# Polysaccharide

Eigenschaften und Nutzung

Eine Einführung

Herausgegeben von W. Burchard



Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York Tokyo

# Polysaccharide

### Eigenschaften und Nutzung Eine Einführung

Herausgegeben von W. Burchard

Mit Beiträgen von K. Balser W. Burchard D. Fengel G. Franz K. Jann J. Klein G. Lieser H.-U. ter Meer B. Pfannemüller H. Sahm H. Scherz M. Schmidt G. Wegener P. Zugenmaier

Mit 208 Abbildungen

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1985 Professor Dr. Walther Burchard Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg Hermann-Staudinger-Haus Stefan-Meier-Straße 31 7800 Freiburg i. Br.

ISBN 3-540-13931-1 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo ISBN 0-387-13931-1 Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin Tokyo

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek.

Polysaccharide: Eigenschaften u. Nutzung; e. Einf./hrsg. von W. Burchard.

Mit Beitr. von K. Balser... - Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer, 1985.

ISBN 3-540-13931-1 (Berlin...)

ISBN 0-387-13931-1 (New York...)

NE: Burchard, Walther [Hrsg.]; Balser, Klaus [Mitverf.]

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Die Vergütungsansprüche des § 54, Abs. 2 UrhG werden durch die "Verwertungsgesellschaft Wort", München, wahrgenommen.

© by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1985 Printed in Germany

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.

Druck- und Bindearbeiten: Offsetdruckerei Julius Beltz KG, Hemsbach 2154/3140-543210

#### Vorwort

Polysaccharide bilden neben Proteinen und Nukleinsäuren die dritte große Gruppe von Makromolekülen in der Natur. Der ständig, meist über Photosynthese anfallende Vorrat dieser Produkte ist unermeßlich und wird zur Zeit nur selektiv genutzt. Ein typisches Beispiel ist hier die Cellulose, welche die bisher einzige wirtschaftlich bedeutsame Komponente im Holz ist. Die bisherigen Verfahren der Zellstoffgewinnung sind allein auf die Isolierung der Cellulose optimiert, und die dabei weiter anfallenden Stoffe werden im günstigsten Fall zur Deckung des eigenen Energiebedarfs verbrannt, in vielen Fällen jedoch einfach verworfen. Folge dieser selektiven Nutzung ist eine Verschwendung ungeheurer Mengen hochwertiger Naturprodukte. Eine stärkere Nutzung der Polysaccharide, außer von Cellulose, Stärke, Pektinen und einigen Algenpolysacchariden, gilt zur Zeit noch als unwirtschaftlich.

Die Versorgungskrisen in der Erdölförderung und die absehbare Erschöpfung dieser Quellen haben eine gewisse Sinnesänderung bewirkt und haben zumindest die Aufmerksamkeit, wenn auch noch nicht die Aktivität, auf diese "waste products" gelenkt. Fragen der Energiegewinnung, aber auch der Herstellung von geeigneten Verdickungsmitteln, von Pharmazeutika und Kosmetika sowie von neuartigen Polymeren und industriell verwendbaren Membranen werden zunehmend stärker durchdacht und bearbeitet.

Jeder, der sich mit der besseren Nutzung der Polysaccharide befassen möchte, stößt jedoch sofort auf die überraschende Erkenntnis, daß wir eigentlich sehr wenig über die makromolekularen Eigenschaften und ihre Funktionen im biologischen Bereich wissen. Vermutlich hängt dieser Mangel an Wissen damit zusammen, daß die Polysaccharide zwar eindeutig den Biopolymeren zuzuordnen sind, von den Biochemikern aber vielfach als nicht so bedeutsam angesehen werden, denn die Biochemie beschäftigt sich im Augenblick noch vornehmlich mit der Replikation der Erbinformation, der Weitergabe dieser Information an geeignete Produktionsstätten im Organismus und mit der Regulierung des Stoffwechsels. In allen diesen Beispielen ist eine exakt vorgegebene Sequenzfolge der Monomerbausteine erforderlich, die meist gleichzeitig eine genau definierte räumliche Gestalt des Makromoleküls bewirkt. Erst durch diese wird die hochspezifische enzymatische Katalyse des Stoffwechsels möglich.

Nur sehr wenige, einfach gebaute Polysaccharide bilden eine definierte Überstruktur. Sie besitzen häufig keine völlig regelmäßige Primärstruktur, sondern die Regelmäßigkeit wird immer wieder durch andersartige Zwischeneinheiten in komplizierter Weise unterbrochen. Es entsteht eine, häufig durch unübersichtliche Verzweigung verstärkt, ständig fluktuierende Gestalt, die sich nur noch statistisch erfassen läßt. Aus der Sicht der Biochemie ist die Untersuchung derartiger Konformationen ein bevorzugtes Forschungsgebiet der Polymerwissenschaft. Diese aber beschäftigte sich bislang vor allem mit synthetischen Stoffen in nichtwäßrigen Systemen.

Der vorliegende kleine Band ist als ein erster Schritt zur Füllung dieser Kenntnislücke gedacht. Die Beiträge sind sehr kurz gehalten und sind als eine Einführung zu verstehen, die einen Überblick vermitteln soll. Nach einer allgemeinen Übersicht über das Vorkommen in der Natur werden einige der wichtigsten Polysaccharide gesondert behandelt. Es folgen Ausführungen über Nutzung in Pharmazie und Lebensmittelchemie sowie über die Bedeutung von Polysacchariden in der Immunbiologie. In diesem zuletzt genannten Gebiet spielt die genaue Bestimmung der Zukkersequenz im Makromolekül eine entscheidende Rolle, und so wird der Methodik dieser hochkomplizierten Sequenzanalyse ein eigenes Kapitel eingeräumt. Wegen der großen Bedeutung der räumlichen Struktur für die molekularen Eigenschaften werden in weiteren Kapiteln Konformationsbestimmungsmethoden in verdünnter Lösung, unter gelbildenden Bedingungen und im kristallinen Zustand kurz abgehandelt. Schließlich werden Beispiele zur Synthese neuerer Polymerer und die Verwendung von Polysaccharidgelen als Träger für aktive Zellsysteme besprochen, sowie die drängende Frage einer besseren Nutzung der anderen Holzkomponenten behandelt.

Insgesamt ist dadurch eine Zusammenstellung entstanden, die sich nicht auf die chemische Zusammensetzung und das Vorkommen von Polysacchariden beschränkt, sondern viele Aspekte der physikalischen Chemie und der biologischen Funktion umfaßt, die für eine Abschätzung der Nutzungsmöglichkeiten von großer Bedeutung sind.

Freiburg, Sommer 1984

Walther Burchard

#### Autorenverzeichnis

Dr.-Ing. K. Balser Wolff Walsrode AG Postfach 3030 Walsrode

Professor Dr. W. Burchard Institut für Makromol. Chemie der Universität Stefan-Meier-Str. 31 7800 Freiburg i.Br.

Professor Dr. D. Fengel Institut für Holzforschung Universität München Winzerer Str. 45 8000 München

Professor Dr. G. Franz Lehrstuhl für pharm. Biologie der Universität Universitätsstr. 31 Postfach 397 8400 Regensburg

Professor Dr. K. Jann Max-Planck-Institut für Immunbiologie Stübeweg 51 7800 Freiburg i.Br.

Professor Dr. J. Klein Institut für chem. Technologie der Universität Hans-Sommer-Str. 10 3300 Braunschweig

Dr. G. Lieser Max-Planck-Institut für Polymerforschung Jakob-Welder-Weg 11 6500 Mainz H.-U. ter Meer Unilever Research Colworth Laboratory Sharnbrook Bedfordshire MK44 1LQ

Dr. Beate Pfannemüller Institut für Makromol. Chemie der Universität Stefan-Meier-Str. 31 7800 Freiburg i.Br.

Professor Dr. H. Sahm Kernforschungsanlage Jülich Institut für Biotechnologie Postfach 1913 5170 Jülich

Dr. H. Scherz Institut für Lebensmittelchemie Technische Universität 8000 München

Dr. M. Schmidt
Max-Planck-Institut
für Polymerforschung
Jakob-Welder-Weg 11
6500 Mainz

Dr. G. Wegener Institut für Holzforschung Universität München Winzerer Str. 45 8000 München

Professor Dr. P. Zugenmaier Institut für Physikalische Chemie Technische Universität Clausthal Adolf-Römer-Str. 2a 3392 Clausthal-Zellerfeld

#### Inhaltsverzeichnis

Struktur und biologische Funktion von Polysacchariden	
(G. Franz)	1
Cellulose (D. Fengel)	15
Stärke (Beate Pfannemüller)	25
Polyosen und Lignin-Polysaccharid-Komplexe aus Holz (D. Fengel und G. Wegener)	43
Mikrobieller Abbau von Cellulose und Xylan (H. Sahm)	54
Enzymatischer Abbau von Stärke (Beate Pfannemüller und W. Burchard)	65
Derivate der Cellulose (K. Balser)	84
Bakterienpolysaccharide (K. Jann)	111
Polysaccharide in der Pharmazie (G. Franz)	126
Verwendung der Polysaccharide in der Lebensmittelverarbeitung (H. Scherz)	142
Moleküleigenschaften in verdünnten Lösungen (M. Schmidt und W. Burchard)	154
Thermoreversible Gelierung: Garrageenan, Agarose, Alginate, Pektin (HU. ter Meer)	.171
Mesophasen und Phasentrennung (W. Burchard)	187
Chemische Strukturaufklärung bakterieller Polysaccharide	199
(K. Jann)	199
Polysaccharide als Trägermaterial für chemische und biochemische Reaktionen. Trennmaterialien für Säulenchromatographie (J. Klein)	221
Kompatibilität (W. Burchard)	232
Optische Transformation zur Veranschaulichung einiger Methoden der Röntgen- und Elektronenbeugung an Polymeren (G. Lieser)	246
Konformations- und Packungsanalyse von Polysacchariden	
(P. Zugenmaier)	260
Neue Polymere aus Polysacchariden (Beate Pfannemüller)	280
Nutzungsmöglichkeiten für die Holzkomponenten Polysaccharide und Lignin (G. Wegener)	293
Sachverzeichnis	303

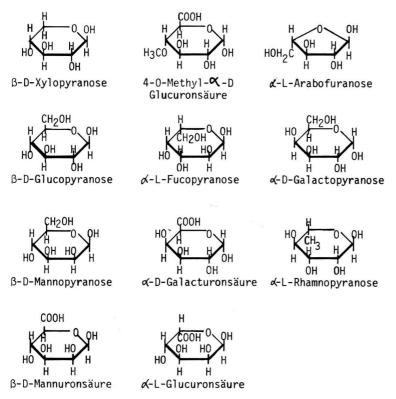
#### Struktur und biologische Funktion von Polysacchariden

#### G. Franz

#### EINFÜHRUNG

Funktion und Bildung pflanzlicher Polysaccharide

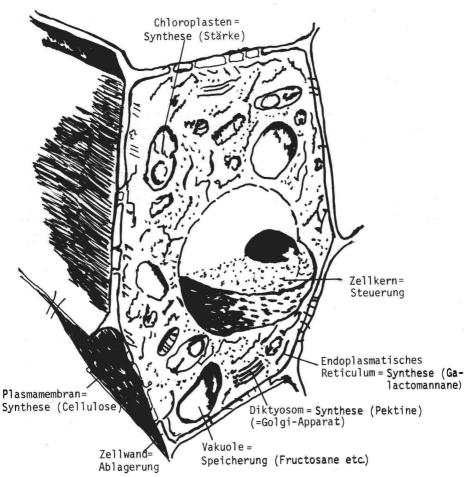
Wie keine andere Substanzklasse zeichnen sich Polysaccharide dadurch aus, daß die große Zahl dieser Verbindungen aus nur relativ wenigen Strukturelementen aufgebaut ist. Der großen heute bekannten Vielfalt von Polysacchariden im Bereich der Pflanzen liegt ein breites Spektrum von Hexosen, Pentosen und Uronsäuren zugrunde, die durch unterschiedliche Ausbildung der glycosidischen Verknüpfungen mit den verschiedenen Kohlenstoffatomen der einzelnen Zuckerbausteine eine fast unübersehbare Anzahl von verschiedenartigsten Polysacchariden ergeben.



HAUFIG AUFTRETENDE ZUCKERBAUSTEINE VON POLYSACCHARIDEN

In biologischen Systemen sind Polysaccharide eine weitverbreitete Stoffklasse mit vielfältigen Aufgaben. Während bei Pflanzen und Mikroorganismen derartige Makromoleküle Funktionen als Gerüst- und Speichersubstanzen besitzen, sind es für tierische Organismen in erster Linie energieliefernde Substrate.

Im Bereich der Zelle sind Polysaccharide sowohl in verschiedenen intrazellulären Kompartimenten als auch extrazellulär im Bereich der Zellwand lokalisiert.



DIE ZELLE ALS ORT DER BIOGENESE UND ABLAGERUNG VON POLYSACCHARIDEN

Bildungsort ist im allgemeinen das Cytoplasma, Ablagerung und Speicherung findet räumlich getrennt vom Biosynthesegeschehen statt. Im Intrazellulären Bereich sind es die Plastiden, die sich durch Stärkespeicherung auszeichnen und die Vakuolen, in denen eine Reihe von nicht-stärkeartigen Reservepolysacchariden abgelagert werden können.

In vielen Fällen sind die im zellulären Bereich abgelagerten Reservepolysaccharide auch für Zwecke der Wasserbindung geeignet, da sie aufgrund ihres hohen Quellungsvermögens beträchtliche Mengen von Wasser aufnehmen und die pflanzlichen Zellen bzw. Organe weitgehend vor Austrocknung schützen können.

Aus dem großen Spektrum der in der Natur häufig anzutreffenden Polysaccharide findet nur eine begrenzte Anzahl aufgrund bestimmter chemisch/physikalischer Eigenschaften industrielle Anwendung, über die in den folgenden Kapiteln noch Näheres berichtet werden wird.

#### INTRAZELLULÄRE POLYSACCHARIDE

#### Reservepolysaccharide

Polysaccharide sind charakterisiert durch das makromolekulare Konstruktionsprinzip, das auch für andere Biopolymere von Bedeutung ist. Kohlenhydratpolymere besitzen die Eigenschaft einer relativ schlechten Löslichkeit als Voraussetzung, um Reservepolysaccharide ökonomisch und ohne Störung des osmotischen Gleichgewichts der Zelle aufzubauen. Reservepolysaccharide werden in den entsprechenden pflanzlichen Organen wie Samen, Früchten und Wurzeln entweder intrazellulär (Stärke, Fructosane) oder auch als Zellwandauflagerungen abgelagert (Mannane, Xyloglucane, Galactomannane). In Zeitpunkten des Energiebedarfs können diese Kohlenhydratpolymeren durch Hydrolasen und Glycosidasen abgebaut und metabolisiert werden. Obwohl Reservepolysaccharide Produkte des Primärstoffwechsels darstellen, d.h. eines Stoffwechselbereichs, der allen Pflanzenzellen von der genetischen Information her gemeinsam ist, wird die Funktion der Stoffspeicherung meist nur von bestimmten Zellen, Geweben und Organen übernommen. In diesen können die Reservestoffe in so großen Mengen angereichert werden, daß sie fast die gesamte Zelle ausfüllen.

#### Stärke

Stärke stellt das am weitesten verbreitete Reservepolysaccharid der höheren Pflanzen dar. Die Bildung und Ablagerung erfolgt in Form von Stärkekörnern mit artspezifischen Formen, Größen und Schichtungen, so daß anhand dieser Merkmale die Herkunft einer Stärke feststellbar ist. Stärke liegt als Aggregat von zwei Molekültypen, Amylose und Amylopektin vor, die in den einzelnen Stärkearten variierende Anteile aufzeigen können.

AUSSCHNITT AUS EINEM AMYLOSEMOLEKÜL

(Amylose 10-30%, Amylopektin 70-90%). Im Molekül der Amylose sind etwa 200 bis 1000 Glucoseeinheiten durch  $\alpha\text{--}1.4\text{--glucosidische}$  Verbindungen miteinander verknüpft, wobei jedes Makromolekül ein reduzierendes und ein nicht-reduzierendes Ende aufweist (MG 10 $^4$  bis 10 $^5$ ). Das Molekül liegt als Helix vor.

AUSSCHNITTE AUS EINEM AMYLOPEKTINMOLEKÜL

Amylopektin besteht aus 2000 bis 20 000 Glucoseeinheiten (MG  $10^4$  bis  $10^6),$  die sowohl  $\alpha\text{--}1.4\text{--glucosidisch}$  wie auch  $\alpha\text{--}1.6\text{--glucosidisch}$  verknüpft sind. Es entsteht dadurch ein hochverzweigtes Molekül, bei dem die einzelnen Kettenbereiche ebenfalls helikoidale Struktur aufweisen können. Durch enzymatischen Abbau, durch Erhitzen oder Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren erhält man verschieden große Spaltstücke, die als Dextrine bezeichnet werden und zum Teil wegen ihrer leichten Löslichkeit in der Technik Einsatz finden.

#### Mannane

Zu dieser Gruppe von Polysacchariden werden Verbindungen gezählt, die mindestens 85% Mannose-Bausteine im Molekül enthalten.

AUSSCHNITT AUS EINEM GALACTOMANNAN

Reine Mannane sind selten, sie kommen als sogenanntes 'vegetabilisches Elfenbein' in den Steinnüssen vor und zeichnen sich durch außerordentliche Härte und Stabilität gegenüber Lösungsmitteln aus. In den meisten Fällen sind weitere Hexosen wie D-Glucose und D-Galactose am Aufbau der Mannane beteiligt. Gemeinsamkeit aller Mannan-Strukturen ist die ß-1.4-Bindung der Mannose-Hauptketten, die bei den Galactomannanen durch  $\alpha$ -1.6-Galactose-Seitenketten ergänzt sind.

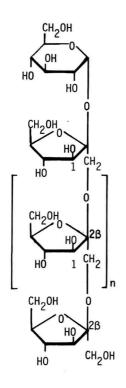
#### AUSSCHNITT AUS EINEM GLUCOMANNAN

Im Falle der Glucomannane sind sowohl die D-Glucose- wie auch D-Mannose-Bausteine unverzweigt in der Hauptkette  $\beta$ -1.4-glycosidisch verknüpft. Von technischer Bedeutung sind insbesondere Galactomannane, die in einigen Samen der Leguminosen in großen Mengen vorkommen. Sie zeichnen sich durch große Wasserbindung und hohes Quellungsvermögen aus.

#### Fructosane

Fructosehaltige Polysaccharide sind bei einigen höheren Pflanzen als typisches Reservepolysaccharid in beachtlichen Mengen in unterirdischen Speicherorganen abgelagert. Die Polymerisationsgrade varieren zwischen 30 und 60 Zuckerbausteinen pro Molekül. Bezüglich des Bindungstyps werden zwei Strukturen unterschieden: bei den Compositen findet man den Inulintyp, in dem B-1.2-glycosidische Bindungen vorliegen, bei den Gramineeen sind die Fructosereste im Molekül B-2.6-glycosidisch verknüpft. Aufgrund der guten Löslichkeit und der einfachen hydrolytischen Spaltbarkeit eignen sich die Fructosane zur Isolierung und Darstellung von Fructose.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{$$



AUSSCHNITT AUS EINEM INULIN-MOLEKUL (Compositen-Fructosan)

#### Xyloglucane (Amyloide)

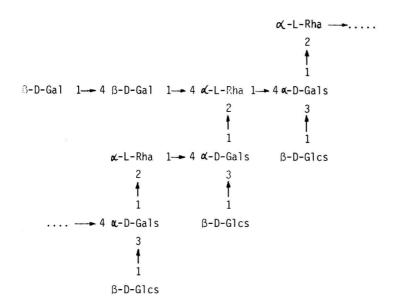
Xyloglucane sind bei einer Reihe von Pflanzen in den Samen als artentypische Reservepolysaccharide nachweisbar.

AUSSCHNITT AUS EINEM AMYLOID (XYLOGLUCAN)

Aufgrund ihrer Anfärbbarkeit mit Jodlösung werden sie als Amyloide bezeichnet, obwohl sie keine Verwandtschaft mit Stärke (Amylose) aufweisen. Der Strukturtyp ähnelt dem der Cellulose, da die Hauptkette aus  $\beta$ -1.4-D-Glucoseresten aufgebaut ist, die in unterschiedlicher Weise mit D-Xylopyranoseresten substituiert sein können. In vielen Fällen sind an die Xylosereste terminale D-Galactosereste angeknüpft. Die in den Samen vorhandenen Mengen derartiger Xyloglucane sind relativ gering (5-20%), sie werden aus diesem Grunde bislang kaum technisch genutzt.

#### Gummen und Schleimpolysaccharide

Es handelt sich hierbei um komplexe Gemische von hochpolymeren Hetero-Polysacchariden, die von einigen Pflanzenarten in unterschiedlichen Mengen gebildet werden.



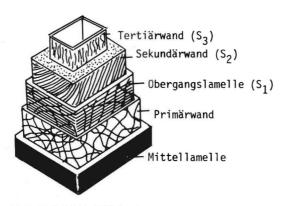
#### STRUKTURAUSSCHNITT AUS EINEM SCHLEIMPOLYSACCHARID (Althaea off.)

Pflanzengummen entstehen aufgrund von Verletzungen oder nach mikrobiellen Infektionen. Bei Verletzungen scheint eine spontane Bildung dieser Polysaccharide stattzufinden, die sich an der Luft verfestigen. Pflanzenschleime werden im Gegensatzu zu den Gummen von der Pflanze im normalen Wachstumsverlauf ohne äußere Reize gebildet, sie spielen für die Pflanze z.T. eine Rolle als Reservekohlenhydrate, als Wasserspeicher oder als Schutzkolloide. Wie die Gummen sind sie in Wasser löslich unter Bildung viskoser Lösung oder Gele, wobei sie nach Aufquellen beträchtliche Mengen Wasser aufnehmen. Ein typischer Vertreter der Pflanzengummen ist arabisches Gummi (Gummi arabicum), gebildet von Akazia-Arten infolge von künstlichen Verwundungen. Gummi arabicum besteht aus einem verzweigten Polysaccharid, das als 'Arabinsäure' bezeichnet wird und aus D-Galactose, L-Arabinose, L-Rhamnose und D-Glucuronsäure aufgebaut ist. Ein weiteres Gummen-Polysaccharid stellt Traganth dar, das aus einer linearen Kette von 1.4-verknüpften D-Galacturonsäureresten mit D-Xylosyl-, L-Fucosyl- und D-Galactosyl-Bausteinen besteht.

#### EXTRAZELLULÄRE POLYSACCHARIDE (Zellwandpolysaccharide)

## Funktioneller und struktureller Aspekt des Gesamtkomplexes der pflanzlichen Zellwand

Der Gesamtkomplex der pflanzlichen Zellwand wird, da er sich außerhalb des Bereiches des lebenden Cytoplasmas befindet, als extrazellulär bezeichnet, obwohl in metabolischer Hinsicht enge Beziehungen zwischen Zellinhalt und Gerüstsubstanzen bestehen. Das Vorhandensein einer Zellwand ist für die Pflanzenzelle unerläßlich, da aufgrund des hohen osmotischen Druckes im Zellinnern pflanzliche Zellen zerreißen würden.



# STRUKTURELLER AUFBAU DER PFLANZLICHEN ZELLWAND

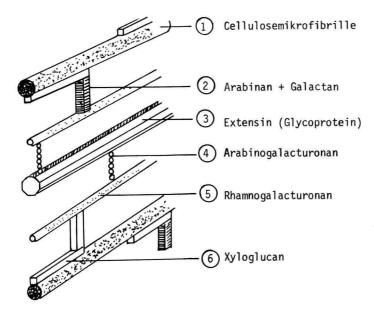
Die mechanischen Eigenschaften der Zellwand sind bedingt durch einen Komplex der verschiedenartigsten Polysaccharide, die zum Teil fibrilläre Struktur und zum Teil amorphe Struktur (Matrix) haben. Daneben finden sich Polyphenole wie Lignine, Proteine und Glycoproteine, auf die in diesem Rahmen nicht näher eingegangen wird.

#### Zellwandpolysaccharide der höheren Pflanzen

	Strukturelle Grundlagen
Cellulose	B-1.4-Glucan
Pektine	Galacturonane und Rhamnogalaturonane
	Arabinane
	Galactane und Arabinogalactane
Hemicellu- losen (Polyosen)	Xylane
	Glucomannane und Galactoglucomannane
	Xyloglucane
	B-D-Glucane (1.3- und 1.4)
andere Poly- saccharide	B-1.3-verknüpfte Glucane (Callose)
	Arabinogalactane
	Glucuronomannane

Im wesentlichen sind es drei Gruppen von hochpolymeren Kohlenhydraten, die im typischen Falle als Bausteine pflanzlicher Zellwände vorkommen: Cellulose, Hemicellulosen und Pektine. Im hochgeordneten Schichtenbau der Zellwand (Mittellamelle, Primär- und Sekundärwand) liegen diese Polysaccharide in verschiedenen Texturen und unterschiedlichen quantitativen Anteilen vor.

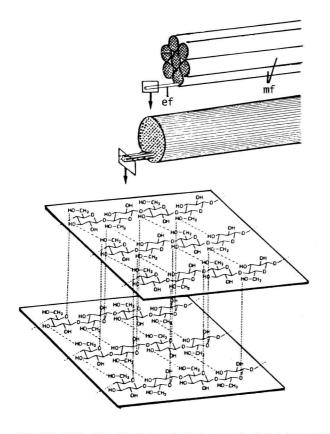
Das bekannteste Modell über die molekulare Architektur im Bereich der Zellwand wurde von Albersheim entwickelt, wobei hier insbesondere die Polysaccharidinteraktionen dargestellt werden. Hiernach scheinen alle amorphen Matrixsubstanzen (Hemicellulosen und Pektin) covalent verbunden zu sein, wobei Xyloglucan über Wasserstoffbrücken an die fibrillären Cellulosemoleküle geknüpft ist.



ANORDNUNG DER GERÖSTSUBSTANZEN IN DER PRIMARWAND

#### Zellwandpolysaccharide

Cellulose ist die in der Biosphäre am häufigsten vorkommende organische Substanz. In typischen Faserzellen kommt sie in variierenden Anteilen vor: Baumwollfaser 98%, Leinfaser 80%, Jutefaser 60-70%, Holzfaser 40-50%. Isolierung reiner Cellulose ist aufgrund ihrer Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln schwierig. Cellulose stellt ein lineares  $\beta$ -1.4-Glucan von variierender Kettenlänge mit Polymerisationsgraden (DP) zwischen 200 und 14 000 dar. Dies entspricht einer Kettenlänge von ca. 7 $\mu$  und einer relativen Molekülmasse von 2,3 x 10 $^6$ . Die charakteristischen Eigenschaften (Löslichkeit, Kristallinität, Faserstruktur) sind bedingt durch die Linearität des Makromoleküls, das durch intermolekulare Wasserstoffbrücken die Ausbildung hochgeordneter fibrillärer Strukturen ermöglicht. Neben der Cellulose können auch nicht-cellulosische Glucane Bestandteile von Zellwänden sein. Es werden häufig Glucane mit gemischtem Bindungstyp ( $\beta$ -1.3- $\beta$ -1.4) oder  $\beta$ -1.3-Glucane (Callose) gefunden.



mf = Mikrofibrille
ef = Elementarfibrille

Ausbildung von Kristallstrukturen

MOLEKULARER UND ÜBERMOLEKULARER AUFBAU DER CELLULOSE

Die Anteile derartiger nicht-cellulosischer Glucane sind allerdings in der ausdifferenzierten Zellwand als nicht signifikant anzusehen.

Polyosen (Hemicellulosen): In den Zellwänden der höheren Pflanzen finden sich eine Reihe von Begleitpolysacchariden (Matrix- oder Kittsubstanzen) assoziiert mit der Cellulose. Bezüglich ihres molekularen Aufbaus und ihren übergeordneten Strukturen weisen sie eine artspezifische Vielfalt aus. Klassifizierungen dieser Gruppe werden gewöhnlich nach der chemischen Natur der Hauptzuckerbausteine vorgenommen. Die meisten Hemicellulosen sind relativ kurzkettige, verzweigte Moleküle, aufgebaut aus einigen hundert Monosaccharid-Bausteinen. Einige dieser Hemicellulosen können kristalline Regionen bilden, die denen der Cellulose teilweise ähnlich sind. Im folgenden sollen die wichtigsten Polyosen aufgeführt werden, die als ubiquitäre Matrixsubstanzen in Zellwänden nachgewiesen wurden.

(Vergl. auch Beitrag Fengel und Wegener: 'Polyosen und Lignin-Polysaccharid-Komplexe aus Holz')