

» NEUE WERKSTOFFE / » VERPACKUNGEN / » PRINTPRODUKTE / » RESSOURCENEFFIZIENZ

PTS-FORSCHUNGSBERICHT IGF 16410

SUBSTITUTION SYNTHETISCHER BINDEMITTEL UND CO-BINDEMITTEL
DURCH KOMBINATION VON STÄRKE UND SPEZIELL AUFBEREITETER
RAPSPROTEINE FÜR DEN KARTONSTRICH

Titel

Substitution synthetischer Bindemittel und Co-Bindemittel durch Kombination von Stärke und speziell aufbereiteter Rapsproteine für den Kartonstrich

Dirk Fiedler, Robert Metz, Ralf Gericke, Jesus Palomino Oviedo

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Zusammenfassung.....	2
2 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung	4
2.1 Stand der Technik	6
2.1.1 Bindersysteme in Streichfarben	6
2.1.2 Proteine im Strich	9
2.1.3 Rapsproteine als Binde- und Cobindemittel für Streichfarben	10
3 Charakterisierung der Proteinmuster und deren Einsatz in Streichfarben .	12
3.1 Proteinherstellung.....	12
3.2 Chemische Komposition der Hergestellten Proteinmuster	13
3.3 Granulometrische Eigenschaften der Proteinmuster	14
3.4 Optische Eigenschaften der Proteinmuster.....	16
3.5 Kompatibilität der Rapsproteine	17
3.6 Einsatz von Rapsproteinen in Streichfarben	18
4 Hochskalierung der Proteinmusterherstellung und Applikation	19
4.1 Chemische Komposition der hergestellten Muster	19
4.2 SDS-Elektrophorese.....	21
4.3 Granulometrische Eigenschaften der Proteinmuster	22
4.4 Optische Eigenschaften	22
4.5 Thermische Eigenschaften.....	23
4.6 Funktionelle Eigenschaften	24
4.7 Filmbildung	28
4.8 Einsatz in Streichfarben	29
4.9 Eigenschaften am gestrichenen Karton	31

5	Hochskalierung der Proteinherstellung und Applikation im Technikumsmaßstab.....	35
5.1	Proteinherstellung im klein-technischen Maßstab	35
5.2	Herstellung gestrichener Muster an der VESTRA-Versuchsstrechanlage	38
5.3	Bedruckbarkeitseigenschaften	41
6	Anwendungsoptionen.....	41
7	Schlussfolgerungen.....	44
	Literaturverzeichnis	46

1 Zusammenfassung

Zielstellung	<p>Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollte auf Basis rein pflanzlicher Rohstoffe ein Bindemittelsystem für das Streichen von Karton entwickelt werden.</p> <p>Als Substitutionsmöglichkeit fossiler Rohstoffe bei gleichzeitiger Sicherstellung der Produktqualität kamen Stärkederivate sowie speziell modifizierte Rapsproteine zum Einsatz.</p>
Ergebnisse	<p>Im Verlauf des Vorhabens wurden verschiedene Rapsproteinmuster hergestellt. Durch eine selektive Auswahl, bezogen auf verschiedene Kriterien, wurden für die Hochskalierung drei speziell unterschiedliche Proteinmuster hergestellt. Analytische Untersuchungen deuten auf eine unterschiedliche Struktur aller Proteinmuster hin. Diese Unterschiedlichkeit wurde durch technische, chemische und enzymatische Wege erreicht. Die unterschiedliche Proteinstruktur beeinflusst die granulometrischen, thermischen und technofunktionellen Eigenschaften der Proteine. Eine Partikelgröße kleiner als 10 und 6 µm wurde von mehreren Proteinmustern erreicht. Die Hochskalierung zeigte, dass die Partikelgröße reproduzierbar ist. Chemische und enzymatische Modifizierungen können eine Agglomeration des Proteins verhindern.</p> <p>Die hergestellten Proteinmuster ließen sich in Streichfarbenrezepturen verarbeiten. Diese konnten mit den etablierten Techniken auf Karton Appliziert werden. Sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Bedruckbarkeit der Proben wurden als positiv eingestuft. Die Qualität der Hergestellten Muster entsprach der von Herkömmlichen Produkten. Auch die Rezyklierbarkeit der Versuchsmuster konnte als positiv bewertet werden.</p>

**Schluss-
folgerung**

Bezogen auf die Optimierung der Proteinherstellung wäre es wichtig, tiefere Untersuchungen zur Extrahierbarkeit der Rapsproteine durchzuführen. Varianten, wie enzymatischer Proteinaufschluss, Einsatz von anderen Lösungsmitteln bei der Proteinextraktion und eine Extraktion bei extremen Temperaturen, wurden im Rahmen dieses Projekts nicht untersucht.

Auf Basis der erzielten Ergebnisse werden die einzelnen Prozessschritte mit ihren spezifischen Kosten ermittelt und mit den üblichen Produktionskosten verglichen. Hieraus erfolgt die Empfehlung für den wirtschaftlichen Einsatz von Rapsproteinen in Streichfarben. Hierfür wurden die erreichten Kartonqualitäten einbezogen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse ein großes Potential der Rapsproteine im technischen Bereich zeigen. Eine Verbreitung des Einsatzgebiets ist möglich, auch in der Klebstoff- und Kunststoffindustrie.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF 16410 BG der AiF-Forschungsvereinigung PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

2 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung

Wissenschaftlich technische Er- gebnisse

Für die Gewinnung qualitativ hochwertiger funktioneller Rapsproteinisolate für Streichfarben wurden folgende wissenschaftlich-technischen Ergebnisse angestrebt:

- Ableitung der technologischen Bedingungen zur Saatkonditionierung, Saatverarbeitung und Behandlung des Presskuchens
- Entwicklung von Verfahrensbedingungen für die Extraktion und Modifikation von Rapsproteinisolaten
- Überführung der Laborergebnisse in den Technikumsmaßstab und Herstellung qualitativ hochwertiger Proteinisolate für Untersuchungen im Technikumsmaßstab.

Entsprechend der Funktionalitätsbewertung der Proteinmuster sind Modifizierungsverfahren für die Erreichung der geforderten funktionellen Eigenschaften im Kartonstrich anzuwenden. Hierfür wurden die folgenden wissenschaftlich technische Ergebnisse angestrebt:

- Verfahrensbeschreibung zum Eindispersieren von Rapsproteinen in Streichfarben
- Gewährleistung der Bindekraft im Strich von Rapsproteinen durch Kombination mit Strichstärken
- Qualitative und quantitative Beschreibung der Bedingungen unter denen speziell aufbereitete Rapsproteine Binde- und / oder Cobindemittelaufgaben in Streichfarben übernehmen können.

Die strukturellen Unterschiede zwischen dem europäischen und amerikanischen Markt bedeuten, dass der Einsatz natürlicher Bindemittel auf Basis von Stärke und Protein als Bindesystem sich in Deutschland am Anforderungsprofil und an den Eigenschaften des synthetischen Bindemittels sowie den Anforderungen der deutschen Kartonverarbeiter nach hohen Strichqualitäten orientieren muss.

Dafür sind Verfahren zu untersuchen und zu erarbeiten, die eine Gewinnung von Rapsproteinisolaten entsprechend den Anforderungen der Kartonstreichfarben erlauben.

**Wirtschaftliche
Ergebnisse**

Neben den sich ändernden politischen Rahmenbedingungen kann auch eine Rezepturkostensparnis erreicht werden. Die nachfolgende Tabelle zeigt ein Szenario, das knapp 8% Einsparpotential aufzeigt.

	angenommene Kosten	Strichformulierung Standard	Strichformulierung Projektziel
Pigment	150 €/t	100	100
Binder	2.000 €/t	12	0
Stärke	850 €/t	0	10
Cobinder	2.000 €/t	0,8	0
Additive	3.250 €/t	0,3	0,3
modifiziertes Rapsprotein	2.500 €/t	0	6
Streichfarbenkosten		368 €/t	339 €/t
Ersparnis			7,7%

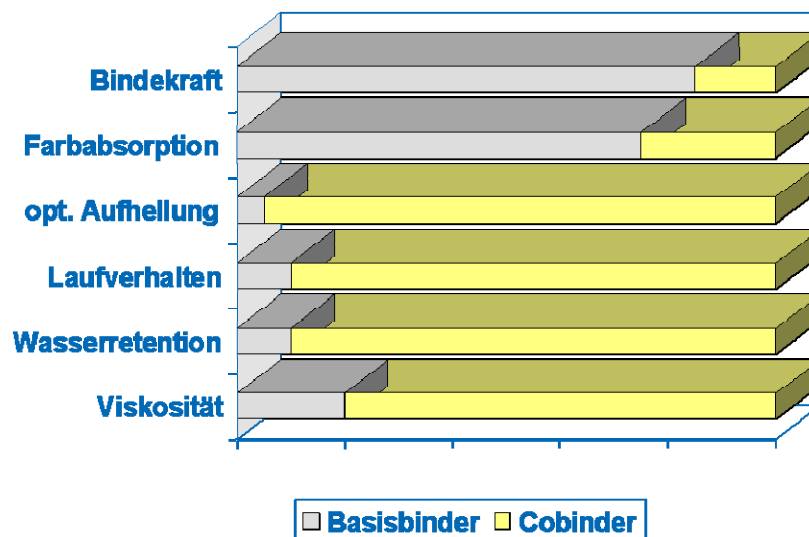
Durch den Transfer der Projektergebnisse können erstmalig Rapsproteine in einen industriellen Bereich eingeführt und verarbeitet werden. Die bisher erfolgte Anwendung des Rapsschrotes als Futtermittel kann damit durch eine industrielle Variante mit Verwertung pflanzlicher Inhaltsstoffe ergänzt werden.

2.1 Stand der Technik

2.1.1 Bindersysteme in Streichfarben

Binde- und Co- bindemittel in Streichfarben

Synthetische Binde- und Cobindemittel übernehmen die in der nachfolgenden Abbildung dargestellten Aufgaben für die Verarbeitbarkeit der Streichfarben (Laufverhalten, Wasserretention und Viskosität) und für die Qualität des gestrichenen Kartons (Bindekraft, Farbabsorption und Akzeptor für optischen Aufheller).



Hauptaufgabe des Basisbinders ist die Entwicklung der Bindekraft, um die Pigmente untereinander und den Strich mit dem Substrat zu verankern. Diese Verankerung muss bei Papieren für den Offsetdruck besonders ausgeprägt sein, da bei einer unzureichenden Oberflächenfestigkeit das so genannte Rupfen beim Bedrucken auftreten kann. Dies äußert sich in einem Herausreißen von einzelnen Pigmentteilchen bis zum Ablösen gesamter Strichschichten aufgrund der Zügigkeit der Offsetdruckfarben.

Stärke

Native Stärke weist aufgrund des hohen Molekulargewichts eine zu hohe Viskosität für den Einsatz in Streichfarben auf. Der Abbau der Viskosität kann auf verschiedene Arten erreicht werden, die häufigsten sind dabei:

- die enzymatische Umsetzung von nativer Stärke in der Papierfabrik
- der Dextrinprozess (trockene Umsetzung mit Säure)
- die Oxidation / Carboxylierung (nasschemische Umsetzung)

Stärkeether und einige Stärkeester sind heute die am häufigsten angewendeten Derivate in Streichfarben [1, 2, 3]. Oxidierte Stärken sowie Stärkeether und Stärkeester sind weitgehend resistent in Bezug auf Retrogradation, so dass die Dispersionen bei niedrigeren Temperaturen gelagert werden können. Zu den mittlerweile etablierten Entwicklungen zählen Stärkepfropfpolymeren [4, 5], hydrophobe Stärken, stark kationische Polymere [6, 7] oder auch neuerdings kaltwasserlöslicher Produkte, die zur Feststoffgehaltssteigerung der Streichfarben beitragen können [8]. Der Einsatz von Stärke als Bindemittel führt zu einer Reduzierung der Oberflächenporosität, was zu einem höheren Druckglanz des Strichs führen kann.

Wasserrückhaltevermögen und Rheologie

Aufgrund steigender Maschinengeschwindigkeiten und neuartiger Rezepturkomponenten hat sich die Streichfarbenforschung und -entwicklung zunehmend auf das Wasserrückhaltevermögen und die Rheologie konzentriert [9].

Für ein optimales Laufverhalten auf einer Streichmaschine müssen Streichfarben ein leicht thixotropes und strukturviskoses Fließverhalten aufweisen. Assoziative Verdicker, wie zum Beispiel HEUR (Hydrophobe, ethoxilierte Urethan), bilden bei niedrigen Scherraten eine Art Mizellen aus, die eine hohe Niederscherviskosität ermöglichen. Sobald die Scherrate über einen gewissen Wert ansteigt, brechen diese assoziativen Strukturen auf und der verdickende Effekt verschwindet – niedrige Hochscherviskosität.

In der flüssigen Phase fixiert Stärke und gelöstes Protein weiteres Wasser, so dass die durch Kapillarkräfte getriebene Entwässerung der Streichfarbe bei Kontakt von Streichfarbe und Substrat gehemmt wird. Im Moment des Auftrags bildet sich ein Entwässerungsgradient, der eine gewisse Mobilität der Streichfarbe erhält und dadurch eine Egalisierung ermöglicht.

Auftragsverfahren

Im beantragten Projekt soll vorwiegend an gestrichenem Karton gearbeitet werden. Hochwertiger, oberflächenveredelter Karton wird bis zu dreifach gestrichen. Je nach gewünschten Eigenschaften des Gesamtstrichs haben sich zahlreiche Kombinationen für den jeweiligen Einzelstrich zum Teil unterschiedliche Streichverfahren am Markt etabliert. Jede Einzelschicht besitzt definierte Eigenschaften und ist für die Funktion der Gesamtschicht und somit des Produktes von Bedeutung:

- Vorstrich: Abdeckung und Egalisierung der Kartonoberfläche
- Mittelstrich (sofern vorhanden): Opazitätsgewinn
- Deckstrich: vorrangig Bedruckbarkeit, Weiße und Glanz

Im Vorstrich werden vorwiegend konturierende Streichverfahren eingesetzt, wie Luftmesser, Filmpresse und Rollraker. Diese zeichnen sich durch eine gleichmäßige Strichdicke aus und folgen dem Profil des Streichrohrkartons. Für hohe Glanz- und Glättewerte werden in den darüberliegenden Strichschichten hauptsächlich egalisierende Bladestreichverfahren eingesetzt.

Strichtrocknung

Sobald die Streichfarbe in Kontakt mit dem Substrat kommt, treten Penetrationvorgänge von der flüssigen Phase der Streichfarbe in den Streichrohrkarton auf. Die Geschwindigkeit hängt dabei von der Saugfähigkeit und Porosität des Untergrundes sowie von der Streichfarbe ab. Zusammen mit der Strichtrocknung, die eine entgegengesetzte Bewegung der flüssigen Phase mit sich bringt (Migration), bestimmen diese Faktoren entscheidend die Qualität des gestrichenen Kartons. Hydrophile Binder, wie z. B. Stärke, neigen generell stärker zur Migration [10, 11, 12]. Von besonderer Bedeutung ist aber auch die Trocknungsführung. So konnte Rajala et al. [13] zeigen, dass die Trocknungsbedingungen die Migration von Stärke deutlicher beeinflusst als die Latexbindermigration. Jüngste Entwicklung zu kaltwasserlöslichen Stärken, die geringe Viskositäten aufweisen und dadurch hohe Feststoffgehalte in Streichfarben ermöglichen, erlauben gleichwertige oder sogar bessere Bedruckbarkeitseigenschaften als die stärkefreien Streichfarben [8].

Spannungen während der Trocknung nehmen mit zunehmender Strichdicke zu. Laudone et al. [14] zeigten auf, dass bezüglich des trockenungsbedingten Schrumpfens Stärke als Binder viel höhere Spannungen erzeugt als Latex. Von daher sind Probleme wie Curl eher bei stärkehaltigen Streichfarben zu erwarten. Eine weitere Folge von Spannungen ist das Cracking (Trocknungsrisse der Strichschicht), welches auch durch die Trocknungsbedingungen beeinflusst werden kann. Bisherige Erfahrungen zeigen, dass eine sanftere Trocknung weniger Cracking zur Folge hat.

Flexo- und Offsetdruck

Karton wird überwiegend im Offset- (Flachdruckverfahren) und Flexodruckverfahren (Hochdruckverfahren) bedruckt. Beide Druckverfahren stellen zum Teil gegenläufige Anforderungen an den gestrichenen Karton. Beim Offsetdruck ist die Anforderung an die gestrichene Oberfläche aufgrund der Zügigkeit der hochviskosen Offsetdruckfarben vorwiegend im Bereich der Bindekraft zu sehen. Offset-Druckfarben werden für eine gute Verdruckbarkeit hochviskos und langsam trocknend eingestellt, damit sie im Farbwerk nicht verfestigen.

Flexodruckfarben sind dagegen dünnflüssig und schnell trocknend, so dass eher ein hydrophiles Bindersystem im Kartonstrich vorteilhaft (Oberflächenspannung ca. ≥ 38 mN/m) ist, das mit einer offenen Strichstruktur ein schnelles Trocknen der Druckfarbe unterstützt [15].

2.1.2 Proteine im Strich**Pflanzliche Proteine in Streichfarben**

Von den pflanzlichen Proteinen findet Sojaprotein Einsatz als Cobindemittel in Streichfarben [16]. Soja ist im mitteleuropäischen Raum aus klimatischen Gründen jedoch nicht wirtschaftlich kultivierbar. Schneider et al [17] setzten modifizierte Lupinen-Proteine als Cobindemittel in Streichfarben ein, da es zur Gleichung Gattung wie Soja gehört. Die Autoren ziehen ein eher ernüchterndes Fazit. Es sind weitere Optimierungsarbeiten notwendig, die den Zusammenhang zwischen Molekulargewicht der Proteine, deren Bindekraft oder die Erzielung deutlich höherer Feststoffgehalte der Streichfarben erstrecken sollte. Anders als Soja und Lupinen, die zur Gattung der Schmetterlingsblütler gehören, ist Raps ein Vertreter der Gattung der Kreuzblütler und zeigt von daher signifikante Unterschiede und Vorteile, die im nachfolgenden Abschnitt behandelt werden.

Sojaprotein

Proteine wurden umfangreich in unterschiedlicher Funktion für Papierstreichfarben untersucht, wovon Kasein, Collagen und Gelatine die bekanntesten Vertreter tierischer Proteine sind und sich von den pflanzlichen Proteinen bisher nur Sojaisolate eher im US-amerikanischen Raum durchsetzen konnten [16].

In den USA werden modifizierte Sojaisolate als Papierstrichmittel für den Offset- und Tiefdruck eingesetzt. Das aus dem Mehl durch Extraktion gewonnene Sojaprotein wird als natürlicher Co-Binder in Streichfarben eingesetzt, eroberte sich aber auch wegen der guten Filmbildungseigenschaften den Eingang in den Oberflächenauftrag mittels Leimpresse und löste dort das etwas sprödere Kasein – ein Protein tierischer Herkunft – ab [18].

Auch in der Papiermasse wurden Proteine in geringem Maße eingesetzt, da sie hinsichtlich ihrer amorphen und kolloiden Eigenschaften als Kittsubstanz eine verfestigende Wirkung zeigen. Hier kam jedoch mehr das Sojamehl zur Anwendung [18, 19].

Lupinenprotein

Neben Sojaprotein wurden weitere pflanzliche Proteine aus Weizen, Lupine, Mais und Erbsen für den Einsatz im Papierstreichverfahren untersucht [17].

Bei der Untersuchung zur Eignung von Lupinenproteinen als Co-Binder [17] wurden Aminogruppen und Schwefelgruppen mit einem kationischen Acrylat modifiziert und Teilhydrolysen durchgeführt. Anschließend wurde der Einfluss

der Reaktionsführung auf die Löslichkeit, Oberflächenladung, Viskosität und Molekulargewicht der Proteine untersucht. Es zeigte sich, dass die Derivatisierung der Schwefelgruppen den stärksten Effekt auf die Proteinstruktur hatte. Die Derivatisierung der Aminogruppen führte hingegen nur zu moderaten Änderungen. Streichfarben, die mit den veränderten Proteinen als Cobinder hergestellt wurden, hatten eine geringe Viskosität und wiesen alle ein thixotropes Verhalten auf.

2.1.3 Rapsproteine als Binde- und Cobindemittel für Streichfarben

Anforderungen an den Rapsproteineinsatz in Streichfarben

Neben den Grundanforderungen an das Bindemittel in Streichfarben, wie

- ausreichende Dispergiereigenschaften des Pigmentes (Calciumcarbonat, Kaolin)
- angepasste Fließ Eigenschaften (an das jeweilige Auftragsaggregat)
- ausreichende Bindekraft (Rupfen beim Drucken vermeiden)
- gute Druckfarbenabsorption

können Eigenschaften abgeleitet werden, die eine wichtige Voraussetzung sowohl für die Verarbeitung des Proteinisolates als auch für den Prozess des Streichens sind. Dazu gehören:

- alkalischer Aufschluss
- Modifizierbarkeit
- Viskosität
- Wasserrückhaltevermögen
- Konservierbarkeit
- Schaumbildung
- Verträglichkeit
- Filmbildung und Emulgiervermögen.

Vergleich Raps- zu Sojaprotein

Rapsisolate besitzen im Vergleich zu Sojaisolaten die gleiche Emulgieraktivität und durch eine Extraktion von Glucosinolaten sowie anderer niedermolekularer Bestandteile geringere Schaum- und bessere Emulgiereigenschaften.

Das Wasserbindevermögen liegt bei Rapsisolaten bis 50 % höher im Vergleich zu Sojaisolaten [20]. Die funktionellen Eigenschaften der Rapsproteine können durch spezielle Bearbeitungsschritte in der Saatkonditionierung und -verarbeitung, den Extraktionsbedingungen und durch unterschiedliche Modifizierungsverfahren beeinflusst werden.

Schwenke hat die grundsätzliche Eignung von einigen modifizierten Rapsproteinen für folgende Anwendungsgebiete positiv bewertet [21]:

- Oberflächenbeschichtung für Papier, Fasern, Kartonagen
- Matrixbinder für Papier und Kartonagen
- Co - Binder in Papierstreichfarben
- Hot melts zur Verleimung von Papier, Holz und Verbundwerkstoffen
- Etikettierklebstoffe

Herstellungsverfahren für Rapsproteine - MCN

In der aktuellen Literatur gibt es zwei Verfahrensbeschreibungen, MCN und BURCON, die auf sehr unterschiedliche Endprodukte abzielen. Das Verfahren nach MCN (MCN BioProducts Inc./Kanada) erhebt den Anspruch einer preis-

werten Proteinkonzentratherstellung (55 – 60 % Proteingehalt) mit reduziertem Phytatgehalt [22]. Der Anspruch an die Funktionalität ist niedrig. Aus diesem Grund wird das Protein über eine Hitzedenaturierung bei 95 °C gewonnen. Zielgruppe ist eindeutig der Futtermittelmarkt.

Herstellungsverfahren für Rapsproteine - BURCON

Dieses patentierte BURCON Verfahren beschreibt die Herstellung von hochreinen Globulinen und Albuminen aus Raps [23]. Dazu werden Mehrfachextraktionen und –reinigungen angewendet. Die Anforderungen an das Produkt und die Produktion selber sind sehr hoch. Die erhaltenen Rapsproteinprodukte sind für den Lebensmittelmarkt vorgesehen.

Bewertung des MCN und BURCON Verfahrens

Das MCN Verfahren ist im Vergleich zum BURCON Verfahren das wirtschaftlich interessantere. Doch beide Verfahren sind für das beantragte Projekt nicht anwendbar. Das Preis-/Leistungs-Verhältnis, in diesem Fall die funktionellen Eigenschaften im Verhältnis zu den Produktionskosten, müssen auf den neuartigen Einsatzzweck für Streichfarben abgestimmt werden:

- besondere funktionelle Eigenschaften für die Streichfarbenherstellung
- Lieferung in einen konkurrierenden Massenmarkt

Daraus erwachsen erhebliche Ansprüche an eine innovative Verfahrensentwicklung, für die bisher nur technologische Ansätze, z.B. mit der Membranfiltration, bestehen.

Darstellung der Rapsproteine

Rapssamenproteine besitzen im Vergleich zu anderen Kulturen (Soja, Sonnenblumen) charakteristische Unterschiede. Die Albuminfraktion, die im Soja und im Sonnenblumensamen nur etwa 10 % des Gesamtproteingehalts beträgt, ist im Rapsprotein mit 40-50 % enthalten und liegt in der gleichen Größenordnung wie die Globulinfraktion (im Soja ca. 90 %).

Rapssamen sind charakteristisch für einen hohen Gehalt an wasserextrahierbaren Proteinen (>50 %), der aus einem relativ hohen Anteil wasserlöslicher Albumin als auch Globulin-Fractionen resultiert. Die Extraktionsausbeute mit wässriger NaCl-Lösung beträgt ca. 85 %, die mit Lauge 97 %. Neben der klassischen wässrig-alkalischen Extraktion mit nachfolgender isoelektrischer (i.P.) Fällung sowie dem Mizell-Verfahren führen Verfahrensentwicklungen zu rohstoffspezifischen Isolierungsmethoden. Insbesondere die Anwendung der Membranfiltration kann bei entsprechender Mehlqualität relativ schadstofffreie Rapsproteine in hoher Ausbeute gewährleisten. Die amphiphile Struktur verleiht Rapsproteinen die Fähigkeit zur Bildung und Stabilisierung von Grenzflächen und Netzwerken. Dadurch können Rapsproteine überragende Gel-, Emulsion- und Schaumeigenschaften erreichen. Die Gewinnbarkeit qualitativ hochwertiger Proteine ist nicht nur von der Qualität des Mehles, sondern auch von den Reaktionen sekundärer Begleitstoffe abhängig.

Funktionelle Eigenschaften der Rapsproteine

Das Rapsalbumin Napin zeigte unabhängig vom pH-Wert (3 – 11) eine gute Löslichkeit (94%) in wässrigen Lösungen und eine hohe Stabilität bei verschiedenen pH-Werten (3; 4; 6; 12). Das Rapsglobulin ist in Salzlösungen bestimmter Ionenstärke löslich und der i.P. liegt mit einem pH-Wert von 7,2 im neutralen Bereich im Gegensatz zu Soja- und Sonnenblumenglobulinen, deren i.P. im Sauren liegt. Da Streichfarben im alkalischen Bereich vorliegen, sind die Lös-

lichkeitseigenschaften der Rapsproteine vorteilhaft.

Die Grenzflächenfunktionalität der Rapsproteine ist von der Existenz hochmolekularer Komponenten abhängig. Die Auflösung hochmolekularer Strukturen kann zu einer Verschlechterung der Emulgieraktivität, wenn auch zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit führen [24].

Bei einem Vergleich ausgewählter physikochemischer Eigenschaften von Raps-Cruciferin und Soja-Glycinin zeigte das Rapsprotein eine höhere Oberflächenhydrophobie, eine geringere Hitzestabilität und, in Bezug auf unterschiedliche Ionenstärken, ein differentes Löslichkeitsverhalten im Vergleich zum Sojaprotein [25]. Von den Aminosäuren sind Cystein, Serin und Threonin polare hydrophile Aminosäuren, die in der Struktur der Proteine die Löslichkeitseigenschaften beeinflussen.

3 Charakterisierung der Proteinmuster und deren Einsatz in Streichfarben

3.1 Proteinherstellung

Herstellung

Die erste Phase des Projektes betraf die Herstellung von verschiedenen Proteinmustern. Dafür wurden 12 Muster hergestellt. Gemäß der PPM-Technologie wurden verschiedene Proteinfractionen hergestellt.

Mit dem Ziel eine Neutralität der Farbe zu erreichen, wurde außerdem ein speziell hergestelltes Schrot verwendet. Es handelt sich um ein RES mit einer zusätzlichen Extraktion mit Ethanol. Die Extraktion sollte die enthaltenen Glucosinolate extrahieren. Die Glucosinolate sind verantwortlich für eine Grün-Braun-Farbänderung. Von dem Ausgangsmaterial wurde nur PPM_2E_E als Proteinmuster ausgewählt, da andere Proteinfractionen keine repräsentative Ausbeute aufzeigten.

Bei der allgemeinen Proteinextraktion handelt es sich um eine Extraktion mit Wasser (PPM_1E) und eine Extraktion mit 0,5 M NaCl (PPM_2E). Für weitere Proteinmuster wurden beide Konzentrate gemischt, daraus folgt das PPM1:1. Um die Proteinstruktur zu ändern wurde eine Reihe von Modifizierungsarten durchgeführt. Die Untersuchung dieser Varianten betraf die chemische und die enzymatische Modifizierung. Die chemische Modifizierung beruht auf selektiven Reaktionen an bestimmten funktionellen und reaktiven Proteingruppen. Dabei wird die Amino-Gruppe angegriffen und durch Zugabe von Säureanhydrid werden u.a. die –H- und –O-Terminalgruppen der Aminosäure abgespalten. Dann wird eine neue Säureanhydrid-Gruppe an den freien Proteinen verknüpft [SCHMANDKE 1977]. Bei der enzymatischen Proteinmodifizierung erfolgt eine gezielte Hydrolyse von Peptidbindungen durch Hydrolasen wie z.B. Pepsin.

Dies hat die Spaltung der Proteine und einen Abbau zur Folge. Diese Art der Modifizierung ist sehr spezifisch und kann unter milden Bedingungen erfolgen [KRAUSE 2007]. Daraus wurde eine Acetylierung (PPM1:1_A), Succinylierung (PPM1:1_S), Maleinylierung (PPM1:1_M) und Hydrolysierung (PPM1:1_Hy-1) durchgeführt. Das PPM_2E_S ist ein succinyliertes Protein.

Eine Optimierung der Proteinmuster wurde mit anderen Variationen von Modifizierungen zu erreichen versucht. PPM_A z.B. wurde aus der Proteinlösung modifiziert und bei PPM-2A wurde bei der Acetylierung die Menge an Essigsäureanhydrid verdoppelt (0,5 mg Essigsäureanhydrid/ g Protein). Das Muster PPM_Hy-2 wurde durch einen Einsatz mit getrocknetem Protein als Ausgangsmaterial untersucht. Eine andere Variante war die Herstellung eines Proteinkonzentrates aus einem mit Ethanol entölten Rapsextraktionsschrot (PPM_2E_E).

3.2 Chemische Komposition der Hergestellten Proteinmuster

Proteinmusteranalyse

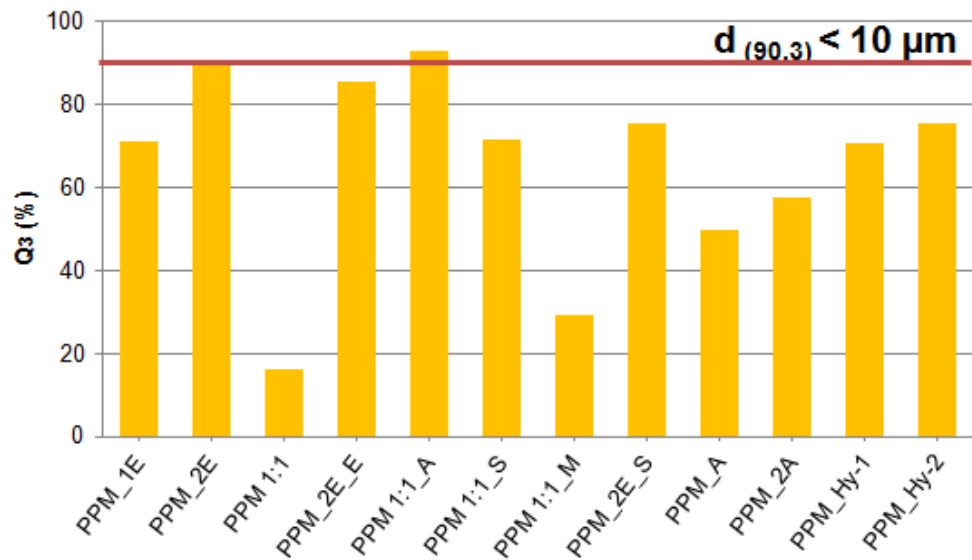
Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse der Proteinmusteranalyse dar. Es ist zu erkennen, dass ein Proteingehalt zwischen 55 und 95% und eine Proteinlöslichkeit zwischen 31 und 55% vorliegen. Die Restfeuchte der Proteine lag im Bereich von über 90%.

Eine maximale Löslichkeit mit 55% war bei der PPM_2E_S festzustellen. Die modifizierten Proteine weisen im Vergleich zu den nicht modifizierten Proteinen eine Erhöhung ihrer Löslichkeit um bis zu 55% auf.

	TS (%)	Proteingehalt* (%)	Proteinlöslichkeit** (%)
PPM_1E	92,0	55,4	45,4
PPM_2E	93,9	76,7	31,4
PPM1:1	93,0	64,0	38,5
PPM_2E_E	93,1	70,0	47,6
PPM1:1_A	93,2	63,1	45,8
PPM1:1_S	92,6	58,1	52,4
PPM1:1_M	92,6	60,6	47,4
PPM_2E_S	92,6	66,9	55,2
PPM_A	91,0	76,2	33,1
PPM_2A	89,5	59,0	38,4
PPM_Hy-1	91,2	65,0	38,1
PPM_Hy-2	92,5	67,0	40,2

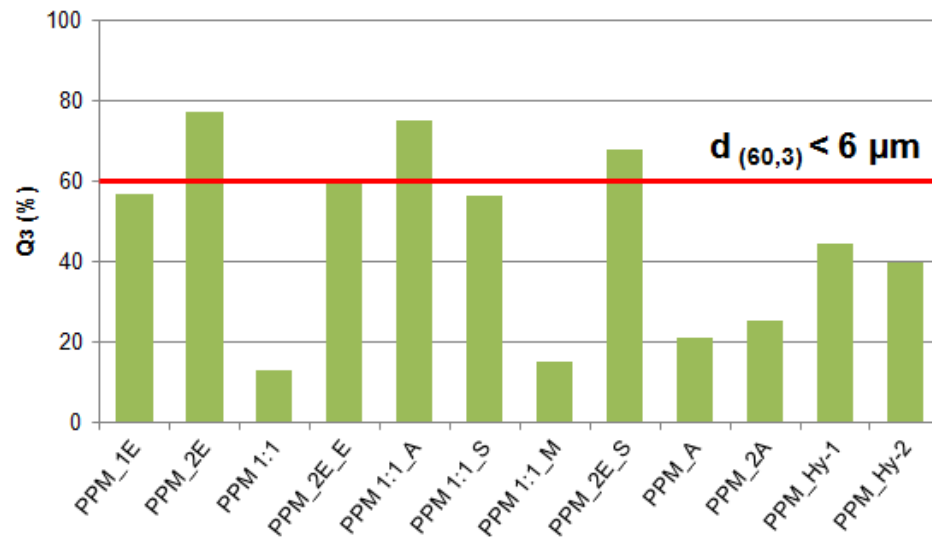
3.3 Granulometrische Eigenschaften der Proteinmuster

Partikelgrößen Für den Einsatz der Muster im Vorstrich sollten die Proteine eine Partikelgröße $< 10 \mu\text{m}$ haben, während für den Deckstrich die Partikelgröße bis $< 6 \mu\text{m}$ erreicht werden sollte.



Graphische Darstellung der Volumenverteilung der Proteinmuster/ $d_{(90.3)} < 10 \mu\text{m}$

Die obige Abbildung zeigt die Volumenverteilung (Q_3) aller Proteinmuster. Die Abbildung stellt die Menge der Proteinmuster dar, deren Partikelgröße kleiner als $10\ \mu\text{m}$ ist. PPM_2E und PPM1:1_A weisen darauf hin, dass mehr als 90% der Proteinmuster kleiner als $10\ \mu\text{m}$ ist. Bei PPM1:1 sind dagegen nur 18% ihrer Partikelgröße $<10\ \mu\text{m}$. Die anderen Proteinmuster zeigen außerdem eine Partikelgröße von 30 bis 85% kleiner als $10\ \mu\text{m}$.



Graphische Darstellung der Volumenverteilung der Proteinmuster/ $d(60,3) < 6\ \mu\text{m}$

Die mögliche Anwendung als Deckstrich ist in der obigen Abbildung dargestellt. Eine Proteinpartikelgröße von $<6\ \mu\text{m}$ wurde bei PPM_2E, PPM_2E_E, PPM1:1_A und PPM_2E_S gefunden. Die Partikelgröße der Muster hatte großen Einfluss auf den Agglomerationsprozess des Proteins.

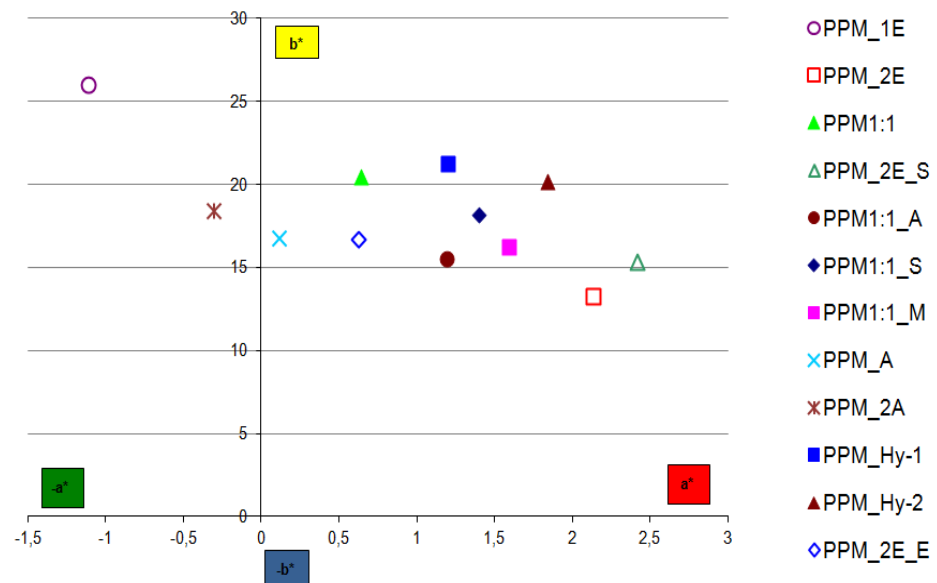
Die granulometrische Messung des Proteinmusters zeigt, dass eine Modifizierung entweder auf chemischem oder enzymatischem Weg einen Agglomerationsprozess vermindern kann. Hier ist zu betonen, dass alle Proteinmuster (PPM1:1_A, PPM1:1_S, PPM1:1_M, PPM_A, PPM_2A, PPM_Hy-2) aus der Probe PPM1:1 modifiziert wurden. Die Verbesserung entspricht einem Zuwachs von bis zu 400% im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Außerdem könnte der Agglomerationsprozess z. B. durch das Trocknungsverfahren beeinflusst werden, so könnte eine Änderung des Druckes und der Eintrittstemperatur eine kleinere Partikelgröße verursachen [GNIELISKY 1993].

3.4 Optische Eigenschaften der Proteinmuster

Farbe

Die Farbe der hergestellten Proteinmuster wurde mit den Koordinaten des $L^*a^*b^*$ -Systems dargestellt. Bei diesem System repräsentiert L^* die Helligkeit, wobei $L^*=0$ schwarz entspricht und $L^*=100$ weiß. Negative Werte von a^* repräsentieren grün, die positiven dagegen rot. Gleichzeitig ist bei negativem b^* eine blaue Farbe zu sehen, und bei positivem eine gelbe.

Die Proteinmuster lagen im Bereich Gelb-Rot. Eine Ausnahme sind die Proben PPM_1E und PPM_2A, deren Lage im Grün-Gelb-Bereich war. Die Helligkeit aller Proben lag im Bereich 70-85.



$L^*a^*b^*$ -System der hergestellten Proteinmuster

Die abgebildeten Koordinaten deuten auf eine charakteristische Farbe der Rapsproteine hin. PPM_1 zeigt eine gelbliche Farbe, während die modifizierten Proteine eine bräunliche Farbe aufweisen. Die bräunliche Farbe der meisten Proteinmuster könnte durch eine Sauerstoffreaktion der enthaltenen Begleitstoffe (u.a. Glucosinolate) verursacht worden sein. Die Farbänderung wird durch eine starke Ion-Bindung des Sauerstoffes verursacht, der mit dem Protein reagiert und so eine Farbänderung zu braun provoziert [SHARMA 2010, CAI 1999, MOHAMED 2010]. Die gelbliche Farbe der Proteine (PPM_1E und PPM_2A) wird durch einen „Ruhezustand-Status“ der Aminosäure und deren Begleitstoffe im sauren Bereich ($\text{pH}<6$) verursacht. Dies ist möglicherweise der Grund dafür, dass keine Sauerstoffoxidation stattfindet.

3.5 Kompatibilität der Rapsproteine

Gemeinsames Aufschließen von Stärke und Rapsprotein Außer kaltwasserlöslichen Stärken, müssen die abgebauten Stärken gekocht werden. Hierfür üblich sind 90°C und 30 min im Batchverfahren oder aber sogenannte Jetkocher, die bei erhöhten Drücken und Temperaturen oberhalb 130°C bei einer Verweilzeit von ca. 30 s bis wenige Minuten in der Kochstrecke den Aufschluss der Stärken bewerkstelligen.

Für einen wirtschaftlichen Einsatz der Rapsproteine ist es anzustreben, dass keine zusätzlichen Koch- bzw. Löseschritte erfolgen müssen. Deswegen wurde in der Laborphase des Projekts ein Hochdruck-Laborreaktor eingesetzt der es erlaubt, bei definierten Druck- und Temperaturverhältnissen das gemeinsame Aufschließen von Stärke und Protein zu untersuchen. Die Bewertungskriterien sind die Farbortentwicklung der gemeinsam aufgeschlossenen Proben im Vergleich zur Stärke allein.

Ein gemeinsamer Aufschluss der Stärken mit den Proteinen zusammen im Hochdruck-Laborreaktor war jedoch nicht möglich. Es war eine extrem starke Klumpenbildung in der Lösung eingetreten, worauf keine homogene Lösung des Stärke-Proteingemisches zustande kam.

Die besten Lösungsergebnisse zeigten sich, wenn die Stärke separat aufgekocht wurde und die Proteine in handwarmem Wasser (ca. 30 °C) bei eine pH-Wert von 9-10 gelöst wurden. Das anschließende Mischen der Stärkelösung mit der Proteinlösung war danach problemlos möglich.

Kompatibilität der Rapsproteine mit typischen Streichfarbkomponenten

Die aufbereiteten Rapsproteine wurden mit Pigmenten, Latizes und Additiven für Streichfarben einzeln zusammengegeben und auf einer Glasplatte aufgetragen. Bilden sich Agglomerate, Stippen etc. deuten diese auf Unverträglichkeiten zwischen Protein und der untersuchten Streichfarbkomponente hin. Durch Rückschlüsse mit den entsprechenden Kennwerten der Rapsproteine kann so das Anforderungsprofil für die Rapsproteine weiter ergänzt werden.

Der Einsatz von den Protein-Lösungen für die Streichfarben war in allen Untersuchungen problemlos möglich. Es kam zu keinen Unverträglichkeiten mit den anderen Streichfarbkomponenten.

3.6 Einsatz von Rapsproteinen in Streichfarben

Herstellung der Streichfarben Die Streichfarben wurden in zwei Variationen mit unterschiedlichen Bindern hergestellt.

Binder 1: Stärke

Die Stärke wird als wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 40% eingesetzt.

Das Stärkepulver wird in kaltes Wasser (ca. 20 °C) eingerührt und unter Rühren auf 70 - 90 °C erhitzt und mindestens 30 min gekocht.

Anschließend wird der Feststoffgehalt der Lösung mit Hilfe einer IR-Trockenwaage bestimmt.

Binder 2: Protein

Die Proteine werden in Lösung gebracht.

Vor dem Einrühren des Proteins in warmes (ca. 40 - 45 °C) Wasser, wird der pH-Wert mit NaOH auf 9-10 eingestellt. Danach wird das Protein schrittweise unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird so lange gerührt, bis das Protein vollständig gelöst ist. Anschließend werden pH-Wert und Feststoffgehalt der Lösung gemessen. Der Feststoffgehalt variiert je nach Proteinart von 35% bis 45%.

Zusammensetzung der Streichfarbe

Die Streichfarben setzen sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Pigment Calciumcarbonat (HC 90)
- Binder 1 Stärke
- Binder 2 Protein
- Cobinder 1 Polyvinylalkohol (PVA 6-98),
- Cobinder 2 Carboxymethylcellulose (Finnfix FF10),
- weiteres Additiv optischer Aufheller (OBA P01)

Die Herstellung der Streichfarbe erfolgt nach vorgegebener Rezeptur.

Bestandteil (in Teilen)	Variante 1	Variante 2
Pigment (CaCO ₂)	100	100
Binder 1 (Stärke)	7,5	3
Binder 2 (Protein)	1,5	6
Cobinder 1 (PVA)	0,4	0,4
Cobinder 2 (CMC)	0,3	0,3
opt. Aufheller	0,3	0,3

Es fanden sich verschiedene Rezepturen mit unterschiedlichen Proteinen die sich problemlos verarbeiten lassen und als Streichfarbe verwendet werden. Im Anhang dieses Berichtes sind die Ergebnisse zu den jeweiligen Proteinen detailliert aufgelistet.

4 Hochskalierung der Proteinmusterherstellung und Applikation

Vorgehen Bei der zweiten Phase handelt es sich um die Herstellung von je 1,5 Kg Proteinmuster im Technikumsmaßstab. Zu den ausgewählten Proteinmustern wurde noch ein weiteres Rapsproteinisolat (PPM_Isolat) hinzugenommen. Die Herstellung der isolierten Proteine erfolgte durch eine isoelektrische Fällung bei pH 4. Es wurde festgelegt, dass für eine bessere Verarbeitung der Proteinfraktion eine Erhöhung der Temperatur und eine Strichfarbherstellung bei pH 9 durchgeführt werden soll. Aus diesem Grund wurden die technofunktionellen Eigenschaften des Proteins in dieser Phase bei pH 9 untersucht.

4.1 Chemische Komposition der hergestellten Muster

Reproduzierbarkeit Ein Ziel dieser Phase war nicht nur die Rapsproteinherstellung im Technikumsmaßstab durchzuführen, sondern gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der vorherigen Phase zu untersuchen.. Wie in der ersten Phase liegen die Konzentrationen in Bereich >60% bei den modifizierten Proteinen, >70% bei den Konzentrationen und >90% bei dem Isolat. Mittels der photometrischen Methode wurde die Wirkung der Modifizierung auf die Rapsproteinmischungen gemessen. Bei der N-Acetylierung wurden die freien Aminogruppen mit Trinitrobenzensulfonsäure (TNBS) bestimmt [FIELDS 1972]. Die blockierte O-Gruppe (O-Acetylierung) wurde durch eine Deacylierung mit Hydroxylamin und eine Umsetzung der hierbei gebildeten Hydroxamsäure mit Eisen(III)-Chlorid bestimmt [HAABED 1996].

Modifizierungsgrad Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass bei PPM1:1_A eine Acetylierung der N-Terminalgruppe von 60% gemessen wurde, während bei PPM1:1_S und PPM1:1_M die Modifizierung mit Essigsäureanhydrid nur bis zu 26% der freien N-Gruppen blockiert wurden. Die O-Acetylierung zeigt bei PPM1:1_A 54%, bei PPM1:1_S 66% und bei PPM1:1_M einen maximalen Wert von 73%.

	TS (%)	Proteingehalt ^{*)} (%)	Konzentration (g Anhydrid / g Protein)	Modifizierungsgrad (%)	
				N-Blockierung	O-Blockierung
PPM_2E	92,7	73,5	-	-	-
PPM_Isolat	95,1	93,5	-	-	-
PPM1:1_A	92,2	63,7	0,25	59,6	54,4
PPM1:1_S	91,3	63,6	0,15	25,4	66,2
PPM1:1_M	91,9	66,4	0,10	26,4	72,7
PPM_Hy-2	93,1	65,2	0,10	-	-

^{*)}bezogen auf die TS

Die Proteinkonzentrationen zeigen keine signifikante Abweichung im Vergleich zu der ersten Phase. Der Modifizierungsgrad deutet darauf hin, dass bei der Modifizierung von PPM1:1_A mehr als 50% der O- und N-Reste der Aminogruppe blockiert wurden. Mit dieser Blockierung nimmt die potentielle positive Ladung der Proteine ab. Daraus folgend führt ein Anstieg der negativen Nettoladung zur Auffaltung der Proteinstruktur und damit möglicherweise zu mehreren Dissoziationsprozessen der Proteine. Dies verursacht eine Verbesserung der funktionellen Eigenschaften, z. B. eine hohe Löslichkeit und Emulsionsbildungskapazität, sowie eine Verbesserung der Grenzoberfläche von Filmen [SCHMADKE 1981, CHOI 1982].

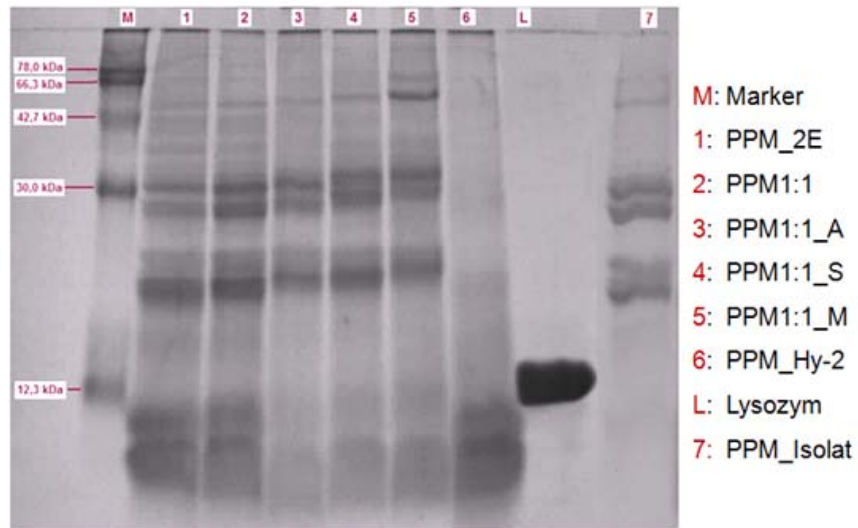
Die Modifizierung mit Bernsteinsäureanhydrid und Maleinsäure (PPM1:1_S und PPM1:1_M) zeigt einen Effekt der Blockierung der O-Gruppe bis zu 72%. Dagegen hatte sie auf die N-Gruppe keine große Auswirkung (nur 26%). Die Succinylierung und die Maleinylierung eines Proteins bewirkt die Erhöhung der negativen Nettoladung des Proteinsmoleküls, d.h. es tritt eine verstärkte Neigung zum Zerfall des Proteins in seine Untereinheiten auf und dadurch eine Entfaltung der Polypeptidketten [FRANZEN 1976, WESTPHAL 2003].

Diese Auswirkung verändert die funktionelle Gruppe und dadurch die funktionellen Eigenschaften der Proteine, so können die Gelbildungs- und Emulgiereigenschaften verbessert, sowie die Schaumbildungskapazität erhöht werden [SCHWENKE 1989]. Die Verwendung von Hydrolyase (z.B. Pepsin) im sauren Bereich führt zu Produkten mit niedrigerer Molmasse. Ein solcher Effekt verursacht die Erhöhung der Löslichkeit oder eine Änderung der rheologischen Eigenschaften (Verringerung der Viskosität) [HOWELL 1996].

4.2 SDS-Elektrophorese

Enzymatische Modifizierung

Der Effekt der chemischen bzw. enzymatischen Modifizierung ist durch die SDS-Page Elektrophorese zu erkennen. In einer SDS-Page werden die Hauptproteinfraktionen in Polypeptid-Streifen (denaturierte Form) dargestellt. Die Albumin-Polypeptide sind im Bereich von 8 bis 10 kDa zu finden, während die Globulin-Polypeptide im Bereich zwischen 20-30 kDa erkennbar sind.



	1	2	3	4	5	6	L	7
Albumin	56,3	45,6	19,3	24,8	31,6	96,1		2,8
Globulin	40,8	50,8	77,7	71,0	57,7	3,9		91,0
n.d.	2,9	3,6	3,0	4,2	10,7	0,0		6,2

Die Abbildung stellt die Molekulargewichtverteilung aller Proteinmuster dar. PPM_2E z.B. enthält 56% Albumine und 41% Globuline. Das nicht modifizierte Protein (PPM1:1) zeigt ähnliche Werte mit 46% Albuminen und 51% Globulinen. Die modifizierten Proteine zeigen eine Molekulargewicht-Vergrößerung der schwereren Untereinheiten, vor allem einen Massenzuwachs der α - und β -Kette (leichte Verschiebung nach oben). Dies geschieht wegen der Addierung einer Anhydrid-Gruppe an der freien H-Gruppe, was durch die Modifizierung verursacht wurde [Westphal 2003]. Im Albumin-Polypeptide-Bereich ist außerdem im Vergleich zu PPM1:1 ein großer Unterschied zu sehen. Eine Verminderung der Menge an Albuminen ist bei PPM1:1_A, PPM1:1_S und PPM1:1_M bis zu 31% nachzuweisen. Dagegen ist die Menge an Globulin höher geworden. PPM_Hy-2 zeigt in seiner Komposition eine deutlich höhere Menge an Napin-Polypeptiden. Dies hat seine Ursache in der Hydrolyse durch Pepsin, die eine Abspaltung der Aminosäurekette bis zur freien Aminosäure zur Folge hat (Brechung der Aminosäurekette) [Belitz 2003].

4.3 Granulometrische Eigenschaften der Proteinmuster

Reproduzierbarkeit Die granulometrische Messung in der 2. Phase ergab ähnliche Ergebnisse wie bei der Phase 1. 90% des PPM1:1_S wiesen eine Partikelgröße von <10 µm auf. Bei PPM_2E und PPM1:1_A waren ca. 85% ihrer Partikelgröße kleiner als 90%. Die Voraussetzung für den Vorstrich wurde somit auch von PPM_2E PPM1:1_A und PPM1:1_S erreicht.

Eine Reproduzierbarkeit der Partikelgröße wurde in Phase 2 bestätigt. Die Hochskalierung der Proteinherstellung zeigt keinen großen Einfluss auf die Partikelgröße des Proteins.

4.4 Optische Eigenschaften

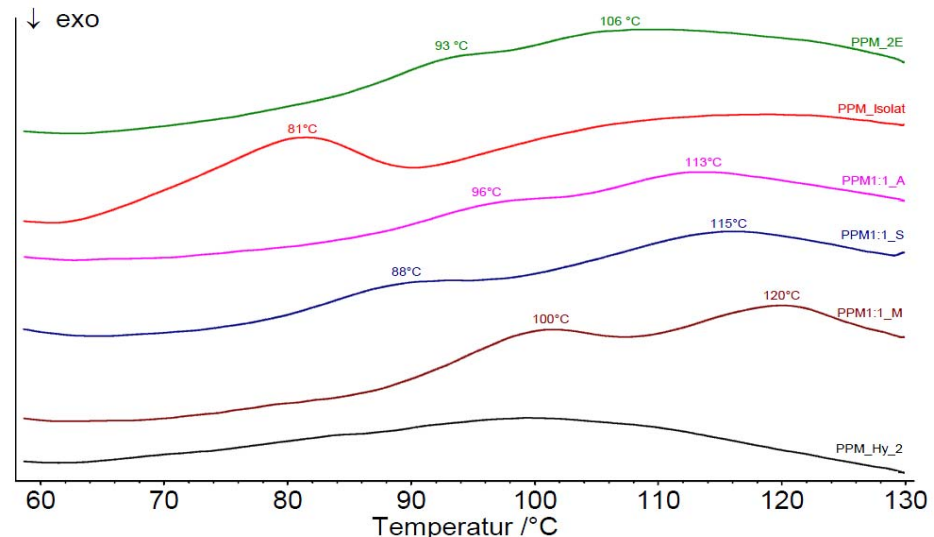
Veränderung des Farbbereiches Es konnten Farbänderungen gegenüber den im Labormaßstab hergestellten Mustern beobachtet werden. Die Proteinmuster lagen im Bereich Gelb-Rot. Für das menschliche Auge zeigten die Muster eine Farbe von dunklem Gelb (PPM_Isolat) bis hin zu einer bräunlichen Farbe bei PPM_2E und den modifizierten Proteinen.

Trotz ihrer Lage im Bereich Gelb-Rot zeigen die Proteinmuster im Vergleich zu der Phase 1 eine signifikante Abweichung in der Farbe. Bei den neuen Proben ist eine Verschiebung in Richtung Gelb zu. Die Ursache dieser Farbänderung konnte nicht eindeutig herausgefunden werden. Höchstwahrscheinlich liegt es an dem Ausgangsmaterial selbst (Erntezeit, Lagerbedingungen, etc.).

4.5 Thermische Eigenschaften

Ergebnisse

Mittels Differential screening calorimetry–DSC kann eine partielle oder vollständige Änderung der nativen Proteinkonformation gezeigt werden. Tritt bei einer bestimmten Temperatur (Abkühl- und Heizrate) eine Strukturänderung des Proteins auf, so ist dies durch einen Peak im Thermogramm erkennbar [FARKAS 1996, BEHLAU 1989]. Die Strukturänderung der Proteine wird auch häufig „Denaturierungsgrad von Proteinen“ genannt. Der Denaturierungsgrad beeinflusst direkt und maßgeblich deren Ausbeute und funktionelle Eigenschaften [BELITZ 2001, SALLEH 2002].



In der Abbildung sind die Thermogramme der Proteinmuster dargestellt. PPM_2E zeigt zwei Peaks, einen bei 93°C und einen bei 106°C. Das PPM_Isolat hat einen Peak bei 81°C. Die modifizierten Proteine zeigten eine Proteinstrukturänderung zwischen 96°C und 115°C. Dagegen war bei dem hydrolysierten Protein kein Peak zu sehen, das deutet darauf hin, dass bei dem Protein keine Strukturänderung stattgefunden hat.

WU [2008] und URUAPKA [2006] berichten in ihren Arbeiten über die Anwesenheit von Globulin und Albumin, die mittels thermodynamischer Messungen festgestellt wurde. Globulin z. B. zeigt in isoliertem Zustand eine Denaturierungstemperatur von 80 bis 90°C. Albumin dagegen eine Temperatur von 100 bis 110°C. SCHWENKE [1989] findet heraus, dass die Thermoresistenz des Albumins um 15°C höher ist als die des Globulins.

Die unterschiedlichen Werte der Thermoresistenz der Proteine könnten ihre Ursache in der Proteinfraktions-Zusammensetzung haben. Das PPM_Isolat zeigt eine deutliche Anwesenheit von Globulin-Fractionen, und deshalb einen Peak bei 81°C. PPM_2E weist zwei flache Peaks auf. Dieser Verlauf deutet auf eine sehr starke Denaturierung der Proteine hin. Die modifizierten Proteinmuster zeigen eine deutliche Erhöhung der Denaturierungstemperatur. Dieser Effekt wird durch die Verknüpfung der Anhydrid-Gruppe an der Aminogruppe verursacht, die noch eine Carbonyl-Gruppe (COO-) enthält. Diese Carbonyl-Gruppe erhöht die Thermoresistenz der mit Anhydrid verknüpften Proteinmoleküle [CHOI 1982].

4.6 Funktionelle Eigenschaften

Proteinlöslichkeit und Schaumbildung

In der folgenden Tabelle ist die Löslichkeit sowie die Schaumbildungseigenschaften der Proteine dargestellt. PPM_2E und PPM1:1_A erreichen mit 51% die maximale Löslichkeit aller Proteinmuster, dagegen zeigt das PPM_Isolat die niedrigste Löslichkeit mit 31%. Die Untersuchung der Schaumeigenschaften der Proteinmuster zeigte, dass PPM_Hy-2 mit 327% die höchste Schaumbildungskapazität hat. Während bei dem PPM_Isolat mit 187% der niedrigste Wert gemessen wurde. Die Schaumstabilität der Proteinmuster war bei PPM1:1_M minimal (10%), während das PPM_Hy-2 mit 71% die höchste Stabilität aufweist.

	Proteingehalt (%)	Proteinlöslichkeit* (%)	Schaumbildung (%)	Schaumstabilität ** (%)
PPM_2E	73,5	51,7	287,0	63,3
PPM_Isolat	93,5	31,3	187,0	50,0
PPM1:1_A	63,7	51,1	290,0	34,5
PPM1:1_S	63,6	36,1	297,0	58,4
PPM1:1_M	66,4	48,4	243,0	10,1
PPM_Hy-2	65,2	37,9	327,0	71,4

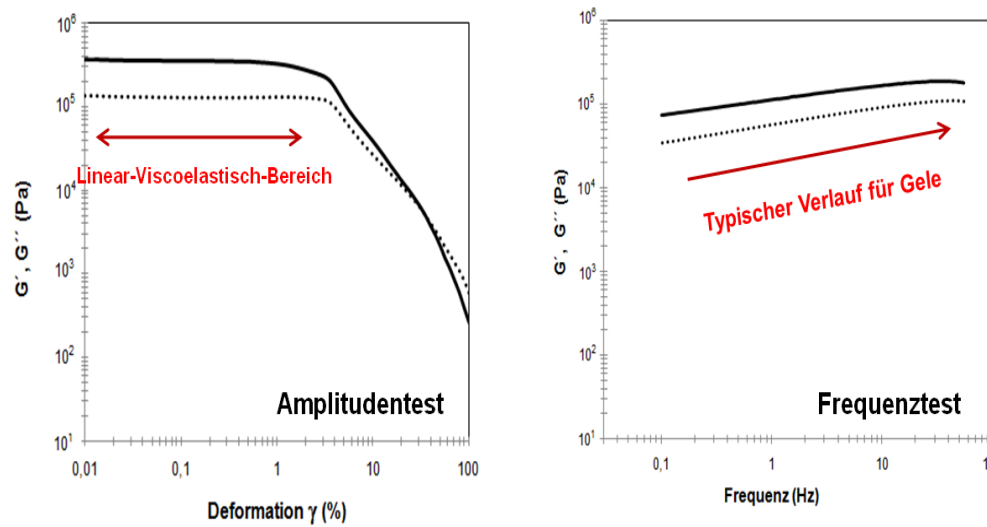
*)Proteinlöslichkeit bei pH 9

**)Schaumstabilität nach 2h

Die Löslichkeit verhält sich im Vergleich zur Phase 1 ähnlich. Obwohl bei dieser Phase der pH-Wert bei 9 eingestellt wurde, zeigten die Werte keine Verbesserung im Vergleich zu der vorherigen Phase. KLOCKEMAN [1997] berichtet über eine Proteinlöslichkeit bis zu 60% von Proteinisolaten aus Canola. Dagegen berichten THOMPSON [1982] und YOSHI-STARK [2008] von einer besseren Löslichkeit bei ultrafiltrierten Proteinkonzentraten im Vergleich zu den Isolaten. Das heißt, dass eine Löslichkeit vom Rapsproteinisolat bis zu 26% und von ultrafiltriertem Protein bis zu 90% nachgewiesen werden konnte. DUA [1996] und DON [2011] berichten außerdem von einer niedrigen Proteinlöslichkeit bei modifiziertem Protein. Die Schaumbildung wird von dem Molekulargewicht der Proteinfractionen direkt beeinflusst. Die 2S Proteinfractionen (Albumine) zeigen eine gute Schaumbildung [SCHWENKE 1990, DON 2011]. Diese kleinen Proteinfractionen spielen wegen ihrer Viskosität, die eine stabile Schaumbildung verursacht, eine wichtige Rolle [DON 2011, WESTPHAL 2003]. Dieser Effekt könnte seine Ursache in einer schnellen Erreichung der Grenzfläche-Diffusion haben. Dieser Prozess hängt wiederum vom Molekulargewicht des Proteins ab. Daraus folgt, dass die kleinen Proteine schneller an die Grenzfläche diffundieren als die großen [WESTPHAL 2003].

Gelbildung

Die Gelbildung wurde mittels rheologischer Messung durchgeführt. Im Gegenteil zu der Standard-Gelbildungsmessung von Proteinen, die nur eine qualitative Aussage beschreibt, ist es möglich mit Hilfe eines Rheometers quantitative Messungen durchzuführen. Das Ziel ist die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes bei einer bestimmten Temperatur [BELITZ 2001]. So wird der Gel-Charakter der Proteinsuspension charakterisiert. Vorher wird die Suspension erhitzt (Temperaturtest), dann wird durch den Amplitudtest der viskoelastische Bereich bestimmt. Anschließend wird der Gel-Charakter der Suspension durch einen Frequenztest ermittelt.



Typischer Verlauf einer rheologischen Messung. Rechts: Amplitudentest kurve. Links: Frequenztest. (G' : Speichermodul, G'' : Verlustmodul)

Aus der Abbildung ist der typische Verlauf des Amplitudentests und Frequenztests zu sehen. Damit können Aussagen über das Verhalten des Speicher- (G' :Elastisches Verhalten) und Verlustmoduls (G'' :Viskoses Verhalten) gemacht werden. Außerdem zeigt die Probe, wenn das viskose Verhalten dominiert ($G'' > G'$), einen Flüssigkeits-Charakter an. Wenn dagegen der Elastische dominiert ($G' > G''$), zeigt die Probe den Gel-Charakter an.

Die folgende Tabelle zeigt die rheologischen Messungen aller Proteinmuster. Der Amplitudentest stellt den Verlauf des Speichermoduls und der Muster mit zunehmender Deformation dar. Mit einem Speichermodul von 3,57 MPa und einem Verlustmodul von 0,67 MPa entspricht z. B. das PPM_Isolat bis zu einer Deformation von etwa 1% im linear viskoelastischen Bereich einem Gel-Verhalten ($G' > G''$). Ein solcher Effekt ist bei allen Proben zu sehen. Der Verlauf aller Proteinmuster deutet auf einen Gel-Sol- Charakter ($G' > G''$) hin.

	Amplitudentest		Frequenztest			
	$\gamma = 1\%$		$f = 0,1 \text{ Hz}$		$f = 10 \text{ Hz}$	
	G' (MPa)	G'' (MPa)	G' (MPa)	G'' (MPa)	G' (MPa)	G'' (MPa)
PPM_2E	1,64	0,48	0,65	0,23	0,84	0,31
PPM_Isolat*	3,57**	0,67**	2,10	0,39	3,01	0,58
PPM1:1_A	1,87	0,50	0,45	0,14	0,36	0,13
PPM1:1_S	0,98	0,30	0,45	0,14	0,69	0,24
PPM1:1_M	3,57	1,10	0,79	0,24	0,80	0,26
PPM_Hy-2	0,43	0,15	0,21	0,07	0,31	0,12

*) Suspensionskonzentration: 30% (w/w); **) $\gamma = 0,1\%$

Der Frequenztest zeigt bei PPM_2E, PPM_Isolat, PPM_1:1_S, und PPM_Hy-2 einen deutlichen Gel-Charakter. So stieg z.B. der Verlauf des Frequenztests bei PPM_Isolat zwischen 0,1 und 10 Hz von 2,10 auf 3,01 MPa.

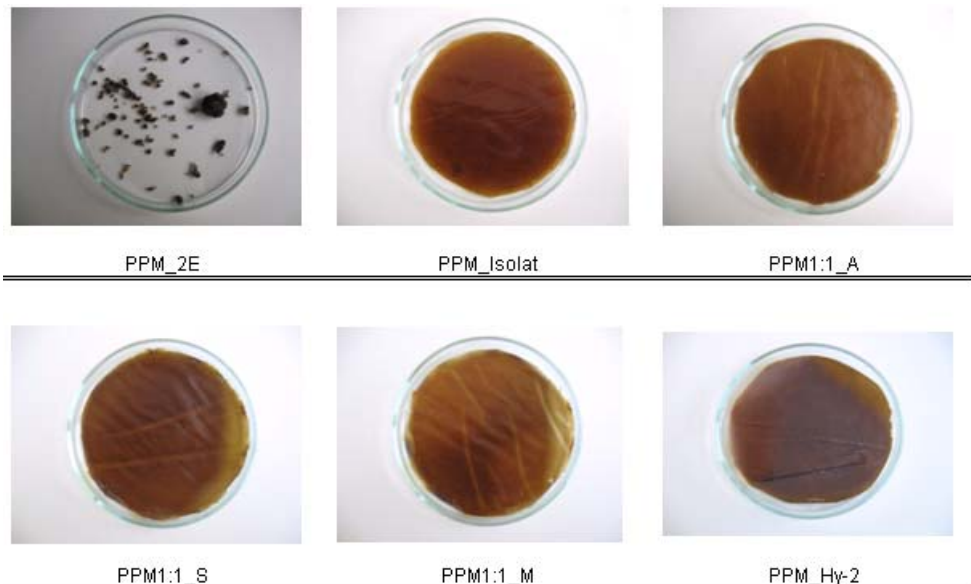
Dagegen nahm der Verlauf bei PPM1:1_A im gleichen Frequenzbereich von 0,45 auf 0,36 MPa ab. Außerdem wiesen die Werte von 0,79 und 0,80 MPa bei PPM1:1_M auf einen absteigenden bzw. parallelen Verlauf hin. Hier zeigen beide Proteinmuster einen deutlichen Dispersion-Charakter.

KINSELLA [1979] berichtet, dass die globulären Proteine in einem basischen Milieu fähig sind, Gel zu bilden. BELITZ [2001] berichtet außerdem, dass eine Erhöhung der Temperatur eine Denaturierung der Proteine verursacht und deshalb eine Gelbildung entsteht. Bei dieser Gelbildung handelt es sich um eine thermische Auffaltung (zwischen 80 und 90°C) des Proteins. Diese Auffaltung führt zu einer Freilegung von Aminosäureketten, die intermolekulare Wechselwirkungen eingehen können und das Gelnetzwerk ergeben. Ein Grund dafür, dass PPM1:1_A und PPM_M keinen Gel-Charakter aufweisen, könnte sein, dass die Auffaltung der Proteine durch Erhitzung nicht erreicht wird, denn eine Erhitzung bis 80°C bei dem Temperaturtest brachte keine Strukturänderung. Deshalb haben diese Proteinmuster kein Gel-Netzwerk gebildet. Eine Strukturänderung wird nach der DSC- Messung bei Temperaturen höher als 95° erreicht.

4.7 Filmbildung

Adhäsive Kräfte bei der Filmbildung

Nach der Untersuchung der Gelbildung wurde auch die Filmbildung der hergestellten Proteine getestet. Die Filmbildung wird prinzipiell durch adhäsive Kräfte zwischen Polymeren verursacht, die durch eine Temperaturerhöhung zu erreichen ist [WESTPHAL 2003]. Die erhitzten Proteinlösungen wurden bei Raumtemperatur abgekühlt und mehrere Tage beobachtet. Die Filmbildung wurde zwischen 1 bis 3 Tagen erreicht.



Fotographische Darstellung der Filmbildung von Proteinen. Die Photos wurden 4 Tage nach ihrer Herstellung aufgenommen. Dunkelheit der PPM-Hy-2 wegen der Anwesenheit eines Untersatzes.

Die fotografischen Darstellungen zeigen die Filmbildung nach 4 Tagen. Hier ist die Filmbildung von PPM_Isolat, PPM1:1_A, PPM1:1_S, und PPM1:1_M zu sehen. Dagegen zeigte das PPM_2E keine Filmbildung, sondern eine unvernetzte Klumpenbildung. Das Muster PPM_Hy-2 wies ein klebmäßiges Verhalten auf, es bildete nach 3 Tagen einen Film, mit der Besonderheit, dass auf dem Untersatz eine starke Adhäsion zu sehen war. Die Erhitzung auf 90°C verursachte eine kohäsive Netzwerk-Bildung zwischen den denaturierten Proteinen. Diese Netzwerkbildung wird bei der Einstellung der pH-Werte (pH 9) noch weiter vereinfacht, wobei sich die Solubilisierung der Proteine erhöht. Dadurch können die globulären Proteine einfach die oben genannte Netzbildung erreichen [BELITZ 2001, WESTPHAL 2003]. Der Effekt von PPM_2E, wo keine Filmbildung zu sehen war, könnte durch eine Koagulation bei 60°C und der Zugabe von Hydroxy-Gruppen (OH) verursacht worden sein. Diese OH-Gruppe blockiert die Proteine, wodurch sie nicht mehr fähig sind Wasser zu binden und kein Gel mehr bilden können [BELITZ 2001]. Die Klebeigenschaft von PPM_HY-2 könnte durch die kleine Molmasse der Proteinfractionen verursacht werden. Diese kleinen Seitenketten der Proteine verursachen und verbessern die Adhäsions-Eigenschaften der Proteine [GROß 2012].

4.8 Einsatz in Streichfarben

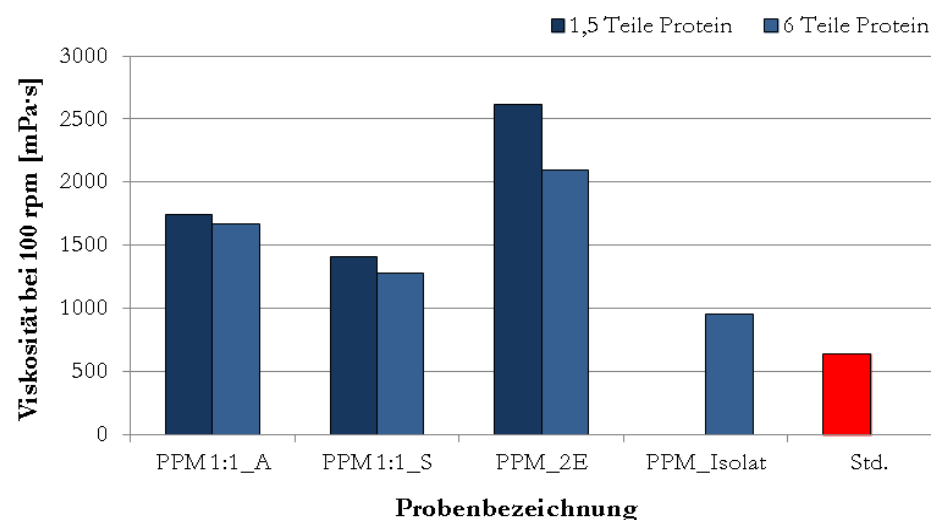
Herstellung der Kartonmuster

Mit den zu untersuchenden Proteinmustern wurden Streichfarben hergestellt, mit 1,5 Teilen Rapsprotein als vorgesehene Mindestmenge und mit 6 Teilen als maximale Menge. Es wurden entsprechend 7,5 und 3 Teile Dextrin eingesetzt, um den gesamten Bindemittelanteil auf 9 Teile einzustellen. Der pH-Wert der Streichfarbe wird von den einzelnen Komponenten bestimmt. Dieser wurde bei allen Formulierungen mit NaOH auf ca. 8,5 eingestellt.

Weiterhin wurde eine Referenz-Streichfarbe (Std.) hergestellt. Hierbei handelt es sich um eine Standard-Streichfarbe auf Basis rein synthetischer Bindemittel, die für den Vorstrich von Karton verwendet wird und für die Herstellung von Offsetdruckkartons der industriellen Praxis entspricht. Die Strichrezepturen sowie Messdaten der Streichfarben sind im Anhang zusammengefasst. Die Streichfarben werden mit einem Handrakelgerät auf den Karton aufgetragen. Das Strichgewicht wurde auf 20 g/m² eingestellt. Die Trocknung der gestrichenen Kartonmuster erfolgte im Trockenschrank bei 120°C.

Viskosität

Die Viskositätsmessung wurde bei einer Temperatur von ca. 23 °C durchgeführt. Die Messergebnisse sind in der Abbildung dargestellt.

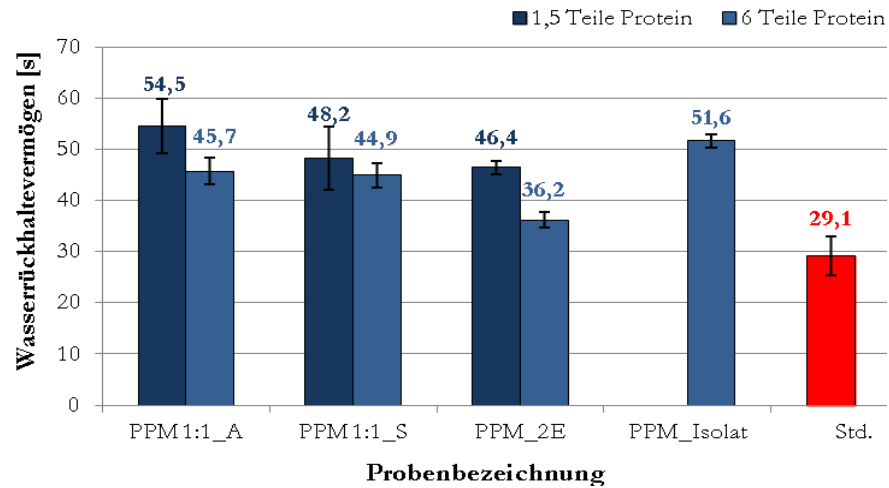


Als unkritisch wird allgemein eine Streichfarbenviskosität von 1200 mPa·s angenommen, wobei auch jeweilige Bedingungen des Streichprozesses berücksichtigt werden müssen. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass verschiedene Proteinmuster die Viskosität der Streichfarben unterschiedlich beeinflussen. Allgemein gesehen liegen die Viskositätswerte aller proteinhaltigen Streichfarben höher als die der Standardfarbe. Dabei bleiben die Proben mit Proteinmustern PPM 1:1_S und PPM_Isolat im unkritischen Bereich, während zwei weitere Produkte, vor allem PPM_2E die Viskosität der Streichmassen deutlich erhöhen.

Die Auswirkung der Proteinmenge auf die Streichfarbenviskosität ist schwer zu beurteilen, da die Proben unterschiedliche Feststoffgehalte aufweisen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kann man grob einschätzen, dass der Einfluss nur gering ist.

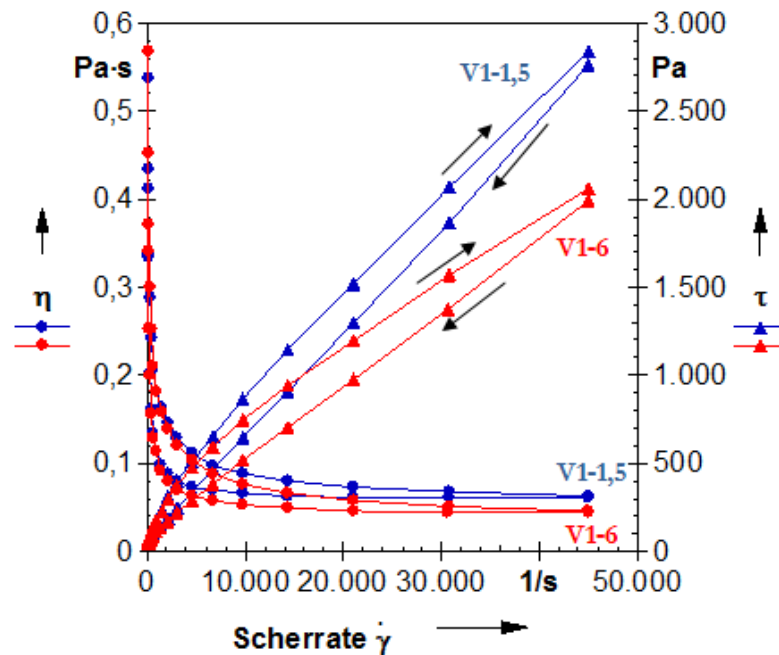
Wasserrückhaltevermögen

Die Ergebnisse der WRV-Messung zeigten keine wesentlichen Unterschiede zwischen Streichfarben auf Basis natürlicher Rohstoffe. Jedoch wies die eingesetzte Standardfarbe ein leicht geringeres Wasserrückhaltevermögen auf.



Rheologische Eigenschaften

Die rheologischen Messungen zeigten, dass alle untersuchten Streichfarben ein strukturviskoses und thixotropes Fließverhalten besitzen und somit eine grundlegende Anforderung für die Applikation erfüllen. Die Messergebnisse der jeweiligen Untersuchungen sind im Anhang enthalten. Als Beispiel sei hier die Fließ- und Viskositätskurven der Streichfarbe mit dem Proteinmuster PPM 1:1_A gezeigt.



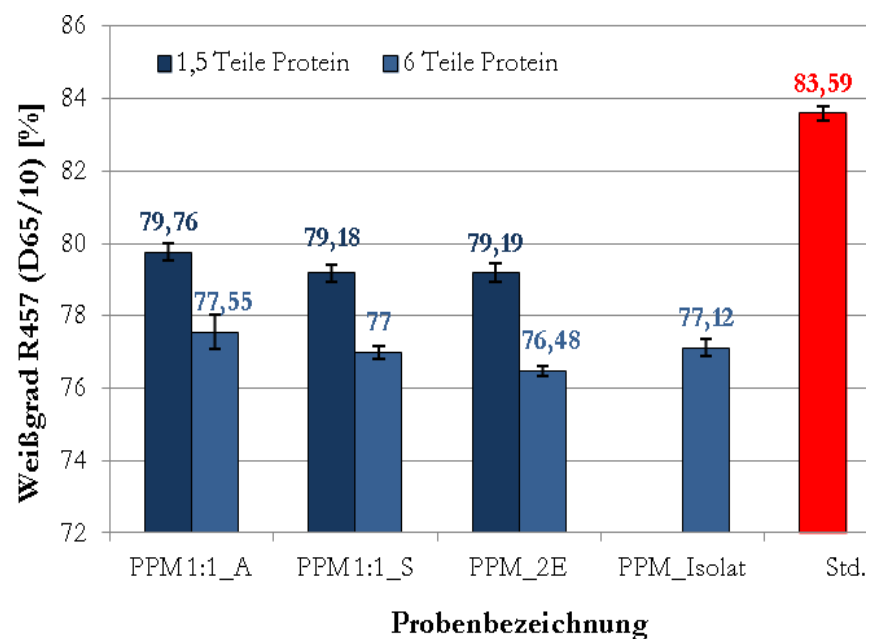
4.9 Eigenschaften am gestrichenen Karton

Rauhigkeit

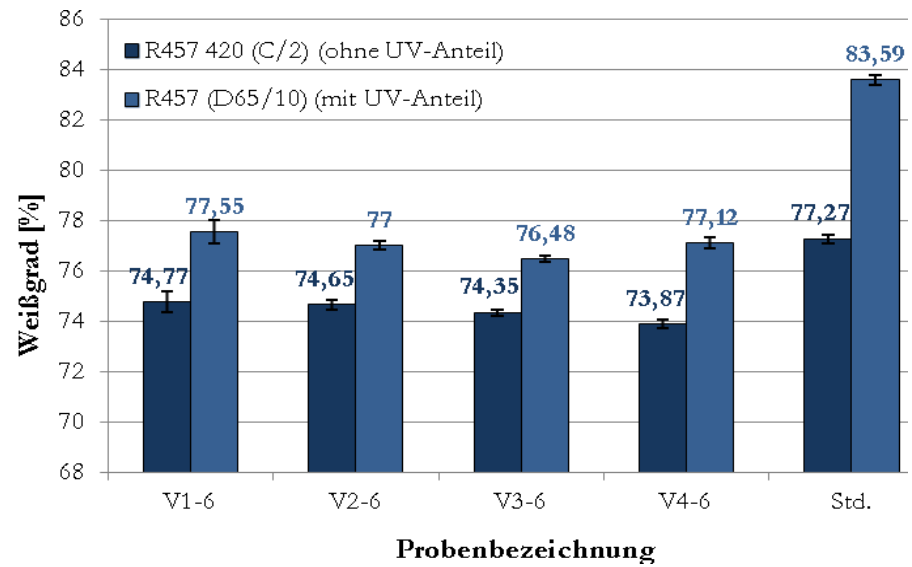
Es wurden keine wesentlichen Unterschiede in der Rauigkeit der gestrichenen Kartons festgestellt. Alle Messwerte lagen im Streubereich des Messverfahrens. Somit konnte keine Beeinflussung der Rauigkeit sowohl durch die Proteine als auch durch die Proteinmenge nachgewiesen werden. Die Messwerte bewegen sich im Bereich zwischen 413 und 641 ml/min.

Optische Eigenschaften

Die Messungen des Weißgrads und der Farbwerte belegen den Einfluss der Proteine auf die optischen Eigenschaften des Striches. Die untere Abbildung zeigt diesen Einfluss am Vergleich zum Standard. Durch den Ersatz synthetischer Bindemittel mittels Rapsproteine nimmt der Weißgrad der gestrichenen Oberfläche ab. Darüber hinaus verändert sich die Weiße in Abhängigkeit vom Anteil des Proteins. Zwischen den unterschiedlichen Proteinarten war bei gleichem Anteil kein signifikanter Unterschied festzustellen.



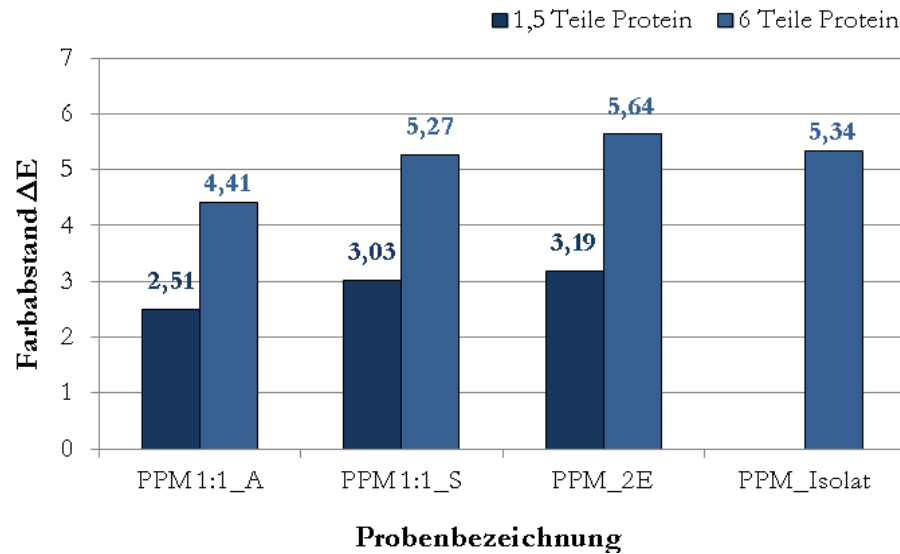
Durch entsprechende Weißgradmessungen unter Verwendung unterschiedlicher Lichtarten (mit und ohne UV-Strahlen) konnte die Wirkung eines optischen Aufhellers gezeigt werden. Die Untersuchungen ergaben, dass der Einsatz von optischen Aufhellern zur Verbesserung des Weißgrads zwingend erforderlich ist.



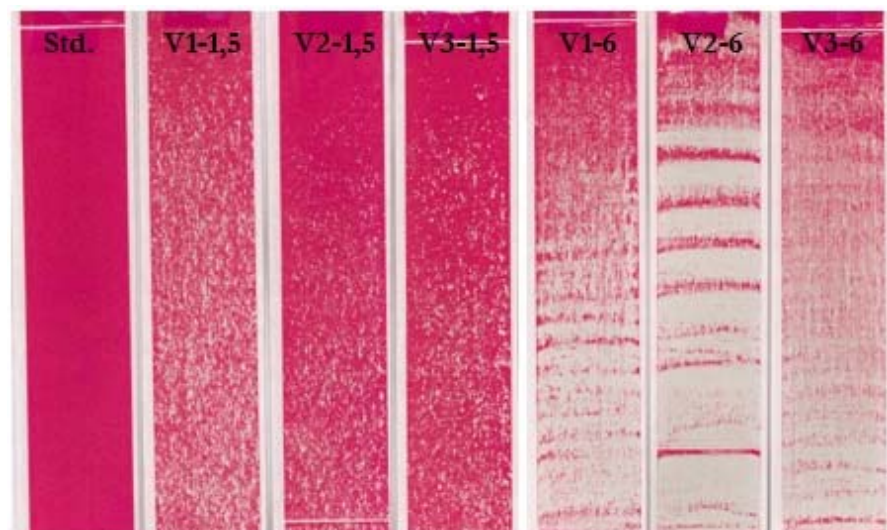
Farbabstand zum Standard

Aus den ermittelten Farbort-Diagrammen wurde ersichtlich, dass die Farbe des gestrichenen Kartons sowohl vom Proteinpuster als auch vom Anteil des Proteins abhängig ist. Die Messergebnisse der Farbwerte proteinhaltiger Streichfarben ergaben im Vergleich zu denen der Standardfarbe eine Verschiebung des Farbortes in Richtung rot bzw. gelb-grün.

Zwischen den proteinhaltigen Streichfarben und der Referenz-Streichfarbe besteht ein deutlicher Farbunterschied ($\Delta E > 1,5$). Die folgende Abbildung fasst die Ergebnisse des Farbabstands zum Standard zusammen.

**Rupffestigkeit**

Der Rupftest belegte, dass die Anwendung der Rapsproteine als Binder in Streichfarben zur Verschlechterung der Rupffestigkeit führt. Diese war bei allen proteinhaltigen Strichen nicht ausreichend und änderte sich mit dem Proteinanteil. Die Rupftestergebnisse der jeweiligen Varianten im Vergleich zur Standardstreichfarbe zeigt die untere Abbildung.



Optimierung

Der erste Optimierungsschritt bestand darin, den maximale Proteinanteil auf 4 Teile herab zu setzen. Der Streichfarbe wurden weitere Additive zugesetzt. Darunter Vernetzer zur Härtung des Striches und Verdickungsmittel, mit dem das Wasserrückhaltevermögen der Streichmassen erhöht und damit die mögliche Bindemittelpenetration in den Rohkarton verringert werden sollten. Im zweiten Schritt wurden optimale Verdicker- und Vernetzeranteile für eine ausreichende Rupffestigkeit der Striche erarbeitet. Dazu wurden mit den Proteinmustern PPM 1:1_A, PPM 1:1_S und PPM_2E jeweils fünf Streichfarben mit unterschiedlichen Mengen der beiden Additive hergestellt. Der Proteingehalt betrug bei allen Proben 4 Teile, der Stärkegehalt wurde entsprechend auf 5 Teile erhöht. Der Feststoffgehalt der Streichfarben betrug ca. 64 %.

In einem weiteren Optimierungsschritt wurde der Proteingehalt der Streichfarben auf 5 Teile erhöht.

Durch die Optimierung der Streichfarbenrezeptur wurde eine deutliche Verbesserung der Rupffestigkeit der Kartonstriche erzielt. Die untersuchten Muster hatten zwar je nach Streichfarbenzusammensetzung eine geringe Rupfgeschwindigkeit, wiesen aber im Vergleich zu Ergebnissen der ersten Versuchsreihe ein viel geringeres Rupfen auf.

Optimierung

Durch Zusatz von Verdicker und Vernetzer sowie Verringerung des Proteinanteils konnte die Verbesserung der Trocken-Rupffestigkeit der gestrichenen Muster erreicht werden. Andererseits wurde die Viskosität der Streichfarben deutlich erhöht. Basierend auf den Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe wurde eine Vorstrich-Rezeptur für den Pilotversuch festgelegt. Durch Aufbringen eines Deckstrichs kann eine Steigerung der optischen Eigenschaften erreicht werden. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass beim zweifachen Streichen der Einsatz optischer Aufheller im Vorstrich überflüssig ist.

5 Hochskalierung der Proteinherstellung und Applikation im Technikumsmaßstab

5.1 Proteinherstellung im klein-technischen Maßstab

Herstellung

Es wurden drei ausgewählten Proteinmustern zu je 15 Kg hergestellt, ein Konzentrat (PPM_2E), ein Isolat (PPM_Isolat) und ein modifiziertes Protein (PPM1:1_A). Das Proteinkonzentrat (PPM-2E) und die modifizierten Proteine (PPM1:1_A) zeigten eine Konzentration bis zu 68%. Dagegen zeigte das PPM_Isolat eine deutlich höhere Konzentration. Inhaltsstoffe wie Asche, Faser und Fett waren dadurch unterschiedlich. Die Wiederholbarkeit der Proteinherstellung im Vergleich zu den Phasen 1 und 2 wurde bei dieser Phase bestätigt. Der gesamte Prozess wurde so eingestellt, dass eine effektive Gewinnung der Proteine erreicht werden konnte. Darüber hinaus wurden das PPM_Isolat und das PPM_2E aus demselben Ausgangsmaterial gewonnen. Die Herstellung des PPM1:1_A erfolgte durch eine Mischung der beiden Proteinfractionen.

Im Durchschnitt ergab sich eine Produktausbeute von 23% bezogen auf das Ausgangsmaterial. Diese Produktausbeute entspricht einer Extrahierbarkeit von 41% des im Ausgangsmaterial enthaltenen Proteins. Individuell zu betrachten ist die Herstellung von PPM_2E und PPM_Isolat, bei welchen eine Produktausbeute von 9% bzw. 6% erreicht wurde. Nach einer Hochrechnung ergibt die Herstellung von modifiziertem Protein allerdings eine Produktausbeute von 13%. Dafür wurde eine Extrahierbarkeit bis zu 24% erreicht.

	Proteingehalt* (%)	TS (%)	Produkt- ausbeute** (%)	Protein- Extrahierbarkeit*** (%)
PPM1:1	-	-	22,8	41,1
PPM_2E	70,2	93,1	9,2	19,0
PPM_isolat	91,9	94,6	5,8	16,1
PPM_1:1_A	63,5	93,8	12,6	23,8

*) Bezogen auf die TS

**) Bezogen auf das Ausgangsmaterial

***) Bezogen auf das enthaltene Protein im Ausgangsmaterial

Unter den Extraktionsbedingungen wurden der pH-Wert, das Fest-Flüssig-Verhältnis und die Extraktionstemperatur vorheriger Untersuchungen genannt [MOHAMED 2010, KRAUSE 2007, KROLL 2007]. Nach dem bisherigen Stand des Wissens gibt es zahlreiche Extraktionsmethoden [KRAUSE 2007], allerdings aber noch keine standardisierte Methode für die Rapsproteinextraktion, die eine maximale Ausbeute und Extrahierbarkeit sichern würde. Ein Grund dafür ist u. a. die Proteinstruktur (Anwesenheit von Albumin und Globulin). Eine große Rolle spielt auch die Anwesenheit von Begleitstoffen, wie Sinapinsäure, und Glucosinolaten, die im Laufe des Prozesses mit dem Protein reagieren und dadurch eine Verschiebung der funktionellen Charakteristiken des Proteins verursachen [SCHWENKE 1990, KRAUSE 2007, DON 2011, MOHAMED 2010].

Optimierung der Temperatur

Generell ist die Extraktionstemperatur so zu wählen, dass die Denaturierungstemperatur der einzelnen Proteinfractionen nicht überschritten wird. Außerdem ist es vorteilhaft, die Proteine im nativen Zustand im Extrakt vorliegen zu haben. Nach bisherigen Erkenntnissen beginnen bestimmte Fraktionen der pflanzlichen Proteine ab einer Temperatur von 60°C zu denaturieren. Eine Denaturierung verursacht eine Verringerung der Proteinlöslichkeit [WESTPHAL 2003, SCHWENKE 1990, KRAUSE 2007, u.a.] Nach RUIZ JR [1976], MURRAY [1985] UND RADWAN [1975] hat die Extraktionstemperatur einen geringen Einfluss auf die Löslichkeit des Stickstoffes in pflanzlichen Proteinen. In einem Bereich von 20°C bis 60°C stellten sie bei verschiedenen pH-Werten (von 2-12) keine signifikanten Unterschiede in der Proteinlöslichkeit fest. Im Rahmen dieses Projekts wurde eine Temperatur von 45°C als Standard Temperatur genommen.

Fest-Flüssig-Verhältnis

Es gibt nur wenige und unzureichende Informationen über ein optimales Fest-Flüssig-Verhältnis für die Extraktion von Rapsproteinen. In der allgemeinen Literatur werden Größenordnungen von s:l=1:3 bis s:l=1:100 beschrieben [MURRAY 1985, AMAN 1977, ALUKO 2001]. RUIZ JR. 1976 berichtet, dass bei einer Proteinherstellung bei einem Fest: Flüssig-Verhältniss im Bereich von 1:10 bis 1:40 die Stickstofflöslichkeit nur minimal um 2% schwankt.

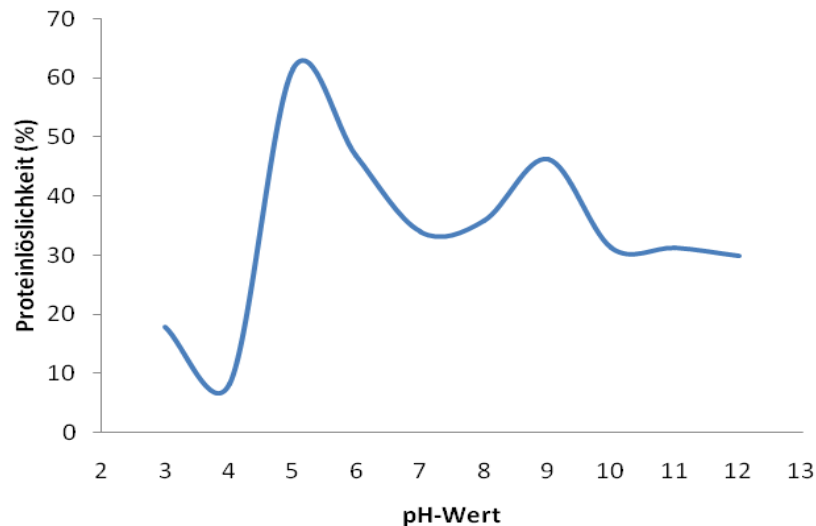
Eine Variation des Fest-Flüssig-Verhältnisses von 1:5, 1:10 und 1:20 wurde getestet. Die Untersuchung wurde im Pilotmaßstab durchgeführt. Hieraus ergab sich, dass mit dem 1:5-Verhältnis 41% der im dem Ausgangsmaterial enthaltenen Proteine extrahiert wurden. Die PPM-Methode (Verhältnis 1:10) ergab mit 41% der Extrahierbarkeit ähnliche Werte. Dagegen deutet bei dem 1:20-Verhältnis eine signifikante Abnahme der Extrahierbarkeit auf 37% hin. Eine Erhöhung der gesamten Extrahierbarkeit durch das Fest-Flüssig-Verhältnis ist nicht zu sehen. Dieser Effekt wird außerdem bei den Proteinkonzentrationen nach jeder Extraktion nachgewiesen. Die 1. Extraktion erreicht eine Konzentration bis zu 50%. Dieser Wert ist bei allen Versuchen zu sehen. Bei der 2. Extraktion lagen alle Konzentrationen bei rund 70%.

Die Veränderung des Fest-Flüssig-Verhältnisses zeigt keine deutliche Verbesserung, besonders bei dem Verhältnis von 1:20. Bei der Extraktion mit hohen Flüssiganteilen verbleibt anteilmäßig weniger Wasser im Rückstand und es kann mehr Extrakt gewonnen werden, allerdings mit niedrigerem Trockensubstanzgehalt. Aufgrund der größeren Volumina an Flüssigkeit erhöht sich aber die Zeit für die Trennung von Rückstand und Extrakt. Wird dahingegen bei einem niedrigeren Fest-Flüssig-Verhältnis extrahiert, bleibt ein relativ großer Anteil des Lösungsmittels im Rückstand gebunden [RUIZ JR 1976].

Optimierung des pH-Werts

Die Effizienz einer Proteinextraktion wird vom pH-Wert des meist wässrigen Extraktionsmittels beeinflusst. Bei den Rapsproteinfractionen handelt es sich um einen breiten pH-Bereich. Z. B. zeigen die Albumine (Napin) unabhängig vom pH-Wert eine gute Löslichkeit in Wasser. Diese Proteinfraction kann zwischen pH 3 und 11 ca. 94% ihrer Löslichkeit erreichen. Andererseits ist die Löslichkeit des Cruciferins (wie anderer Globulinfraktionen) in neutralem Salz zu erreichen, besonders bei einer höheren Konzentration derselben [KROLL 2007]. Für eine mögliche Proteingehalterhöhung wurde versucht, die Löslichkeit des Proteins bei beliebigen Extraktionsbedingungen zu verbessern. Dazu wurden die Einstellung des pH-Werts und die Einsetzung ionhaltiger Lösungsmittel bei der Extraktion variiert.

Bei einer Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens des PPM-Schrots wurde die maximale Löslichkeit der enthaltenen Proteine herausgefunden. Die Abbildung zeigt die Proteinlöslichkeitskurve des RES-PPM. Es ist eine maximale Löslichkeit bei pH 5 und bei pH 9 zu sehen. Außerdem liegt die minimale Löslichkeit bei einem pH-Wert von 4. Diese minimale Löslichkeit wird als der isoelektrische Punkt (I.P.) bezeichnet [SCHWENKE1990, BELITZ 2003].



Aus der Proteinlöslichkeitskurve wurden die beiden oben genannten pH-Werte untersucht. Die Versuche wurden im Pilotmaßstab mit einem Ansatz von 3 Kg RES pro Extraktion durchgeführt. Die Proteinlösung wurde extrahiert, dekantiert und aufkonzentriert bzw. gewaschen und. Bei den Extraktionen wurde der Parameter sowie die Elektrolitenkonzentration (Leitfähigkeit: κ) beachtet. Im Gegenteil zu den normalen Proteinextraktionsbedingungen wurde für den Waschprozess eine Leitfähigkeit von bis zu <1 ms/cm erreicht. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt. Die Extraktion mit Salzen und die Einstellung bei pH 5 führen zu einer Zunahme der Proteinkonzentration bis zu 73%. Dagegen zeigt die Einstellung bei pH 5 ohne Zugabe von Salzen keine große Wirkung auf die Proteinkonzentration (Proteingehalt 56%). Andererseits blieb die Extrahierbarkeit des enthaltenen Proteins bei allen Versuchen konstant. Für die erste Extraktion betrug die Proteinextrahierbarkeit bis zu 26% des im Ausgangsmaterial enthaltenen Proteins.

	V-1		V-2		V-3		V-4	
	Protein (%)	Protein-extrahierb. (%)	Protein (%)	Protein-extrahierb. (%)	Protein (%)	Protein-extrahierb. (%)	Protein (%)	Protein-extrahierb. (%)
1E	52,01	25,7	73,15	23,51*	70,64	23,70*	56,25	24,20*
2E	72,36	8,59*	61,44	10,54*	56,36	7,74*	55,17	13,93*

*) Beim Waschprozess betrug die Leitfähigkeit <1 ms/cm

5.2 Herstellung gestrichener Muster an der VESTRA-Versuchsstrechanlage

Durchführung

Die Herstellung der Streichfarben erfolgte nach den Rezepturen, die nach Laboruntersuchungen hinsichtlich der Rupffestigkeit der gestrichenen Kartonmuster und Laufeigenschaften der Streichfarben als optimal eingestuft wurden. Allerdings waren während der Farbenherstellung bestimmte Anpassungen der Rezepturen auf die Versuchsbedingungen der Streichanlage erforderlich. So erwies sich die Viskosität der Streichfarben nach der Zugabe des Verdickungsmittels als zu hoch und wurde durch Verdünnung mit Wasser und Verminderung der Verdickungsmittelmenge herabgesetzt, wobei auch der Feststoffgehalt verringert wurde. Neben Referenzstreichfarben wurden Streichfarben, die als Bindersystem Kombinationen aus Stärke, Soja- und Rapsproteinen enthalten, auf den Karton aufgetragen. Als Referenzfarben fungierte einerseits die Streichfarbe auf Basis des synthetischen Bindemittels (P1), andererseits die Streichfarbe, die nur Sojaprotein als Bindemittel enthält (P4). Bei der Herstellung der rapsproteinhaltigen Streichfarben kamen zwei Proteinsorten zum Einsatz: PPM_2E und PPM_Isolat. Die Deckstreichfarbe wurde nach einer Standardrezeptur hergestellt. Als Streichrohrkarton wurde ein mehrlagiger Faltschachtelkarton eingesetzt. Verstrichen wurde die gedeckte Seite. Die Bedingungen zur Durchführung der Pilotversuche sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst. Die gedeckte Vorderseite des Streichrohrkartons wurde mit den verschiedenen Streichfarben behandelt.

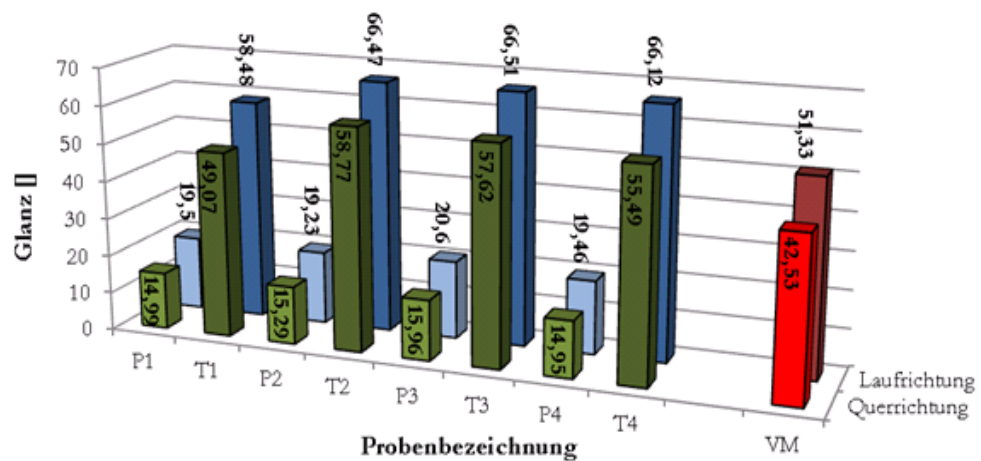
	Vorstrichfarbe				Deckstreichfarbe			
	P1	P2	P3	P4	T1	T2	T3	T4
Auftragswerk:	Walzenauftrag - Combi-Blade							
Dosierelement:	Varibar				Bent Blade			
Betriebsgeschwindigkeit [m/min]:	350	350	350	450	300	300	300	300

Das Laufverhalten der Streichfarben war unauffällig. Auch bei der rein visuellen Bewertung der gestrichenen Kartonmuster wurden keine Eigentümlichkeiten festgestellt. Die gestrichenen Kartonmuster wurden zur Ermittlung der optischen Eigenschaften und Beurteilung der Bedruckbarkeit entsprechenden Prüfungen unterzogen.

Optische Eigenschaften

Die in der ersten Versuchsreihe nachgewiesene Beeinträchtigung optischer Eigenschaften der gestrichenen Kartonoberfläche durch Rapsproteine war auch bei den im Pilotversuch hergestellten Mustern festzustellen. Durch das Aufbringen des Deckstrichs konnte eine deutliche Verbesserung der Weiße und des Farborts erzielt werden, was wiederum Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe bestätigt.

Im Allgemeinen ergaben die Glanz-, Weißgrad- und Farbortmessungen an zweifach gestrichenen Kartonmustern keine negative Beeinflussung optischer Eigenschaften durch Einsatz der Rapsproteine in Streichfarben für den Vorstrich. Im Vergleich zu dem industriell gestrichenen Karton wurden sogar bessere Werte ermittelt. Ergebnisse der Glanzmessung stellt die folgende Abbildung dar. Aufgrund der Längsorientierung der Faser ergibt sich ein höherer Glanz in die Längsrichtung des Kartons. Die Glanzwerte der Vorstriche liegen sehr nahe beieinander bei einem Zahlenwert von etwa 20. Durch das Aufbringen des kaolinhaltigen Deckstichs wurde der Glanz der Kartonoberfläche deutlich erhöht.

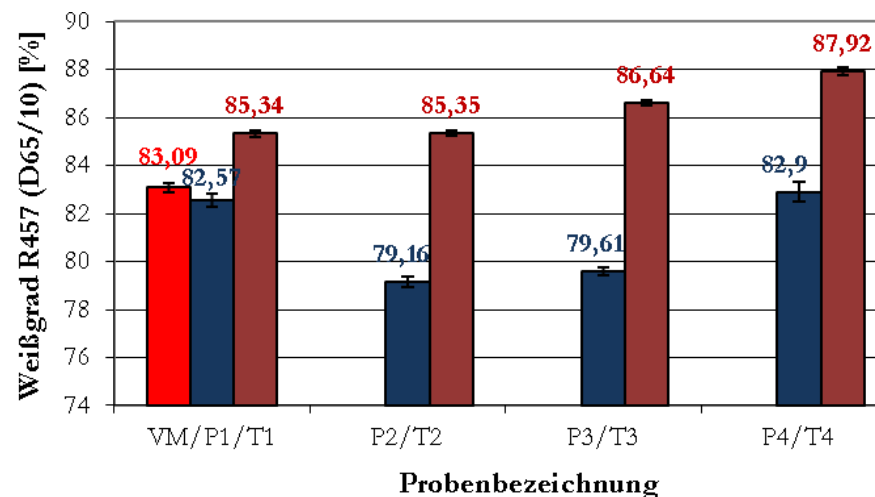


Glanz der Kartonmuster (Messgeometrie: 85 °)

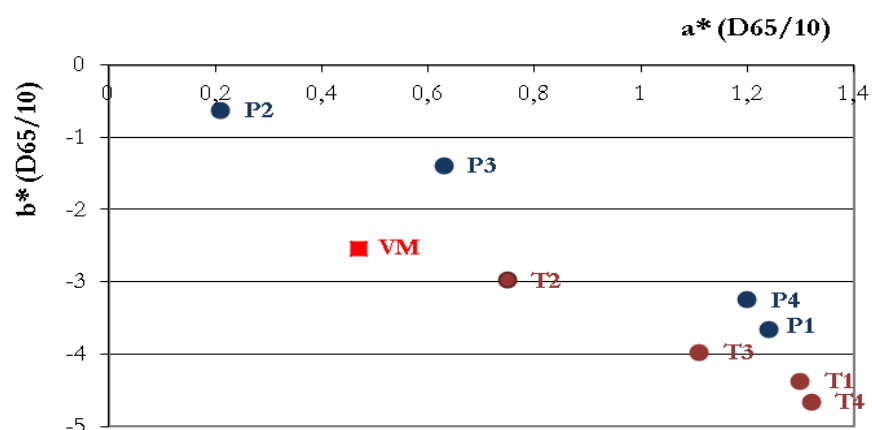
Dabei besitzen die Muster mit Strichen auf Proteinbasis einen Glanz von ca. 66, während die Probe auf Basis vom synthetischen Bindemittel etwa 12 % unter diesem Wert liegt. Auf diese Weise wurde nachgewiesen, dass durch Proteineinsatz in Streichfarben für den Vorstrich der Glanz von zweifach gestrichenen Kartons nicht beeinträchtigt bzw. sogar erhöht wird. Im Vergleich zu den im Pilotversuch hergestellten Proben T1, T2, T3 und T4 erwies der industriell gestrichene Karton einen geringeren Glanz.

Weißgrad

Die folgende Abbildung zeigt die bei der Weißgradmessung ermittelten Werte. Bei den Vorstrichen ist eine Weißgradminderung durch Rapsproteine zu erkennen (P2, P3). Die Weiße des Musters mit dem Sojaprotein (P4) ist höher und liegt nahe den Messwerten der Standardprobe P1 und Vergleichsprobe VM. Die zweifach gestrichenen Muster wiesen höhere Messwerte auf, wobei hier Beeinträchtigung des Weißgrades durch Rapsproteine weniger ausgeprägt war.

**Farbort**

Alle Kartonmuster wiesen positive Zahlenwerte für den a^* -Wert auf, zeigten also eine leichte Rotfärbung. Der Einsatz vom optischen Aufheller bewirkte eine Verschiebung der b^* -Werte in Richtung blau. Der Farbabstand zwischen dem Vergleichskarton und den im Pilotversuch hergestellten Mustern bewegte sich je nach Streichfarbenrezeptur in einem Bereich von etwa 1-2,5. Somit besteht ein wahrnehmbarer Farbunterschied zwischen den untersuchten Proben, was auch die nachstehende Abbildung verdeutlicht.



Die Kartonmuster T1, T2, T3 und T4 zeigten im Vergleich zu den anderen Proben die höchsten Messwerte für die Helligkeit. Während die rapsproteinhaltigen Vorstriche (P2, P3) eine etwas geringere Helligkeit aufweisen, wurde keine Beeinträchtigung dieser Eigenschaft bei doppelt gestrichenen Kartons festgestellt.

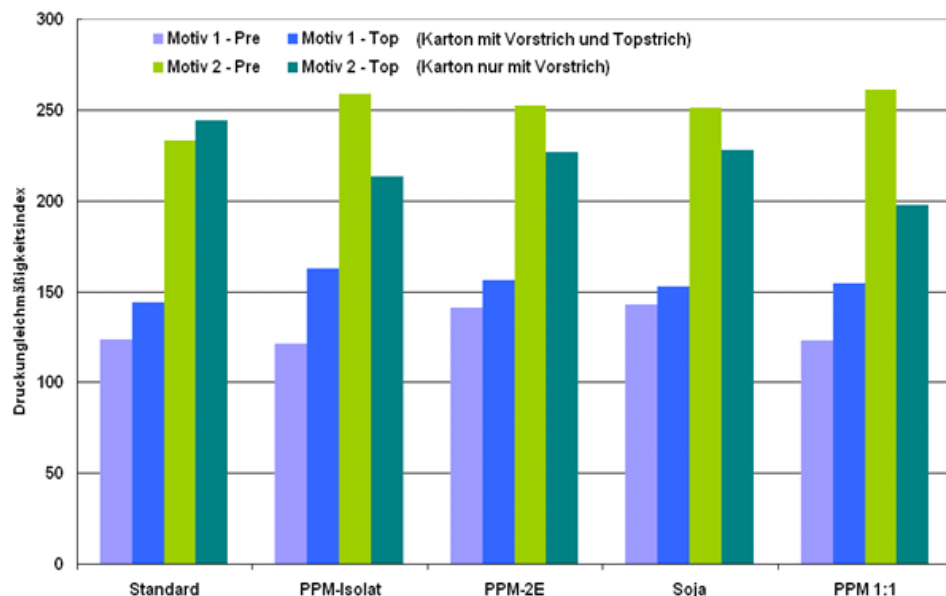
5.3 Bedruckbarkeitseigenschaften

Druckversuche Mit ausgewählten Kartonrollen aus den Technikumsversuchen wurden Druckversuche zur Herstellung von Demonstratoren durchgeführt. Die Druckversuche wurde bei einem Projektpartner (Kroha GmbH, Miesbach) auf einer Sechsfarben-Offset-Druckmaschine des Typs KBA Rapida 106 der Fa. König & Bauer AG, Radebeul, durchgeführt. Es wurde ein Druckmotiv mit den vier Grundfarben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb gedruckt mit anschließender Dispersions-Lackierung. Die Druckgeschwindigkeit betrug dabei 4500 Bogen/h.

Die bedruckten Muster werden visuell und messtechnisch bewertet und einander vergleichend gegenübergestellt.

Die Versuchsmuster mit den rapsproteinhaltigen Vorstrichen waren allesamt einwandfrei bedruckbar und es kam zu keinen Druckproblemen. Nur bei den Mustern der zweiten VESTRA-Versuchsreihe war eine Welligkeit der Kartonbogen festzustellen. Auf Grund dieser Welligkeit war ein erhöhtes Mottling am Bogenende in Maschinenrichtung zu erkennen.

In der folgenden Abbildung ist der Druckgleichmäßigkeitsindex der eingesetzten Papierevergleichend aufgetragen.



Alle verdruckten Papiere waren von vergleichbaren Qualitäten. Die eingesetzten Streichfarben entsprechen somit den bewährten Industriestandard.

6 Anwendungsoptionen

Um aus den bedruckten, flachliegenden Kartonbogen eine Verpackung (in der Regel Faltschachteln) herzustellen, müssen die bedruckten Bogen weiterverarbeitet werden. Bei der Faltschachtelherstellung werden die Bogen gestanzt/gerillt, anschließend an der Klebmaschine entlang der Klebelaschen

geklebt und am Ende in der Abpackmaschine aufgerichtet, mit Packgut aufgefüllt und verschlossen. Um die Eignung von rapsproteinhaltigen Kartonstrichen daraufhin zu untersuchen, wurden mit den bedruckten Bogen diese in der Weiterverarbeitung üblichen Arbeitsschritte im Labor nachgestellt.

Verklebungsversuche

Die Bestimmung der Verklebbarkeit der gestrichenen Kartonmuster wurde mit Hilfe eines Schälwiderstandsmessgerätes durchgeführt. Der Klebstoffauftrag erfolgte mittels einer Drahrakel (20µm Nassauftrag) auf Proben der gestrichenen Kartonmuster (gestrichene Seite. Als Referenzfügeteil diente ein synthetisches Papier („Pretext“ der Fa. Feldmühle AG, Lahnstein, aus PTS-Mustersammlung). Als Klebstoff wurde ein Dispersionsklebstoff aus der PTS-Mustersammlung verwendet.

Die mit dem Referenzfügeteil verklebten Papiermuster wurden 24 Stunden im Normklima (23 °C / 50 % rel. Feuchte) gelagert. Anschließend wurde die Klebung gespalten und das Trennflächenaussehen der Proben begutachtet.

Bei allen Kartonmustern war nach dem Aufschälen der Klebung ein Faserriss im Karton festzustellen. Die rapsproteinhaltigen Striche sind somit verklebbar.

Rill- und Stanzversuche

Zur Untersuchung der Rill- und Stanzbarkeit wurden aus den gestrichenen und bedruckten Kartonmustern auf einem Heidelberger Tiegel Faltschachtelzuschnitte hergestellt. Die verwendete Stanzform war nach einem ECMA-Code gefertigt, Die optimalen Rillbedingungen, die anhand der Kartondicke festgelegt werden, wurden anhand der Marbach-Rilltabelle gewählt:

Anschließend wurden die Faltschachtelzuschnitte analog zur Verarbeitung in einer Faltschachtelklebemaschine an den Längsrillungen gefaltet und an der Klebelasche mit einem Dispersionsklebstoff verschlossen. Dadurch wurden flachliegende Faltschachteln hergestellt.

Nur bei den Varianten PPM-Isolat ohne Topstrich und PPM-2E ohne Topstrich war ein leichtes Strichbrechen an den Faltkanten festzustellen. Bei allen anderen Varianten war eine einwandfreie Rillbarkeit gegeben. An den Stanzkanten waren keine Auffälligkeiten - wie Ausfransungen oder Strichabplatzen - festzustellen.

Rezyklierbarkeit

Die Prüfung erfolgte nach PTS-Methode PTS-RH: 021/97 ‚Kennzeichnung der Rezyklierbarkeit von Packmitteln aus Papier, Karton und Pappe sowie von grafischen Druckerzeugnissen‘. Unter Rezyklierbarkeit im Sinne dieser Prüfmethode ist die Eigenschaft eines gebrauchten oder gebrauchsfähigen Produktes aus Papier, Karton oder Pappe zu verstehen, in einer den anerkannten Regeln der Technik entsprechenden Altpapieraufbereitungsanlage so aufbereitbar zu sein, dass der erzeugte Altpapierstoff die störungsfreie Herstellung eines qualitativ akzeptablen, altpapierhaltigen Neupapiers erlaubt.

Die Kriterien, die zur Bewertung der Rezyklierbarkeit herangezogen werden, sind:

- stippenfreie Zerfaserbarkeit,
 - störungsfreie Blattbildung (Fehlen klebender Verunreinigungen und optischer Inhomogenitäten (Schmutzpunkte)).
-

**Einstufung des
Materials**

Das vorliegende Produkt wird der in der PTS-Methode PTS-RH 021/97 definierten Produktkategorie II zugeordnet. Diese umfasst Altpapiere, die vorwiegend für die Herstellung von Verpackungspapieren eingesetzt werden. Im Altpapieraufbereitungsprozess für Verpackungspapiere findet kein Deinking statt. Deshalb sah die Prüfmethode für diese Altpapiere keinen Deinkingversuch vor.

Fazit

Alle Kartonmuster wurden nach den angewandten Kriterien zur Bewertung der Rezyklierbarkeit als „rezyklierbar“ eingestuft.

7 Schlussfolgerungen

Resümee

Im Verlauf des Vorhabens wurden verschiedene Rapsproteinmuster hergestellt. Durch eine selektive Auswahl, bezogen auf verschiedene Kriterien, wurden für die Hochskalierung drei speziell unterschiedliche Proteinmuster hergestellt.

Die unterschiedliche Proteinstruktur beeinflusst die granulometrischen, thermischen und technofunktionellen Eigenschaften der Proteine. Eine Partikelgröße kleiner als 10 und 6 μm wurde von mehreren Proteinmustern erreicht. Die Hochskalierung zeigte, dass die Partikelgröße reproduzierbar ist. Chemische und enzymatische Modifizierungen können eine Agglomeration des Proteins verhindern. Die thermischen Messungen zeigten außerdem eine Erhöhung der Protein-Thermoresistenz aufgrund einer mit der Modifizierung zugegebenen Carbonyl-Gruppe.

Die technofunktionellen Eigenschaften ergaben unterschiedliche Ergebnisse. Das Isolat z. B. zeigte eine niedrige Löslichkeit und eine niedrige Schaumbildung. Dagegen zeigte es eine gute Gel- und Filmbildung. Das Konzentrat deutet auf eine hohe Löslichkeit und eine sehr gute Schaumbildungskapazität und -stabilität hin. Außerdem zeigt es eine gute Gelbildung, dagegen keine Fähigkeit durch Erhitzung Film zu bilden. Die Fähigkeit Gel zu bilden, zeigen diese beiden Muster nicht. Dagegen ist die Filmbildung durch Erhitzung mit den beiden Mustern realisierbar. Das succinylierte Protein hat eine sehr niedrige Löslichkeit, im Gegenteil sind Schaumbildungskapazität und -stabilität sehr hoch. Eine Gel- und Filmbildung mit diesen Mustern ist erreichbar. Ein besonderer Fall ist das hydrolysierte Protein. Obwohl es eine niedrige Löslichkeit hat, führen die Muster zu einer hohen Schaumbildungskapazität und -stabilität. Auch die Fähigkeit Gel und Film zu bilden erreicht dieses Muster. Das besondere bei dem Muster ist das Adhäsionsverhalten nach der Erhitzung auf 90°C.

Eine Optimierung der Proteinextraktionsverfahren ergab keine signifikante Verbesserung. Sowohl durch die Einsetzung von Salzen und die Regulierung von pH-Werten kann die Proteinkonzentration erhöht werden. Diese Verbesserung machte jedoch aufwendige Dialyse-Schritte bei der Bearbeitung der Proteinextraktion nötig. Bezogen auf die Optimierung der Proteinherstellung wäre es wichtig, noch tiefere Untersuchungen zur Extrahierbarkeit der Rapsproteine durchzuführen. Varianten, wie enzymatischer Proteinaufschluss, Einsatz von anderen Lösungsmitteln bei der Proteinextraktion und eine Extraktion bei extremen Temperaturen, wurden im Rahmen dieses Projekts nicht untersucht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse ein großes Potential der Rapsproteine im technischen Bereich zeigen. Auf dem Gebiet der Substitution von synthetischen Co-Bindemitteln in Streichfarben konnte an hand von Demonstratoren gezeigt werden, dass Rapsproteine technisch auch bei hohen Drucktechnischen Anforderungen einsetzbar sind. Die erhaltenen Qualitäten der Bedruckten Kartone ist mit der Qualität von herkömmlich ausgestatteten Kartone durchaus Vergleichbar. Eine Verbreitung des Einsatzgebiets ist möglich, insbesondere in der Klebstoff- und Kunststoffindustrie.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dipl.-Ing. (FH) Dirk Fiedler
Tel. (03529) 551-669
dirk.fiedler@ptspaper.de

Dipl.-Ing. (FH) Ralf Gericke
Tel. 089/12146-406
ralf.gericke@ptspaper.de

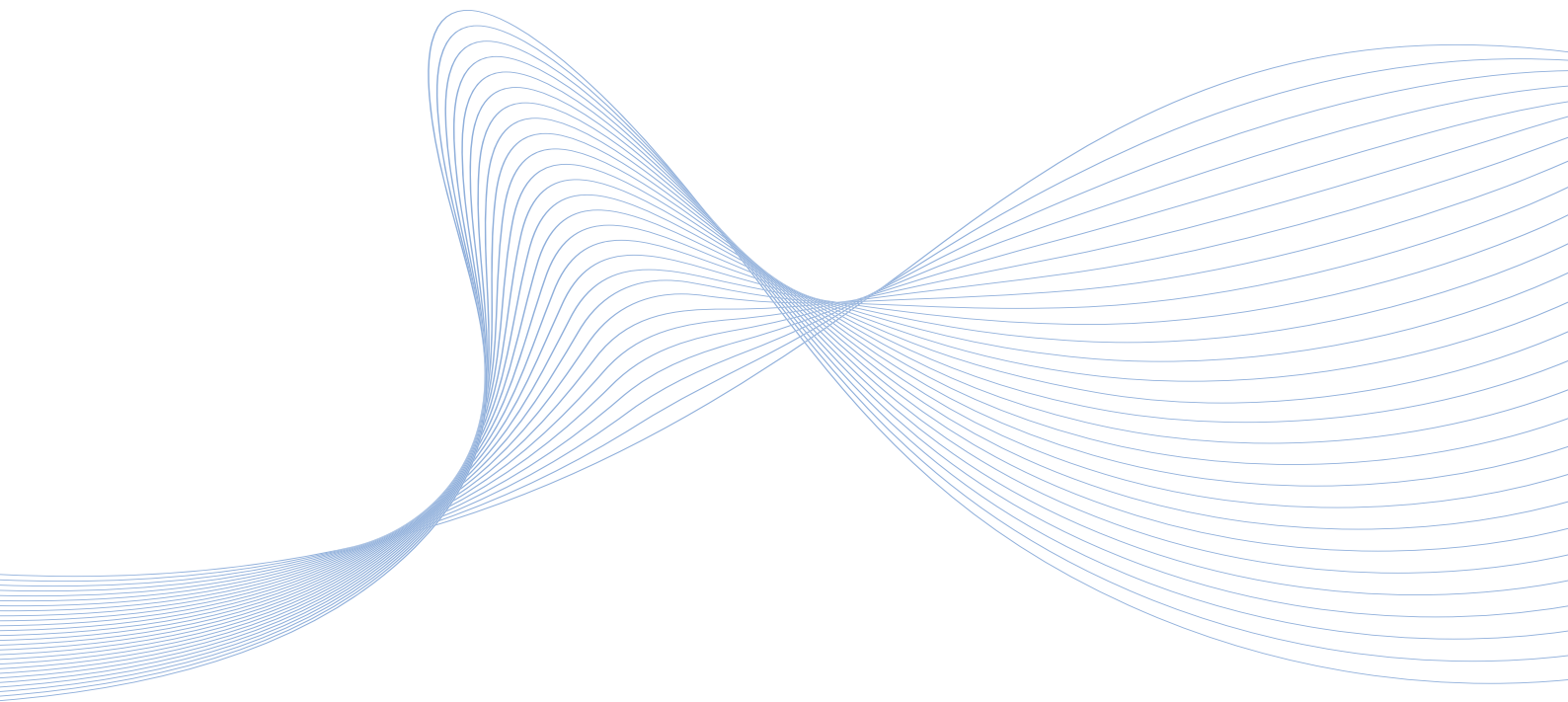
Papiertechnische Stiftung PTS
Institut für Zellstoff und Papier IZP
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau
Tel. (03529) 551-620
Fax (03529) 551-899
e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Papiertechnisches Institut PTI
Heißstraße 134
80797 München
Tel. (089) 1 21 46-0
Fax (089) 1 21 46-36
e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Literaturverzeichnis

- 1 NACHTERGALE W., MEEREN J.
New starch derivatives for the coating industry,
Starch/ Stärke 39 135 (1987)
- 2 JÄRNSTRÖM L. et al
Modified starches in coating colors,
Nordic Pulp Paper Res. J. 10 183 (1995)
- 3 HEMMES J.-L., N.O. BERGH, GLITTENBERG D.
Maßgeschneiderte Spezialstärken zur Optimierung unterschiedlicher Streichverfahren und
Papierqualitäten
Wochenblatt für Papierfabrikation 7 259-264 (1994)
- 4 MÖLLER K., GLITTENBERG D.
Novel starch containing polymer dispersions as coating binders,
Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, p.85 (1990)
- 5 CARR M. E.
Preparation and application of starch graft poly(vinyl) copolymers as paper coating adhesive
Starch/ Stärke 44 219 (1992)
- 6 HUSBAND J. C. et al
Cationic pigment-containing paper coating composition,
US Pat. 5,384,013 (24. Januar 1995)
- 7 FERNANDEZ J. et al
Process for rapidly immobilizing paper coating compositions,
US Pat. 5,093,159 (3.März 1992)
- 8 GLITTENBERG D., BECKER A., TIPPET R.J.
Eine neue Generation kaltlöslicher Biopolymere erlaubt die weitere Anhebung des
Streichfarbenfestoffs und eine Optimierung der Gesamtbinder
Wochenblatt für Papierfabrikation 10 536-541 (2008)
- 9 AHTIKARI J.
Material Retention: A novel approach to performance of pigment coating colors
PITA Coating Conference, Robinson College Cambridge, 26 - 28th March (2007)
- 10 Rajala P., Berg C. G., Häkkänen H.
Effect of air drying on binder distribution in paper coatings.
4th EUROPEAN COATING SYMPOSIUM, 223–228 (2001)
- 11 STRÄNGER H.
Produktionsstörungen beim Streichen von Papier und Karton
Wochenblatt für Papierfabrikation 17 669-673 (1978)
- 12 ASCHAN P.J.
Pigment coating of board and binder migration
Paperi ja Puu No 11, 910-922 (1974)
- 13 Rajala P., Häkkänen H., Berg C. G., Solin R.
The Effect of Intense Air Drying on Material Distribution and Quality in Coated Papers.
Drying Technology, Jg. 21, H. 10, S. 1941–1956 (2003)

- 14 Laudone G. M., Matthews G. P., Gane P. A. C.
Observation of Shrinkage during Evaporative Drying of Water-Based Paper Coatings. In: Ind. Eng. Chem. Res., Jg. 43, H. 3, S. 712–719. (2004)
- 15 GÜZELARSLAN M., FIEDLER D.
Optimierung von gestrichenen Verpackungspapieren für den Flexodruck
AiF 14761 www.ptspaper.de (2008)
- 16 N.N.
Pro-Cote® Brand Soy Polymers for the coated paper industry
Protein Technologie International (1994)
- 17 SCHNEIDER C., GRUBER E., BORCHERDING A.,
Modifizierte Lupinnen-Proteine als mögliche Binder für Streichfarben
Das Papier 9 550-555 (1999)
- 18 PLACZEK L.,
Chemische Produkte für die Papierfabrikation,
Heusenstamm: P. Keppeler Verlag KG, 2. Aufl. 1967, 277 S.
- 19 HENTSCHEL H.,
Chemische Technologie der Zellstoff- und Papierherstellung,
Berlin: VEB Verlag Technik Berlin, 1959, S.516
- 20 KRAUSE J.P., Kroll J., RAWEL H.M.,
Rapsprotein in der Humanernährung,
UFOP, 2007, Heft 32
- 21 SCHWENKE K.D.,
Technischer Raps: Teilvorhaben 2: Untersuchungen zum technischen Einsatzpotential pflanzlicher Proteine aus entfettetem Raps als Grundstoff für technische Nutzungen
Vorlauforschung, Institut für Angewandte Proteinchemie e.V., 1998
- 22 MAENZ D.,
Canola protein concentrate for use as a high-valued animal feed ingredient,
Proc. World Rapeseed, 2007, 274
- 23 SCHWEIZER M., SEGALL K., MEDINA S., WILLARDSSEN R., TERGESEN J.,
Rapeseed/canola protein isolates for use in the food industry,
Proc. World Rapeseed, 2007, 160
- 24 ZAYAS I.F.,
Functionality of proteins in food,
Springer, Berlin, 1997
- 25 MOHAMED SALLEH M.R., MARUYAMA N., ADACHI M., HOTANI N., SAKA S., KATO N., OHKAWA Y.,
Comparison of protein chemical and physicochemical properties of rapeseed cruciferin with those of soybean glycinin,
Journal Agricultural Food Chemistry 50, 2002, 7380-7385



www.ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung

Heßstraße 134 · 80797 München · Telefon +49 (0)89-12146-0 · Telefax +49 (0)89-12146-36

Pirnaer Straße 37 · 01809 Heidenau · Telefon +49 (0)3529-551-60 · Telefax +49 (0)3529-551-899