellen und 84 Abbildungen

Springer-Verlag

Berlin Heidelberg New York

London Paris Tokyo

Hong Kong Barcelona

Budapest

Professor Dr. Gerhard Franz  
Pharmazeutische Biologie  
Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31  
8400 Regensburg

ISBN-13:978-3-540-54002-1 e-ISBN-13:978-3-642-76613-8  
DOI: 10.1007/978-3-642-76613-8

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

**Polysaccharide:** mit 42 Tabellen / Gerhard Franz (Hrsg.). Unter Mitarb. von W. Blaschek. ... - Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo; Hong Kong; Barcelona; Budapest: Springer, 1991

ISBN-13:978-3-540-54002-1

NE: Franz, Gerhard [Hrsg.]; Blaschek, Wolfgang

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweiligen Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1991

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Produkthaftung: Für Angaben über Dosierungsanweisungen und Applikationsformen kann vom Verlag keine Gewähr übernommen werden. Derartige Angaben müssen vom jeweiligen Anwender im Einzelfall anhand anderer Literaturstellen auf ihre Richtigkeit überprüft werden.

Satz: Reproduktionsfertige Vorlage vom Autor  
13/3145-543210 – Gedruckt auf säurefreiem Papier

## Vorwort

Die Kohlenhydratforschung kann in Deutschland auf eine große Tradition zurückblicken. Namen wie Emil Fischer im Bereich der präparativen Kohlenhydratchemie, die Halbacetalformulierung der Zucker von Tollens, schließlich die Arbeiten zum Grundlagenverständnis der Polymerchemie von Staudiger, waren wichtige Meilensteine in der Entwicklung. In den dreißiger Jahren nahm die Kohlenhydratchemie einen weiteren Aufschwung durch die Arbeiten von Helferich und Freudenberg.

Als Cellulose und Stärke fast die einzigen Quellen für Polymere waren, wurde an den deutschen Hochschulen relativ breit auf dem Grundlagengebiet der Polysaccharide geforscht. Zu Zeiten von Hermann Staudiger war Freiburg das Mekka der Polysaccharidchemiker. Mit dem Aufkommen der Petrochemie wandte sich die Polymerforschung an vielen wissenschaftlichen Instituten überwiegend den Polymeren auf dieser neuen Basis zu. Als Folge verwaiste während mehrerer Jahre die Polysaccharidchemie an den deutschen Hochschulen, aus industrieller Sicht sicher zu Unrecht. Mit der Möglichkeit, Zucker, Stärke, Cellulose und weitere Biopolymere zumindest annähernd zu Weltmarktpreisen zu beziehen, hat sich der chemischen Industrie die Möglichkeit eröffnet, diese wichtigen nachwachsenden Rohstoffe stärker als in der Vergangenheit zu nutzen, um sich auf lange Sicht von petrochemischen Produkten zu lösen. Auch durch die Entwicklung der Biotechnologie in den vergangenen Jahren hat sich gezeigt, daß vom Energieeinsatz eine Reihe derartiger Biopolymere wirtschaftlich günstiger erhalten werden können, als durch klassische chemi-

sche Produktion unter hohen Druck- und Temperaturverhältnissen. Es ist also nicht erstaunlich, daß in jüngster Zeit die pflanzliche Biomasse zunehmendes Interesse als regenerierbare Rohstoffquelle gefunden hat. Jährlich werden auf der Erde etwa  $2 \times 10^{11}$  t pflanzlicher Rohstoffe mit Hilfe der Photosynthese aus extraterrestrischer Energie,  $\text{CO}_2$  und Wasser gebildet. Zur Zeit werden aus diesem großen Reservoir nur 1-2% zur Nahrungs- und Futtermittelproduktion und etwa die gleiche Menge zu technologischen Zwecken (Papier- und Fasergewinnung) weiterverwendet.

Der größte Teil des Pflanzenmaterials bleibt wegen Ernte- und Transportkosten weitgehend wirtschaftlich ungenutzt. Auch fallen bei der Verarbeitung pflanzlicher Biomasse große Mengen als Abfälle und Rückstände an, die bei einer sinnvollen, heute machbaren Technologie durchaus zu definierten Biopolymeren weiterverarbeitet werden könnten. In Deutschland existiert ein Strohüberschuß von einigen Millionen Tonnen pro Jahr. Weltweit werden deshalb Untersuchungen durchgeführt, die zum Ziel haben, pflanzliche Biomasse - insbesondere die billigen lignocellulosehaltigen Rückstände - zur Herstellung von definierten, brauchbaren Polysacchariden zu nutzen.

Jeder, der sich mit der optimierten Nutzung von Polysacchariden befaßt, stößt auf die überraschende Erkenntnis, daß wir eigentlich relativ wenig über die makromolekularen Eigenschaften dieser Polymere und ihre Funktion im biologischen System wissen. Vermutlich hängt dieser Wissensmangel damit zusammen, daß Polysaccharide zwar den Biopolymeren zuzuordnen sind, daß aber im Bereich der klassischen Biochemie unter dem Begriff 'Polymere' im Regelfall Makromoleküle wie Proteine oder Nucleinsäure verstanden werden. Es wäre also wünschenswert, daß neue Aktivitäten dieser Forschungsrichtung zusammen mit der Polymerforschung und der organischen Chemie zu erwarten sind.

Besonders in anwendungsorientierten Gebieten sollte verstärkt koordinierte Grundlagenforschung betrieben werden, um in Zukunft Deutschland wieder zu einem international anerkannten Pfeiler der Polysaccharidforschung werden zu lassen.

Das vorliegende Buch soll den aktuellen Stand des Wissens einer Reihe von Teilaspekten aus dem breiten Gebiet der Polysaccharidforschung mit Grundlagen und praxisorientierten Beiträgen dokumentieren. Das Werk soll als Einführung dienen, sich vermehrt mit diesem interessanten Gebiet der Kohlenhydratforschung zu beschäftigen; es soll sowohl für Studierende der verschiedensten Fachrichtungen als auch für den in der Praxis tätigen Wissenschaftler Anregungen bringen, auf deren Vertiefung in den Literaturbeispielen hingewiesen wird.

Der Herausgeber dieses Werkes ist allen beteiligten Autoren für ihre rasche und kooperative Mitwirkung dankbar, ohne die es nicht möglich gewesen wäre, dieses Buch innerhalb der kurz vorgegebenen Zeit zu verfassen.

Regensburg, Mai 1991

Gerhard Franz

# Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	V
--------------	---

## 1. Kapitel: Polysaccharide: Eine Einführung

G. Franz

1.1	Bildung und Lokalisierung von Polysacchariden in biologischen Systemen ....	1
1.2	Chemischer Aufbau der Polysaccharide .....	3
1.3	Stabilität von Polysacchariden .....	5
1.4	Reservepolysaccharide.....	5
1.5	Polysaccharide der pflanzlichen Zellwand .....	9
1.6	Weitere industriell wichtige Polysaccharide.....	13
	Literatur.....	15

## 2. Kapitel: Isolierung und Analytik

von Polysacchariden

W. Blaschek

1	Isolierung von Polysacchariden .....	17
1.1	Extraktion.....	17
1.2	Aufbewahrung von Polysacchariden .....	22
1.3	Auftrennung von Polysaccharid-Gemischen .....	22
2	Charakterisierung von Polysacchariden .....	25
2.1	Bestimmung des Molekulargewichts.....	25
2.2	Allgemeine Nachweisreaktionen.....	25
2.3	Hydrolyse von Polysacchariden .....	26
2.4	Trennung von Mono- und Oligosacchariden .....	29
2.5	Methylierungsanalyse .....	33

2.6	Perjodat-Abbau.....	40
2.7	NMR-Spektroskopie .....	41
3	Schluß .....	42
4	Literatur.....	42

### **3. Kapitel: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Polysacchariden** W. Burchard

1	Einleitung .....	49
2	Bestimmung der molaren Masse und Molmassenverteilung .....	51
2.1	Relativmethoden.....	51
2.2	Absolutmethoden der molaren Masse .....	54
2.3	Kopplung mit einem Lichtstreuungsdetektor	56
3	Molekülgestalt .....	58
3.1	Der Trägheitsradius .....	58
3.2	Hydrodynamischer Radius .....	60
3.3	Viskosität.....	62
3.4	Verallgemeinerte Eichbeziehung .....	62
3.5	Der thermodynamisch wirksame Radius .....	63
4	Molekülgestalt .....	63
4.1	$M_w$ -Abhängigkeit.....	63
4.2	Der Formfaktor der Streuintensität.....	69
5	Thermodynamische Wechselwirkung .....	72
5.1	Flexible Ketten .....	73
5.2	Harte Kugeln .....	74
5.3	Steife stäbchenähnliche Ketten .....	75
5.4	Schlußfolgerungen.....	76
5.5	Assoziation .....	76
6	Ausblick .....	76
7	Literatur.....	80

### **4. Kapitel: Einsatz von Polysacchariden in der Pharmazeutischen Technologie** E. Nürnberg

1	Allgemeine Vorbemerkungen .....	83
2	Systematik .....	85



3	Galenisch relevante Eigenschaften von Polysacchariden.....	88
3.1	Stärkeprodukte.....	88
3.2	Cellulose und Celluloseabkömmlinge.....	96
3.3	Chitosane.....	100
3.4	Guar Produkte.....	101
3.5	Xanthan.....	108
	Literatur.....	115

## **5. Kapitel: Polysaccharide mit spezifischem Einfluß auf das Immunsystem**

H. Wagner

1	Einleitung.....	117
2	Spezifische Beeinflussung des Immunsystems.....	117
2.1	Antigene Strukturen - Immunspezifität.....	117
2.2	Immuerkennung und Antikörper-Bildung	120
2.3	Antigen-Antikörper-Bindung - Bindungsmechanismus.....	121
2.4	"Antigene Polysaccharidstrukturen" bei Pflanzen.....	123
2.5	Künstliche Impfstoffe aus antigenen Zuckerstrukturen.....	123
3	Unspezifische Beeinflussung des Immunsystems.....	124
3.1	Antikörper-Kreuzreaktion mit Polysacchariden verschiedener Herkunft - Reaktion mit dem unspezifischen Immunsystem - Immunstimulierung.....	124
3.2	Pilzglucane mit antitumoraler Wirkung - Wirkmechanismus - Anwendung.....	126
3.3	Polysaccharide aus höheren Pflanzen mit immunstimulierender Breitspektrum-Wirkung - Wirkmechanismus.....	130
4	Immunstimulierend wirkende Polysaccharide aus Zellkulturen.....	133
5	Zukunftsaspekte immunologisch aktiver Polysaccharide.....	135
	Literatur.....	136

## 6. Kapitel: Polysaccharide in der Lebensmitteltechnologie

H. Koehler

1	Einleitung .....	139
2	Polysaccharide als Dickungs- und Geliermittel.....	139
2.1	Nach LMBG zugelassene Dickungsmittel..	140
2.2	Industrielle Gewinnung der Hydrokolloide	140
2.3	Herkunft, Zusammensetzung und Eigenschaften lebensmitteltechnisch eingesetzter Hydrokolloide .....	141
2.4	Interessante neue Hydrokolloide .....	154
3	Ballaststoffe als Zusatzstoffe der Zukunft..	155
4	Cyclodextrine als technologische Hilfsstoffe der Zukunft.....	156
5	Resumee .....	157
	Literatur.....	158

## 7. Kapitel: Cellulose

W. Blaschek

1	Struktur der Cellulose .....	159
2	Cellulose-Gewinnung und technische Nutzung.....	163
3	Cellulose-Lösungen .....	166
4	Cellulose-Derivate .....	167
4.A	Cellulose-Ester .....	167
4.B	Cellulose-Ether .....	170
5	Ausblick .....	174
6	Literatur.....	175

## 8. Kapitel: Stärke

H.Koch und H. Röper

8.1	Vorkommen.....	177
8.2	Industrielle Herstellung.....	178
8.3	Struktur und Zusammensetzung.....	179
8.4	Eigenschaften .....	190

8.5	Anwendung .....	194
8.6	Stärkemodifizierung .....	195
8.7	Literatur.....	197
<b>Sachverzeichnis .....</b>		<b>199</b>

# Mitarbeiterverzeichnis

Priv.-Doz. Dr. W. Blaschek  
Pharmazeutische Biologie  
Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Professor Dr. W. Burchard  
Institut für Makromolekulare Chemie  
Universität Freiburg  
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

Professor Dr. G. Franz  
Pharmazeutische Biologie  
Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Dr. H. Koch  
CERESTAR Research Development  
Havenstraat 84, B-1800 Vilvoorde

Dr. H. Koehler  
Pharmazeutische Biologie  
Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Professor Dr. E. Nürnberg  
Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie  
Friedrich-Alexander-Universität  
Cauerstraße 4, D-8520 Erlangen

Priv.-Doz. Dr. H. Röper  
CERESTAR Research Development  
Havenstraat 84, B-1800 Vilvoorde

Professor Dr. Dr. H. Wagner  
Institut für Pharmazeutische Biologie  
Karlstraße 29, D-8000 München 2